

BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS

ZINFER R. ISMAGILOV

SELECTED PAPERS

VOLUME 2

**NOVOSIBIRSK
2010**

Ismagilov Z.R.

A book of selected papers: volume 2. – Novosibirsk: BIC SB RAS, 2010.

This three-volume book comprises selected papers written by Professor Z.R. Ismagilov and his colleagues at the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS and published over the last 35 years. Various papers included in the book are grouped thematically and presented in 10 chapters:

1. Mechanistic studies of complete oxidation reactions. Scientific basis for catalytic combustion of fuels.
2. Development of advanced catalysts and technologies for environmental protection.
3. Mechanistic studies of heterogeneous-homogeneous oxidation reactions over solid catalysts.
4. Development of scientific basis for the production of monolith supports and catalysts. Establishment of the first national production facility.
5. Catalytic methods for conversion of sulfur compounds: direct oxidation of hydrogen sulfide, raw oil hydrofining, catalytic synthesis of thiophene. Creation of a industrial plant for direct oxidation of hydrogen sulfide.
6. Preparation of nanostructured zeolite catalysts. Copper-containing linear structures and molybdenum-containing catalysts for methane dehydroaromatization.
7. Catalytic synthesis of carbon nanofibers (CNF). Their structure, properties and application for fuel cells.
8. Design and testing of catalytic microreactors.
9. Synthesis and study of supports and catalysts. Oxygen-permeable perovskite membranes.
10. Nanostructured titanium dioxide for medicine and biology.

CONTENT OF VOLUME 2

CHAPTER 3

Mechanistic studies of heterogeneous-homogeneous oxidation reactions over solid catalysts

1. Photolysis of alkylperoxy radicals frozen out from the gas phase
2. Кинетические закономерности образования алкильных и алкилперекисных радикалов при взаимодействии аминов с катализаторами полного окисления
3. Исследование радикалов, десорбирующихся с поверхности катализаторов глубокого окисления в реакциях взаимодействия спиртов с кислородом
4. Гетерогенно-гомогенные радикальные реакции в процессах глубокого каталитического окисления
5. Study of elementary reactions of free radicals formed on oxide and platinum containing catalysts
6. Heterogeneous-Homogeneous Reactions Involving Free Radicals in Processes of Total Catalytic Oxidation

CHAPTER 4

Development of scientific basis for the production of monolith supports and catalysts. Establishment of the first national production facility

1. Разработка, создание производства и перспективы использования блочных катализаторов для защиты окружающей среды в России
2. Monolithic catalyst design, engineering and prospects of application for environmental protection in Russia Monolith catalyst for high-temperature combustion of gaseous hydrocarbon fuels
3. Приготовление и исследование блочных катализаторов со вторичным
4. термостабильным покрытием для очистки отходящих газов
5. от органических соединений
6. Метод получения нанесённых блочных катализаторов для селективного восстановления оксидов азота аммиаком
7. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений
8. The sulphur and water resistance of modified washcoated zeolite-exchanged monolith catalysts for SCR of NO_x with propane
9. The Cu-ZSM-5 Catalysts Washcoated on Monolith for Diesel Vehicle Emission Control

10. Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control
11. Characteristics of drying and active component distribution in alumina monoliths using $^1\text{H-NMR}$ imaging
12. Formation of textural and mechanical properties of extruded ceramic honeycomb monoliths: An $^1\text{H-NMR}$ imaging study

CHAPTER 5

Catalytic methods for conversion of sulfur compounds: direct oxidation of hydrogen sulfide, raw oil hydrofining, catalytic synthesis of thiophene. Creation of a industrial plant for direct oxidation of hydrogen sulfide

1. Studies of supported oxide catalysts in the direct selective oxidation of hydrogen sulfide
2. Direct selective catalytic oxidation of H_2S
3. Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода в элементную серу
4. Одностадийные каталитические методы очистки кислых газов от сероводорода
5. Каталитическая очистка геотермального пара от сероводорода
6. Development of Catalytic Technologies for purification of gases from Hydrogen Sulfide based on direct selective Catalytic Oxidation
7. Study of H_2S to elemental Sulfur H_2S decomposition activity of TS carbon derived from furan resin
8. Study of the reaction of high-temperature H_2S decomposition on metal oxides ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5)
9. Реактор с кипящим слоем катализатора для процесса прямого окисления сероводорода в элементарную серу. Создание опытно-промышленной установки на Бавлинской УСО
10. Improvement and Development of Purification Methods of Flue Gases of Vanukov Furnaces and Flash Smelters
11. Catalytic synthesis of thiophene from dialkyl disulfides and n-butane
12. Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts

CHAPTER 6

Preparation of nanostructured zeolite catalysts. Copper-containing linear structures and molybdenum-containing catalysts for methane dehydroaromatization.

1. Tellurium NaX Zeolites. I. Deuterium Tracer Studies of Cyclohexane Dehydrogenation to Benzene Tellurium NaX Zeolites. II. Nature of Active Sites
2. Стабильность блочных катализаторов Cu-ZSM-5 для процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами. I. Синтез и исследование массивных Cu-ZSM-5
3. Стабильность блочных катализаторов Cu-ZSM-5 для процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами. II. Синтез и исследование массивных катализаторов Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃)
4. Обнаружение методом ЭПР анион-радикалов O⁻ в Cu-ZSM-5 – цеолитах после термообработки
5. Исследование линейных оксидных структур меди в каналах цеолита ZSM-5 методом ЭСДО
6. Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Aromatization. Study of the Mo Precursor Species in Impregnation Solution of Ammonium Heptamolybdate Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts
7. Стабилизация Co²⁺ и Cu²⁺ внекаркасными ионами алюминия в каналах цеолита HZSM-5
8. Effect of thermal treatment on states of molybdenum in Mo/H-ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: ESR and UV-VIS study
9. Влияние химической природы исходной соли меди на Cu/Al и активность катализаторов CuZSM-5
10. Особенности электронного состояния меди и структура медьсодержащих фрагментов в катализаторах CuO-ZrO₂, синтезированных в расплаве нитрата аммония
11. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5
12. Carbonization and Regeneration of Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization
13. О состоянии активных центров и дезактивации катализаторов Mo-ZSM-5 дегидроароматизации метана
14. Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 Catalysts and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits

15. A DFT Molecular Cluster Study of Copper Interaction with Nitric Oxide Dimer in Cu-ZSM-5 Catalysts
16. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives
17. Peculiarities of dehydroaromatization of CH_4 - C_2H_6 and CH_4 over Mo/ZSM-5 catalysts

CHAPTER 3
Mechanistic studies of heterogeneous-
homogeneous oxidation reactions over
solid catalysts.

PHOTOLYSIS OF ALKYLPEROXY RADICALS FROZEN OUT FROM THE GAS
PHASE

S.N. Pak, V.K. Yermolayev and Z.R. Ismagilov
Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, USSR

Received October 18, 1985

Accepted January 8, 1986

Photolysis of alkylperoxy radicals with $\lambda \leq 250$ nm light has been studied and proposed for investigation of heterogeneous-homogeneous reactions by freezing out radicals from the gas phase and their ESR identification. Using amine decomposition reaction in the presence of O_2 as an example, we have shown that photodissociation of frozen peroxy radicals can be used to reduce the structure of initial alkyl radicals.

Для исследования гетерогенно-гомогенных реакций путем вымораживания из газовой фазы и регистрации радикалов методом ЭПР предложен и изучен фотолиз алкилперекисных радикалов светом с $\lambda \leq 250$ нм. На примере реакции разложения аминов в присутствии кислорода показано, что в результате фотодиссоциации вымороженного перекисного радикала можно восстановить структуру исходного алкильного радикала.

The method of freezing out radicals from the gas phase on a surface cooled with liquid nitrogen in the ESR spectrometer cavity [1] has opened up new possibilities to study gas phase oxidation of organic substances and heterogeneous-homogeneous reactions. In our opinion a great disadvantage of this method is that the ESR spectra of alkylperoxy radicals that present a sin-

gle asymmetric line with similar parameters for various initial radicals (R^{\cdot}) are not sufficiently informative. At the same time the study of peroxy radicals in substances subjected to ionizing irradiation has shown that a maximum of RO_2^{\cdot} absorption is approximately at 240 nm, and photolysis of RO_2^{\cdot} by light with such wavelength causes photodissociation:

$RO_2^{\cdot} \xrightarrow{h\nu \sim 5 \text{ eV}} R^{\cdot} + O_2$ [2]. Thus, there exists a principal possibility to reduce the structure of the initial radical R^{\cdot} . We have examined the possibility to apply this idea to alkylperoxy radicals frozen out from the gas phase.

The detailed experimental procedure will be described elsewhere. Now we note that the system used for preparing and freezing out radicals was similar to that in [1]. The unit of radical freezing was in a photochemical cavity of an ESR-V spectrometer made at the Institute of Chemical Physics (Moscow, USSR). A high pressure mercury lamp with $\lambda \leq 250$ nm light was used for photolysis. As found in special experiments, more than 90% of the frozen radicals were at the site of the light flux focusing. The light flux intensity calculated for $\lambda = 240$ nm was about 7.3×10^{15} photons/s.

Alkyl radicals (n-butyl, tert-butyl and cyclohexyl) and the corresponding peroxy radicals were obtained [3] by thermal decomposition of chemically pure amines on quartz at 700 °C in the absence and presence of molecular oxygen in the gas phase ($P_{O_2} \sim 13.3$ Pa). As soon as the amount of radicals sufficient for spectra registration had been accumulated ($\sim 10^{-16}$), the admission of amines to the reactor was stopped, the reactor temperature was lowered down to 20 °C, the freezing unit was evacuated up to 2.7×10^{-3} Pa, and photolysis of RO_2^{\cdot} was started.

Spectra alterations during photolysis are displayed in Fig. 1. As follows from the comparison of spectra a, a'; b, b' and c, c', the photolysis leads to the reduction of the original structure of alkyl radicals, the spectra of which are similar to those of the corresponding n-butyl, tert-butyl and cyclohexyl radicals obtained by other methods such as ionizing irradiation [4]. Note that, like in Ref. [2], the integral intensity of the

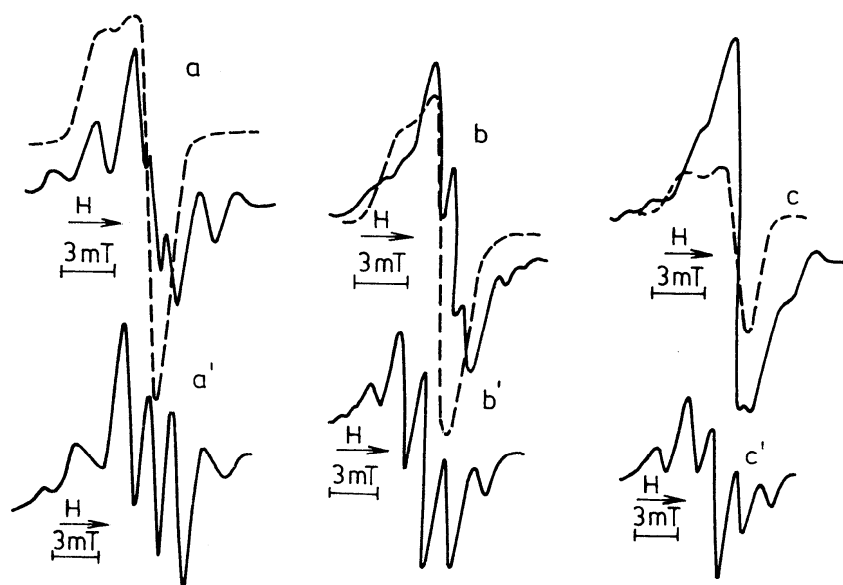


Fig. 1. Alteration of the shape of ESR spectra during photolysis of peroxy radicals: a, b, c (dotted line) - initial spectra of RO_2 and a, b, c (solid line) - spectra after irradiation; a', b', c' - spectra of R obtained by decomposition of amines without O_2 admission; a, a' - n-butyl; b, b' - tert-butyl; c, c' - cyclohexyl radical

ESR spectrum remained constant during the photolysis. Irradiation of frozen molecules of the initial amines and stable reaction products by light with $\lambda = 240$ nm did not cause the formation of alkyl radicals of interest.

First, we carried out photolysis of n-butylperoxy radicals frozen directly on a quartz finger of a Dewar. Even in the first minutes of irradiation, the shape of the spectrum changed due to the formation and accumulation of n-butyl radicals. It is seen in Fig. 2. that after 40 - 50 min the intensity of n-butyl radicals corresponded to about 50% conversion. Further irradiation for up to 4 - 5 h did not enhance the intensity and the shape of

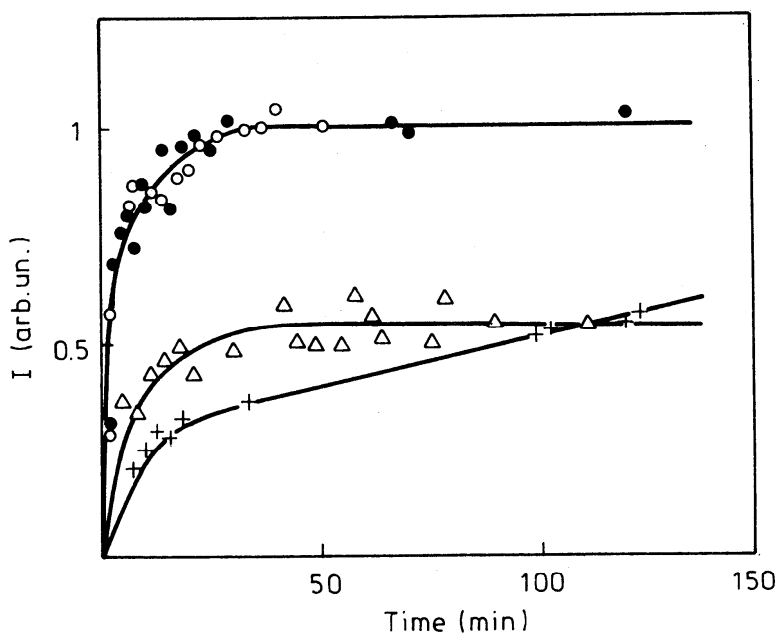


Fig. 2. Generation of alkyl radicals during photolysis of RO_2^\bullet
 (Δ) n-butyl radical at freezing out on quartz;
 (\bullet) n-butyl radical; (\circ) tert-butyl radical
 and ($+$) cyclohexyl radical on freezing out by CO_2

the spectrum was approaching that of the reference spectrum of the n-butyl radical. The observed phenomenon of limited conversion during the photolysis of RO_2^\bullet radicals on quartz may be associated with an effective dissipation of vibrational energy of excited radicals caused by their interaction with the phonone spectrum of the support [5].

In another experimental series, preliminarily frozen CO_2 was used as a solid matrix. Data on accumulation of alkyl radicals during the photolysis of n-butylperoxy, tert-butylperoxy and cyclohexylperoxy radicals can be seen in Fig. 2. The curves have been constructed from the intensities of the border spectra components, which are less distorted by superposition of a singlet from RO_2^\bullet . Intensities of the corresponding components

of the spectra (Fig. 1, a', b' and c') registered under identical conditions were taken for unity. As is seen in Fig. 1, when passing to experiments with CO₂ solid matrix, both the rate of the process and the conversion of RO₂• have a tendency to increase. Note that the rate and the yield of tert-butyl radicals at photolysis of the corresponding peroxy radicals are almost identical with those for n-butyl radicals (see above discussion). At the same time, photolysis of cyclohexylperoxy radicals fixed on the same CO₂ matrix is far slower than for the above mentioned peroxy radicals, and the conversion remains rather low at exposures for 100 - 150 min. A relatively low rate of photolysis of cyclohexylperoxy radicals may be due either to a fast dissipation of the energy of excitation by the cyclohexyl ring or to the fact that part of RO₂• is frozen on nonirradiated sites of the freezing unit.

We should note also that, in contrast to experiments with n-butylperoxy and tert-butylperoxy radicals, in the case of cyclohexylperoxy radical photolysis on CO₂ matrix a growth of the integral intensity of the spectrum (see Fig. 1c) is observed, along with the increase in the quantity of cyclohexyl radicals. The data obtained provide evidence that there appear additional routes of the decay of cyclohexylperoxy radicals, possibly, through the formation of RO₂H like in Ref. [4].

Thus, from all of the above we may conclude that by appropriately selected experimental conditions it is possible to reduce the structure of the original radical, which is a precursor of the frozen peroxy radical, by means of photolysis. Further investigation should be directed toward determination of the dependence of conversion both on the chemical structure of alkylperoxy radicals and on the nature of the solid matrix of the freezing unit.

The authors thank T.A. Garibyan for help in studying the method of radical freezing.

REFERENCES

1. A.B. Nalbandyan, A.A. Mantashyan: Elementary Processes in Slow Gas Phase reactions. Armen.Akad.Nauk, Erevan 1975.
2. M.Ya. Melnikov, L.N. Baider, N.V. Fok: Khim.Vys.Energ., 11, 338 (1977)
3. K.G. Gazaryan, T.A. Garibyan, A.B. Nalbandyan: Dokl.Akad. Nauk SSSR, 236, 913 (1977)
4. S.Ya. Pshezhetskii, A.G. Kotov, V.K. Milinchuk, V.A. Roginskii, V.I. Tupikov: ESR of Free Radicals in Radiation Chemistry. Khimiya, Moscow 1972.
5. V.P. Zhdanov, K.I. Zamaraev: Catal.Rev.-Sci.Eng., 24, 373 (1982)

З.Р. ИСМАГИЛОВ, С.Н. ПАК, В.К. ЕРМОЛАЕВ,
академик К.И. ЗАМАРАЕВ

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛЬНЫХ И АЛКИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИНОВ С КАТАЛИЗАТОРАМИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

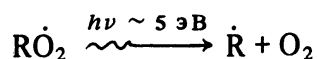
В последнее время возрос интерес к процессам каталитического сжигания различных органических веществ [1–2]. Для оптимизации этих процессов необходима подробная информация о механизмах каталитических реакций глубокого окисления. Согласно литературным данным для некоторых катализаторов окисления при высоких температурах характерен гетерогенно-гомогенный механизм реакций, т.е. наряду с гетерогенными процессами имеет место выход радикалов, образовавшихся на поверхности, в объем над катализатором и продолжение реакции в газовой фазе [3].

В данной работе исследованы закономерности образования радикалов и их выхода в объем при взаимодействии аминов различного строения с типичными катализаторами глубокого окисления в присутствии кислорода.

Выбор реакций каталитического превращения аминов обусловлен тем, что ранее в ходе этих реакций обнаружены радикалы R, которые десорбируются в присутствии кислорода в виде радикалов RO₂ [4]. С другой стороны, изучение этих реакций представляет практический интерес в связи с поиском путей снижения образования оксидов азота при сжигании топлив, содержащих примеси аминов [5].

Эксперименты проводились на проточной установке, подобной описанной в [6], при давлениях реакционной смеси 9–20 Па. Абсолютную концентрацию радикалов определяли сравнением интегральных интенсивностей сигналов ЭПР от радикалов и от эталона CuCl₂ × 2H₂O, отнесенных к одинаковой амплитуде сигналов от бокового эталона [7]. Точность определения абсолютных концентраций радикалов ±30%. Для уменьшения гибели радикалов на стенках реактора и отводящих трубок их внутреннюю поверхность обрабатывали последовательно концентрированной HF и водным раствором H₃BO₃ с последующей прокалкой при 873 К [8]. В установке была предусмотрена возможность контролируемого напуска O₂. Кислород вводили как для увеличения скорости десорбции радикалов с поверхностью в виде RO₂ [4], так и для тренировки катализаторов перед опытами.

Спектры ЭПР RO₂ представляют собой одиночные асимметричные линии, спектроскопические характеристики которых примерно одинаковы для различных исходных R [9]. Поскольку для понимания механизмов реакций, приводящих к образованию радикалов, важна информация о природе именно R, мы проводили фотолиз RO₂ светом лампы ДРШ-500 с λ ≤ 250 нм. В результате фотодиссоциации



образуются алкильные радикалы R [10]. В опытах использовали дибутиламин, циклогексиламин, *т*-бутиламин классификации хч. Непосредственно перед опытом они были подвергнуты двойной вакуумной перегонке при P = 13,3 Па.

Первоначально проведены опыты по разложению дибутиламина в слое кварца при 773–973 К как в смеси с кислородом, так и без кислорода. Аналогично данным [4] в присутствии кислорода зарегистрирован спектр радикалов RO₂, а в опытах без кислорода – спектр углеводородного радикала (или смеси углеводородных радикалов) R (рис. 1). Эффективная энергия активации образования

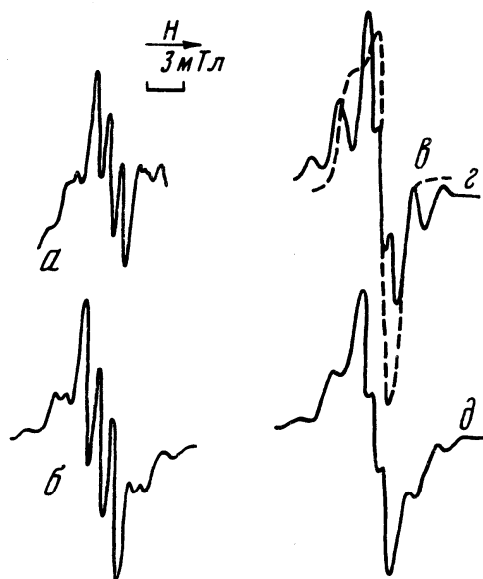


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при разложении дибутиламина: *а* – углеводородные радикалы, образующиеся на кварце; *б* – модельный спектр 60% $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ (ширины линий по 0,55 мТл) и 40% $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (ширины линий по 0,8 мТл); *в* – перекисный радикал, образующийся в реакции с алюмоплатиновым катализатором; *г* – углеводородные радикалы, образующиеся при фотолизе; *д* – модельный спектр 70% $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ (ширины линий по 0,7 мТл) и 30% $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (ширины линий по 0,8 мТл)

алкилперекисных радикалов, измеренная по начальным скоростям их накопления, составляет 124 кДж/моль, что близко к ранее полученной величине 132 кДж/моль [4].

При взаимодействии смеси аминов и кислорода с оксидом алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и нанесенным алюмоплатиновым катализатором (0,64% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) наблюдали накопление алкилперекисных радикалов. В опытах с нанесенным меднохромовым катализатором (5% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) накопление радикалов R или RO_2 не наблюдалось.

Здесь в качестве примера (рис. 1) приведены спектры ЭПР радикалов, полученных в реакции дибутиламина с кислородом на алюмоплатиновом катализаторе при 773 К (рис. 1в) и после фотолиза этих перекисных радикалов (рис. 1г). Как видно из сопоставления спектров, при фотолизе перекисных радикалов (рис. 1г) образуется примерно такой же набор радикалов, как и при разложении дибутиламина на кварце в отсутствие кислорода (рис. 1а). В спектре ЭПР (рис. 1а, г) расщепление между боковыми компонентами составляет 2,4–2,6 мТл, что характерно для алкильных радикалов, а расщепление между тремя центральными компонентами 1,5 мТл, что близко к расщеплению в аллильных, алкиламинных радикалах и радикалах с неспаренным электроном на атоме азота [9]. Моделирование наблюдаемых спектров ЭПР на ЭВМ проводили с использованием литературных констант СТС для индивидуальных радикалов и при варьировании ширин линий и весовых коэффициентов в суммарном спектре. Экспериментальные спектры, полученные после фотолиза, в опытах с дибутиламином можно описать суммой спектров бутильного $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и аллильного $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ (рис. 1б, д) радикалов, при этом учитывалось соответствие центральной части спектра по числу компонент и по значениям расщеплений. В случае суперпозиции спектров ЭПР алкильных радикалов с алкиламинными или со спектрами радикалов типа $\text{R}-\dot{\text{N}}\text{H}$ приближение к экспериментальному спектру по вышеупомянутым параметрам не достигалось.

Вид спектров одинаков для обоих катализаторов и не зависит от температуры проведения опытов. Таким образом, можно заключить, что в изученном интервале 600–1020 К при разложении дибутиламина на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюмоплатиновом катализаторе предшественниками RO_2 являются радикалы R, образующиеся в результате разрыва C–N-связи в молекуле исходного амина. Аналогичный вывод следует из спектров ЭПР также и других исследованных аминов [4]. При 673 К изучена зависимость скорости образования радикалов от давления P_{O_2} в реакцион-

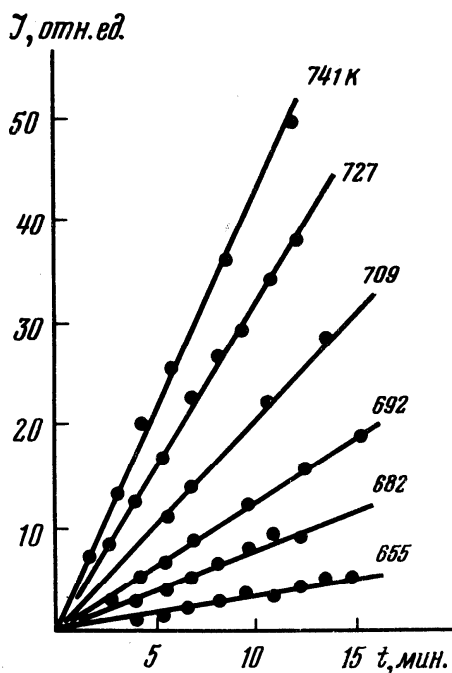


Рис. 2. Кривые накопления алкилперекисных радикалов при разложении трет.-бутиламина на алюмоплатиновом катализаторе

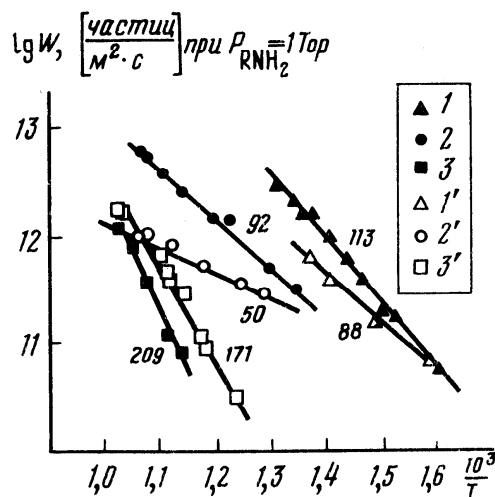


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей образования радикалов на алюмоплатиновом катализаторе (1, 2, 3) и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1', 2', 3') в реакциях смеси кислорода с трет.-бутиламином (1', 1), дибутиламином (2', 2) и циклогексиламином (3', 3)

ной смеси. Наблюдали первый порядок в области $P_{\text{O}_2} = 0,1\text{--}1,6$ Па и нулевой порядок при $P_{\text{O}_2} > 1,6$ Па. При $P_{\text{O}_2} > 1,6$ Па скорость накопления RO_2 от парциального давления P_{RNH_2} в интервале 5–13 Па описывается первым порядком по RNH_2 . Последующие измерения проводили в области парциальных давлений, соответствующих первому порядку по амину и нулевому по кислороду. Начальные скорости образования радикалов определяли по линейным участкам кривых накопления в течение 5–20 мин (рис. 2). Зависимости начальных скоростей от температуры слоя катализатора представлены в аррениусовских координатах на рис. 3*.

Полученные экспериментальные данные показали принципиальную возможность образования и выхода в объем алкилперекисных радикалов при взаимодействии смеси аминов с кислородом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и нанесенном платиновом катализаторе. В интервале 600–1020 К скорость образования радикалов достигает $10^{10}\text{--}10^{12}$ частиц/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ (см. рис. 3). Как известно [11], такая величина может обеспечивать иницирование гомогенных стадий разветвленных цепных реакций окисления в объеме над катализатором. Скорости образования радикалов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для данного амина оказались близкими и уменьшаются в ряду аминов: *t*-бутиламин > дибутиламин > циклогексиламин. Эффективные энергии активации процесса на платиновом катализаторе на 30–40 кДж/моль выше чем на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основании литературных данных по адсорбции аминов на цеолитах и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12–14] можно рассматривать взаимодействие молекул аминов с апротон-

*Скорости накопления отнесены на единицу удельной поверхности катализаторов. Вопрос соотношения вкладов в скорость накопления радикалов от всей поверхности и от внешней поверхности гранул изучается.

ными и протонными центрами поверхности, приводящее к дезаминированию и образованию адсорбированных углеводородных фрагментов. В результате присоединения к ним молекулы кислорода образуется алкилперекисный радикал, возможно, в электронно-возбужденном состоянии, которой и десорбируется в газовую фазу. В целом наблюдаемые значения энергий активации и соотношения скоростей накопления перекисных радикалов для изученных аминов аналогичны данным для реакции дезаминирования [4]. Для более детального рассмотрения механизма процесса необходимо изучение гомологического ряда аминов и более однозначная идентификация образующихся радикалов.

Особый интерес вызывает отсутствие радикалов в опытах с типичным катализатором окисления — хромитом меди, нанесенным на оксид алюминия, в то время как на чистом оксиде алюминия в отсутствие хромита меди радикалы образуются в большом количестве. Из рассмотрения совокупности данных, полученных в опытах с массивными оксидами CuO , Cr_2O_3 с нанесенными катализаторами 1% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, мы заключили, что оксиды переходных металлов являются эффективными центрами гибели радикалов. В специально поставленных опытах смесь дибутиламина с кислородом подавали на слой алюмоплатинового катализатора при $T = 973$ К и далее по пути потока образовавшихся алкилперекисных радикалов помещали слой меднохромового катализатора, температуру которого варьировали от 298 до 673 К. По разности значений скорости накопления радикалов за слоем алюмоплатинового катализатора без введения и при введении дополнительного слоя меднохромового катализатора при разных температурах определена эффективная энергия активации гибели радикалов на меднохромовом катализаторе, которая оказалась равной 5,8 кДж/моль.

Таким образом, для типичных катализаторов полного окисления, к которым относятся нанесенный алюмоплатиновый катализатор, массивные и нанесенные простые оксиды меди и хрома и меднохромовая шпинель, способность генерировать радикалы в объем при взаимодействии смеси аминов и кислорода зависит от природы активного компонента. В изученных нами условиях на алюмоплатиновом катализаторе преобладают процессы зарождения радикалов и их выхода в объем, а на изученных оксидных катализаторах процессы гибели радикалов.

Институт катализа
Сибирского отделения
Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
18 V 1987

ЛИТЕРАТУРА

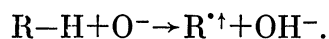
1. Trimm D.L. — Appl. Catal., 1983, vol. 7, p. 249–282.
2. Боресков Г.К., Левицкий Э.А., Исмагилов З.Р. — ЖВХО, 1984, т. 29, № 4, с. 379–386.
3. Марголис Л.Я., Берман А.Д. — Пробл. кинетики и катализа, 1981, т. 18, с. 48–61.
4. Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. — ДАН, 1977, т. 236, № 4, с. 913.
5. Ismagilov Z.R., Kerzhenshev M.A., Besedin V.I., Susharina T.L. — React. Kinet. Catal. Lett., 1983, vol. 23, № 1/2, p. 49–52.
6. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, 1976.
7. Молин Ю.Н., Чибрикин В.М., Шебалкин В.А., Шувалов В.Ф. — Завод. лаб., 1966, № 8, с. 933.
8. Гарибян Е.Г., Мурадян А.А., Гарибян Т.А. — Арм. хим. журн., 1978, т. 31, № 7, с. 466–469.
9. Пшежецкий С.П., Котов А.Г., Милинчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
10. Pak S.N., Ermolaev V.K., Ismagilov Z.R. — Reakt. Kinet. Catal. Lett., 1986, vol. 32, № 2.
11. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
12. Замараев К.И., Жидомиров Г.М. В сб.: Общие черты гомогенного и гетерогенного катализа. V Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986, т. 1, с. 24–69.
13. Pankratiev Yu.D., Paukshtis E.A., Turkov V.M., Yurchenko E.N. Proc. Int. Symp. Zeolites Catalysts, Hungary, Shiofok, 1985, p. 55.
14. Малышева Л.В. Канд. дис. Новосибирск. 1987.

УДК 541.128:54.024

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛОВ, ДЕСОРБИРУЮЩИХСЯ
С ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ,
В РЕАКЦИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИРТОВ С КИСЛОРОДОМ****Ермолаев В. К., Пак С. Н., Криштопа Л. Г.,
Исмагилов З. Р., Замараев К. И.**

Владислав Владиславович Воеводский проявлял постоянный интерес к проблемам гетерогенного катализа и изучению элементарных процессов на поверхности твердых тел [1]. В. В. Воеводским и Н. Н. Семеновым в наиболее общей форме были сформулированы представления о роли цепных реакций в гетерогенном катализе [2]. Эти представления были уточнены и конкретизированы в докладе на III Международном конгрессе по гетерогенному катализу [3]. Дальнейшие исследования показали, что в ходе многих каталитических реакций окисления имеет место десорбция радикалов с поверхности катализаторов в газовую фазу. Такие реакции получили название гетерогенно-гомогенных. Для их изучения под руководством А. Б. Налбандяна был разработан кинетический метод вымораживания радикалов [4]. Этим методом в комбинации с другими физико-химическими методами показана справедливость постулировавшихся ранее В. В. Воеводским для гетерогенного катализа положений: катализатор может участвовать в процессе зарождения цепи в качестве инициатора свободных радикалов и в процессе продолжения цепи в качестве одного из участников элементарных стадий развития цепи на поверхности [5]. Согласно современным представлениям, гетерогенно-гомогенные реакции могут вносить значительный вклад в процессы полного окисления и каталитического сжигания топлив [6, 7].

Однако механизм таких реакций изучен недостаточно [7]. Одной из причин этого является неопределенность в интерпретации регистрируемых спектров ЭПР радикалов. Дело в том, что в каталитических реакциях глубокого окисления органических веществ в газовую фазу десорбируются, как правило, пероксидные радикалы RO_2^{\cdot} , спектры ЭПР которых при регистрации на спектрометрах ЭПР X-диапазона практически идентичны для различных R^{\cdot} . Ситуация оказалась качественно иной при изучении десорбции радикалов в реакциях парциального окисления углеводородов [8–10]. Были зарегистрированы спектры ЭПР углеводородных радикалов, параметры которых совпали с литературными. Однозначность интерпретации спектров десорбирующихся радикалов позволила авторам обоснованно сформулировать и общую схему их образования — активация дикислорода катализатором (превращение его в O^- на катионной вакансии) с последующим разрывом связи C—H в результате реакции



В данном сообщении мы представляем часть результатов, полученных в рамках проводимой в настоящее время в Институте катализа СО АН СССР работы по изучению радикалов, десорбирующихся с поверхности катализаторов глубокого окисления, в реакциях взаимодействия углеводородов, аминов и спиртов с кислородом. Как и в случае других реакций глубокого окисления [4, 5], десорбирующиеся радикалы регистрируются

Катализатор	$S_{уд}$, м ² /г	Фракция, мм	Навеска, мг
γ -Al ₂ O ₃	230	Шарики ϕ 2	47
0,64% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	190	Шарики ϕ 2	37
CuCr ₂ O ₄ / γ -Al ₂ O ₃	110	Шарики ϕ 2	55
Cr ₂ O ₃	28	1,5–2	80
CuO	16	1–2	90

в виде RO₂[•] [11, 12]. Для получения информации о природе исходных R[•] мы проводили фотолиз радикалов RO₂[•], вымороженных на подложку CO₂. Известно, что при фотолизе алкилперекисных радикалов в органических матрицах в заметной степени происходит их диссоциация по связи C—O и восстановление исходного радикала R[•] [13]. Оказалось, что доля этого канала превращения RO₂[•] увеличивается при фотолизе RO₂[•], вымороженных на подложке CO₂ [12].

Методика. Опыты проводили на проточной установке по методике, отработанной при изучении реакций аминов [11, 12]. В качестве объекта исследования выбрали ряд нормальных предельных спиртов (от метанола до *n*-гексанола). Все спирты абсолютизировали и подвергали двойной вакуумной перегонке. Перед реакцией спирты обезгаживали путем двукратной откачки объема над замороженным образцом до 0,1 Па. Используемые катализаторы имели характеристики, указанные в таблице. В реактор загружали 5–6 гранул катализатора в один слой.

Тренировка катализатора включала в себя прогрев в течение 30 мин при 773 К в атмосфере кислорода с последующим вакуумированием при давлении 0,1 Па и температуре 773 К в течение часа. После такой тренировки хорошо воспроизводились скорости десорбции радикалов для всех катализаторов.

Фотолиз пероксирадикалов, вымороженных на подложку твердой CO₂, проводили полным светом лампы ДРШ-500 по методике [11, 12].

Результаты экспериментов. На всех катализаторах для всех спиртов наблюдается образование пероксирадикалов, спектр ЭПР которых представляет собой характерную для аксиальной анизотропии *g*-фактора асимметричную линию, соответствующую $g_{||} \approx 2,04$ и $g_{\perp} \approx 2,0$. Изменение интенсивности сигнала линейно зависит от времени накопления RO₂[•] для всех случаев, за исключением массивных катализаторов CuO. В последнем случае наблюдается некоторое время индукции или «разработки» катализатора. На рис. 1 в качестве примера такой линейной зависимости накопления RO₂[•] приведены кривые накопления при взаимодействии *n*-пропанола с кислородом на γ -Al₂O₃, а на рис. 2 — кривые накопления при взаимодействии тех же реактантов на CuO. Как видно из рис. 2, время «разработки» катализатора, если его определить как время выхода на прямолинейный участок кривой накопления, зависит от температуры проведения реакции и тем короче, чем она выше. После проведения нескольких опытов на одной и той же навеске катализатора обнаружено восстановление поверхностного слоя гранул оксида меди до металлической меди. Однако на чистой меди (99,999%) реакция образования RO₂[•] не происходит. Она идет только после образования пленки окисла в результате тренировки Cu при 773 К в атмосфере кислорода и имеет неустойчивый, невоспроизводимый характер.

Спектры ЭПР после фотолиза пероксирадикалов, полученных в реакции взаимодействия изученного ряда нормальных спиртов с кислородом на медно-хромовом катализаторе, представлены на рис. 3. Эти спектры имеют сложную форму и представляют собой суперпозицию спектров радикалов RO₂[•] и нескольких продуктов их фотолиза.

В случае CH₃OH обращает на себя внимание внешний дублет, который по величине расщепления (~13,2 мТл) и характерной анизотропии

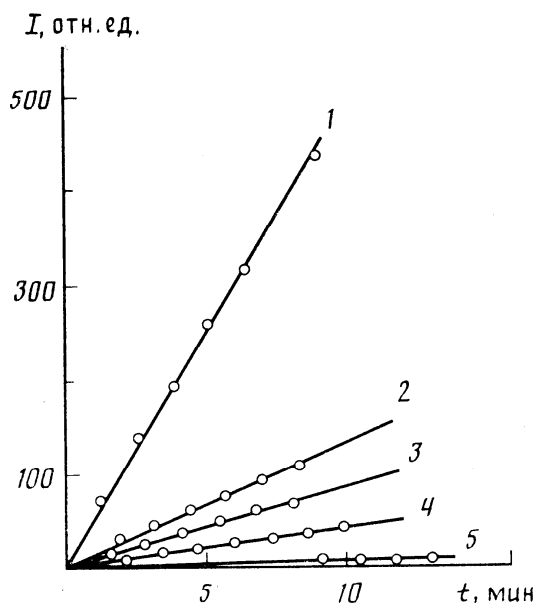


Рис. 1

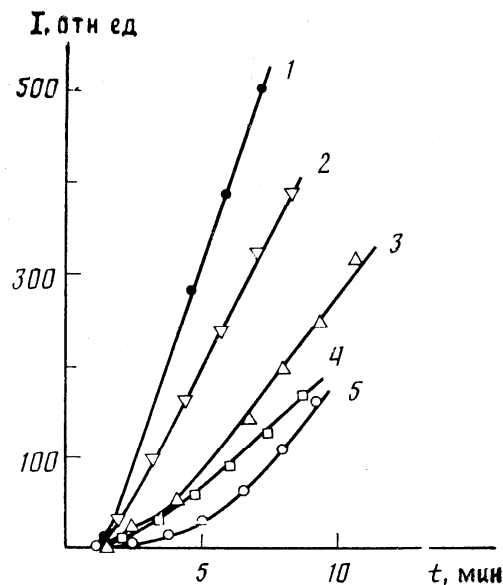


Рис. 2

Рис. 1. Накопление радикалов RO_2^\bullet при взаимодействии $n-C_3H_7OH$ с $\gamma-Al_2O_3$: 1 – 833, 2 – 773, 3 – 758, 4 – 729, 5 – 675 К

Рис. 2. Накопление радикалов RO_2^\bullet при взаимодействии $n-C_3H_7OH$ с CuO : 1 – 891, 2 – 845, 3 – 799, 4 – 807, 5 – 797 К

линий можно отнести к радикалу HCO . Известно, что формильный радикал является одним из основных продуктов фотолитического распада метилперекисных радикалов [14]. В то же время при фотолитическом распада других радикалов RO_2^\bullet формильный радикал практически не образуется [14].

При анализе общих элементов в спектрах других спиртов удается выделить шестикомпонентный спектр с расщеплением между компонентами 2,3–2,7 мТл, характерный для концевых радикалов $^\bullet CH_2-CH_2-$ (показан на рис. 3 сплошными вертикальными линиями), и синглет шириной 1,5 мТл с g -фактором, соответствующим смещению относительно центра секстета на $\sim 0,001$ в большие поля (на рисунке представлен вертикальной линией из точек). Как известно, синглет с такими параметрами спектра может быть отнесен к ацильному радикалу $R-\dot{C}=O$ [15].

Под действием света ацильные радикалы распадаются [13, 15]

$R\dot{C}O \rightleftharpoons R^\bullet + CO$, поэтому можно было бы ожидать, что появление концевых радикалов $^\bullet CH_2-CH_2-$ связано с этой реакцией. Однако анализ изменения интенсивности синглета и компонент секстета показал, что в течение первых 25 мин фотолитического распада они увеличиваются симбатно, что свидетельствует о появлении их в результате параллельных процессов.

Как видно из рис. 3, характерные черты спектров наиболее четко выражены для суммарного спектра радикалов, полученных при фотолитическом распада RO_2^\bullet из $n-C_3H_7OH$, поэтому все дальнейшее изложение экспериментального материала будем проводить на примере n -пропанола.

Была изучена зависимость скорости образования пероксидных радикалов от относительной концентрации кислорода в реагирующей смеси. Для катализаторов $\gamma-Al_2O_3$, Cr_2O_3 , $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$, $Pt/\gamma-Al_2O_3$ наблюдается нулевой порядок реакции по кислороду, переходящий в отрицательный, когда количество кислорода в реагирующей смеси начинает превышать количество спирта (рис. 4). Для всех катализаторов этот переход происходит достаточно плавно, только для $CuCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$ при незначительном превышении отношения $[O_2]:[n-C_3H_7OH]=1:1$ скорость накопления радикалов резко уменьшается. Минимальное давление кислорода, соответствующее началу «плато» в зависимости $\lg w(RO_2^\bullet)$ от $\lg p_{O_2}$, в наших опытах составляло 0,1 Па.

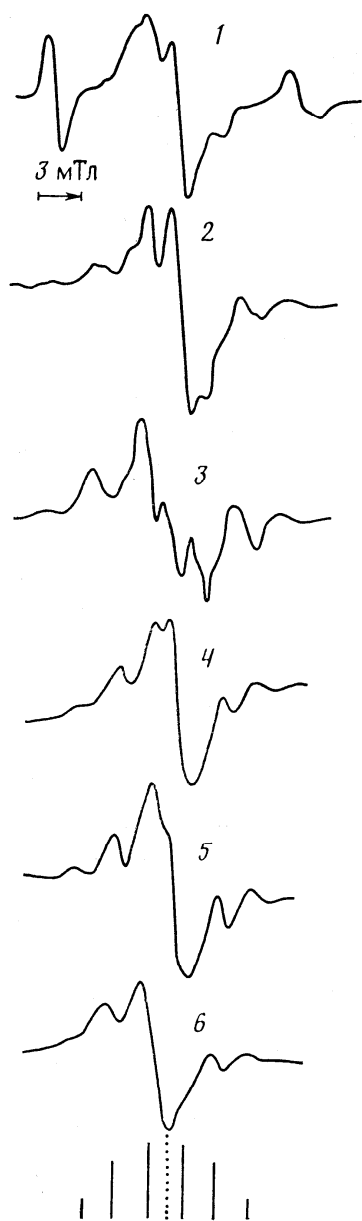


Рис. 3

Рис. 3. Спектры ЭПР после фотоллиза пероксирадикалов, десорбированных с поверхности $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при взаимодействии нормальных спиртов с кислородом: 1 – CH_3OH , 2 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 – $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 – $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 5 – $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 6 – $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$

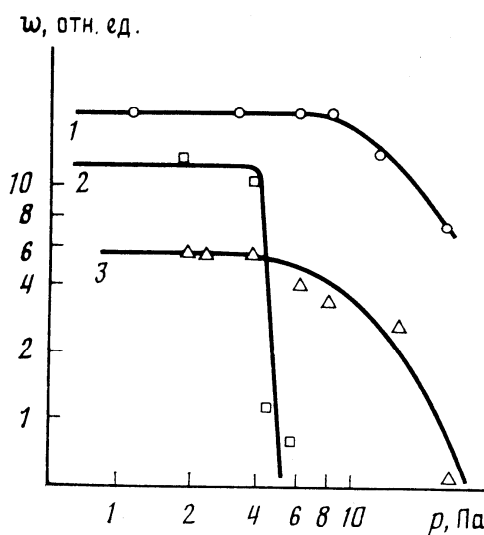


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости накопления радикалов RO_2^\bullet от парциального давления кислорода в реакции с n -пропанолом на: 1 – Cr_2O_3 , 2 – $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3 – $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

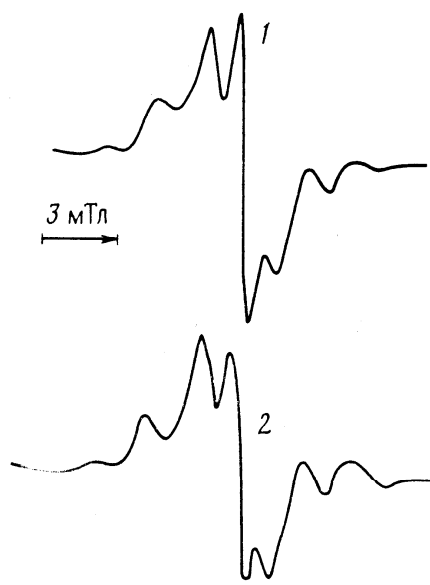


Рис. 5

Рис. 5. Влияние парциального давления кислорода в смеси с n -пропанолом, реагирующей с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на вид спектра ЭПР после фотоллиза пероксирадикалов: 1 – $p_{\text{O}_2}=5$, 2 – 0,1 Па

На рис. 5 приведены спектры ЭПР радикалов, образующихся при фотоллизе пероксирадикалов, полученных в реакции n -пропанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при содержании кислорода в реагирующей смеси 0,1 и 5 Па. Как видно, спектр ЭПР после фотоллиза пероксирадикалов, полученных в условиях «плато» (рис. 4), мало меняется при изменении давления кислорода в реагирующей смеси в 50 раз, что качественно свидетельствует о независимости соотношения эффективностей различных реакций, приводящих к образованию десорбирующихся радикалов, от p_{O_2} в области плато.

Нулевой порядок по кислороду и сохранение состава десорбирующихся радикалов при существенном изменении p_{O_2} указывают на протекание реакции образования радикалов в адсорбированном слое.

Спектры ЭПР после фотолиза пероксирадикалов, десорбирующихся с поверхности других катализаторов, приведены на рис. 6. Как видно из рис. 6, в этих спектрах также есть компоненты секстета и синглет, соотношение интенсивностей которых зависит от типа катализатора. Так, в случае окисленной меди секстет проявляется слабее, чем в других спектрах, а синглет имеет максимальную относительную интенсивность. Имеются и дополнительные отличия от спектров на рис. 3 и 5: симметрично относительно центра появляются две новые компоненты, расщепление между которыми 3,8–4,2 мТл. По характеру расположения линий в спектре можно допустить, что они принадлежат спектру с нечетным числом компонент и с расщеплением между ними (в случае эквидистантного расположения линий) 1,9–2,1 мТл. Такие расщепления характерны для спектров облученных спиртов [15], поэтому в дальнейшем будем их условно называть радикалами «спиртового типа» (на рис. 6 они показаны пунктирной линией с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1).

На всех катализаторах, для всех нормальных спиртов скорости накопления пероксирадикалов близки в интервале температур 450–900 К, близки также значения эффективных энергий активации. Их значение варьирует в пределах 80–125 кДж/

моль. На рис. 7 в качестве примера приведены аррениусовские зависимости скоростей накопления радикалов RO_2^* в реакциях спиртов $C_1 \div C_6$ на алюмомедно-хромовом катализаторе. Как видно, в случае одного катализатора энергия активации для разных спиртов варьирует в еще более уз-

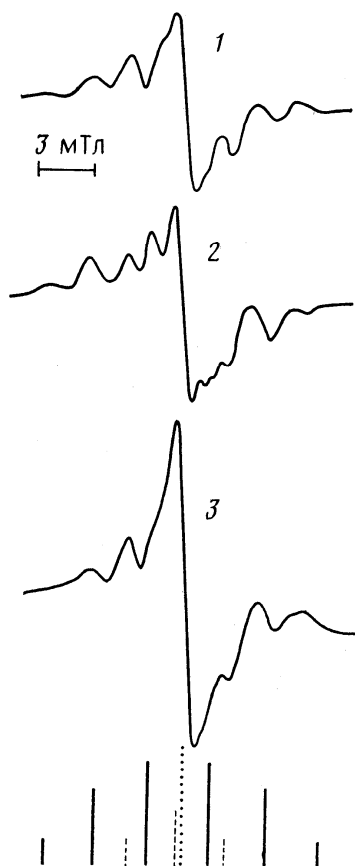


Рис. 6

Рис. 6. Спектры ЭПР после фотолиза пероксирадикалов, десорбированных в реакции *n*-пропанола с кислородом с поверхности различных катализаторов: 1 – CuO, 2 – Cr₂O₃, 3 – Cu

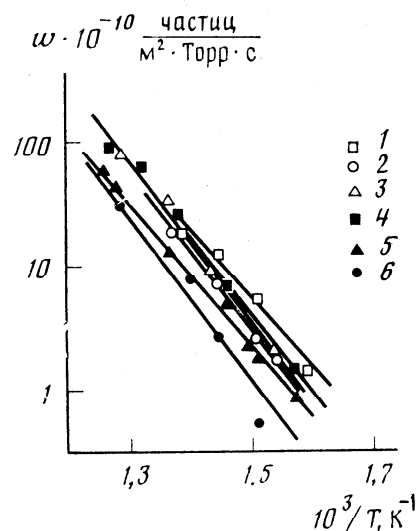
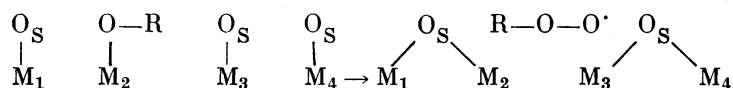


Рис. 7

Рис. 7. Температурные зависимости скоростей накопления радикалов RO_2^* (частиц/ $m^2 \cdot \text{Торр} \cdot \text{с}$) в реакциях нормальных спиртов с кислородом на алюмомедно-хромовом катализаторе: 1 – CH_3OH (110), 2 – C_2H_5OH (125), 3 – C_3H_7OH (120), 4 – C_4H_9OH (120), 5 – $C_5H_{11}OH$ (120), 6 – $C_6H_{13}OH$ (115). В скобках приведены значения эффективной энергии активации в кДж/моль

ких пределах: 110–120 кДж/моль. Эта совокупность данных позволяет предположить, что реакции образования пероксирадикалов из разных спиртов и на разных катализаторах имеют одну и ту же лимитирующую стадию.

Рассмотрим простейший возможный механизм образования радикалов, основываясь на следующих экспериментальных фактах: реакция образования радикалов происходит в адсорбированном слое; часть образующихся пероксирадикалов соответствует замещению гидроксильной группы на диоксигород; лимитирующая стадия реакции одинакова для всех спиртов. Эти факты объясняет, например, следующая схема реакции с участием адсорбированных форм спирта (алкоголяты) и кислорода на поверхности:



Дополнительными доводами в пользу такой схемы являются неоднократно наблюдавшееся методом ИК-спектроскопии образование алкоголятов при адсорбции спиртов на катализаторах различных типов, а также факт «уноса» кислорода с поверхности катализаторов при взаимодействии со спиртами [16].

Конечно, эта схема является предварительной и нуждается в дальнейшем подтверждении и детализации. С этой целью планируем, во-первых, сопоставить данные, полученные при окислении спиртов с результатами изучения окисления углеводов и аминов, и, во-вторых, изучить механизм фотолиза $\text{RO}_2\cdot$ в матрице из стабильных продуктов реакции спиртов с кислородом. Последнее, как мы надеемся, позволит получить дополнительную информацию о составе и структуре радикалов $\text{RO}_2\cdot$, образующихся в ходе каталитических реакций глубокого окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 178 с.
2. Семенов Н. Н., Воеводский В. В. // Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955. С. 233.
3. Воеводский В. В. // Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1969. С. 384.
4. Налбандян А. Б., Мангашян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975. 233 с.
5. Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986. 227 с.
6. Боресков Г. К., Левцкий Э. А., Исмагилов З. Р. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29. № 4. С. 19.
7. Берман А. Д., Марголис Л. Я. // Глубокое каталитическое окисление углеводов: Проблемы кинетики и катализа. Т. 18. М.: Наука, 1981. С. 48.
8. Driscoll D. J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 58.
9. Driscoll D. J., Lunsford J. H. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4415.
10. Martir W., Lunsford J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3728.
11. Пак С. Н., Ермолаев В. К., Исмагилов З. Р. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизмам каталитических реакций. Ч. II. М., 1986. С. 145.
12. Pak S. N., Yermolaev V. K., Ismagilov Z. R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 32. № 2. P. 429.
13. Мельников М. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ. 1983. 35 с.
14. Bhattacharya D., Willard J. E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 962.
15. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Мулинчук В. К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
16. Jiru P., Wichterlova B., Tichy J. // Proceedings of the Third International Congress on Catalysis. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1965. V. 1. P. 199.

Институт катализа
СО Академии наук СССР
Новосибирск

Поступила в редакцию
3.IX.1987

З. Р. Исмагилов, С. Н. Пак, В. К. Ермолаев

ГЕТЕРОГЕННО-ГОМОГЕННЫЕ РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

С использованием кинетического метода вымораживания радикалов и ЭПР проведено исследование условий возникновения и закономерностей протекания гетерогенно-гомогенной реакции при атмосферном давлении над катализаторами глубокого каталитического окисления — $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлены зависимости вклада гомогенной составляющей реакции окисления в общее превращение в присутствии катализатора от концентраций и соотношения реагентов, температуры катализатора.

Одной из особенностей реакций глубокого каталитического окисления является возможность инициирования поверхностью контакта гомогенных радикальных реакций в газовой фазе [1—3]. В 20-е гг. М. В. Поляковым обнаружены гетерогенно-гомогенные реакции при окислении насыщенных и ненасыщенных углеводородов, хлорировании, эндотермическом разложении; примеры подобных реакций приведены в обзоре [4]. В последнее время накоплен большой экспериментальный материал по изучению особенностей кинетики гетерогенно-гомогенных реакций окисления (например, [5, 6]) и механизма образования радикалов на катализаторах. Современные методы исследования радикалов, десорбирующихся с катализаторов, изложены в обзоре [7].

Однако вопрос о том, каким образом катализатор участвует в инициировании радикальных реакций в газовой фазе, остается малоисследованным. Известные значения высокой активности катализаторов глубокого окисления, связанные с наличием на поверхности реакционно-способного кислорода, позволяли предполагать [8], что поверхность оксидного катализатора может быть достаточно сильным ингибитором развития радикально-цепных реакций окисления.

Ранее нами [9—11] сообщалось, что на катализаторах полного окисления как оксидных, так и Pt-содержащих могут появляться свободные радикалы, которые затем десорбируются с поверхности в объем. Эффективное образование радикалов происходит при относительно невысоких (673—773 К) температурах по сравнению с процессами сжигания. Исследования показали, что наибольшая эффективность зарож-

дения радикалов на поверхности катализаторов наблюдается в условиях восстановительной среды. По кинетическим зависимостям накопления радикалов определены кинетические параметры их образования, что позволило предложить механизмы появления радикалов в каталитических реакциях превращения аминов и спиртов. Эксперименты проводили при низких давлениях (≤ 10 Па) и условия регистрации подбирали такими, чтобы вторичные реакции превращений радикалов после

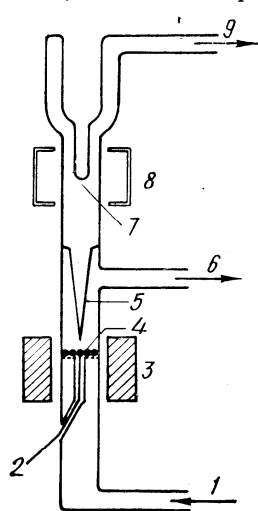


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 — подача реакционной смеси в реактор; 2 — термопара; 3 — печь; 4 — слой катализатора; 5 — кварцевый капилляр; 6 — выход продуктов после реакции; 7 — вымораживающий отросток; 8 — резонатор ЭПР-спектрометра; 9 — к вакуумной системе.

десорбции их с поверхности катализатора были минимальны. При повышении концентраций реагентов и общего давления до атмосферного, т. е. при приближении условий реакции к реальным процессам окисления, становятся возможными вторичные

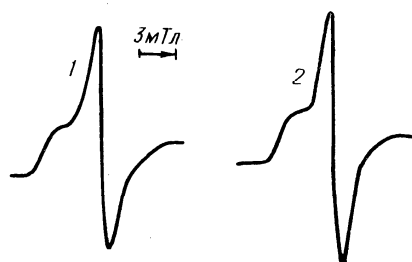


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов из газовой фазы, вымороженных при 77 К в реакциях окисления *n*-пропанола на: 1 — $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

реакции радикалов в газовой фазе и можно ожидать принципиального изменения наблюдаемых закономерностей. Данная работа посвящена исследованию возможности образования радикалов на катализаторах полного окисления и развития гетерогенно-гомогенной реакции при атмосферном давлении.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбрана реакция окисления *n*-пропанола на катализаторах 34 %-ном $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 0,64 %-ном $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Использовали навески (~ 50 мг) катализаторов, фракции 0,5—1,0 мм, которые помещали тонким слоем (~ 1 мм) в кварцевом реакторе. Обычная тренировка катализаторов перед опытами включала в себя прогрев в токе кислорода при 773 К в течение 1 ч с последующей продувкой гелием перед напуском реакционной смеси. Опыты проводили в проточных условиях, время контакта составляло $\tau \approx 0,06$ с. Продукты реакции анализировали хроматографически. Концентрацию радикалов в газовой фазе над катализатором определяли с использованием кинетического метода вымораживания радикалов, описанного в [12]. На рис. 1 приведена принципиальная схема установки. Натекание части продуктов из газовой фазы в область низкого давления (≤ 10 Па) и далее на отросток дьюара, охлажденный до 77 К и помещенный в резонатор ЭПР-спектрометра, происходило через кварцевый капилляр, расположенный над слоем катализатора на расстоянии $\sim 0,5$ мм.

Результаты и обсуждение

Предварительно были проведены эксперименты без катализатора. В пустом реакторе заметные превращения *n*-пропанола наблюдались при $T \geq 770$ К. По составу основных продуктов (СО, метан, этилен)

можно заключить, что в пустом реакторе происходит пиролиз спирта. В присутствии катализаторов реакция окисления начиналась с гораздо меньших температур (473 К для платинового катализатора и 573 К для алюмомеднохромового), а основными продуктами были пропионовый альдегид и CO_2 . В газовой фазе над катализаторами в реакции окисления *n*-пропанола были обнаружены радикалы.

Для смеси $[\text{O}_2] = 15\% \text{ об.}$ и $[\text{ROH}] = 20\% \text{ об.}$ при наблюдаемом первом порядке скорости образования радикалов по спирту [10, 11] и

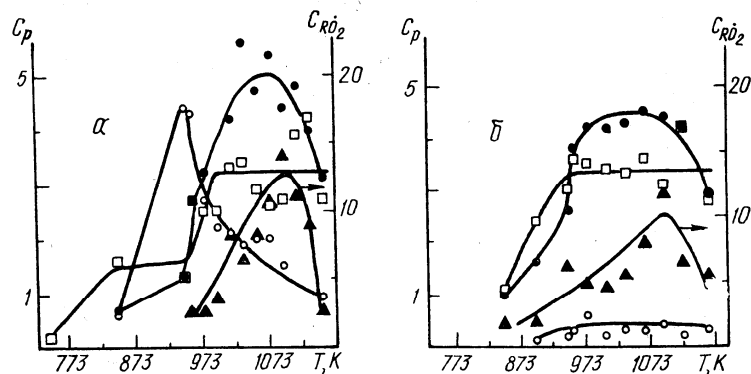


Рис. 3. Образование радикалов $C_{R\dot{O}_2}$ ($\cdot 10^{11}, \text{мл}^{-1}$) и стабильных продуктов C_p (% об.) реакции при окислении *n*-пропанола на: а— $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $C_{\text{ROH}} = 20,0\% \text{ об.}$, $C_{\text{O}_2} = 15,4\% \text{ об.}$; б— $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $C_{\text{ROH}} = 20,5\% \text{ об.}$, $C_{\text{O}_2} = 10,8\% \text{ об.}$, \square — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, \circ — $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$, \bullet — CO_2 , \blacktriangle — RO_2

температуре 723 К концентрацию радикалов в газовой фазе над катализатором можно оценить в $\sim 10^{14} \text{ мл}^{-1}$.

По экспериментальным данным концентрация радикалов составляет $\sim 10^{11} \text{ мл}^{-1}$. Учет реакции продолжения цепи: $\text{RO}_2 + \text{ROH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}'\dot{\text{C}}\text{HOH}$ с использованием экспериментальных значений $C_{\text{RO}_2} \simeq 10^{11} \text{ мл}^{-1}$ и $C_{\text{ROH}} = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ мл}^{-1}$ показал, что время жизни радикалов, десорбирующихся с поверхности в объем $\tau = 1/kC_{\text{ROH}} \simeq 10^{-9} \text{ с}$, где $k \simeq 10^{-10} \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$ для бимолекулярных реакций, на семь порядков меньше времени пребывания реакционной смеси в объеме, заключенном между поверхностью катализатора и уровнем расположения конца капилляра, составившем $\sim 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ с}$. Следовательно, в условиях экспериментов практически все исходные радикалы за это время успевают вступить в реакцию продолжения цепи.

Сопоставление спектров ЭПР радикалов с ранее полученными спектрами при низких давлениях указывает на изменение природы накапливаемых радикалов, т. е. радикалы, регистрируемые в ходе реакции при атмосферном давлении, являются продуктами вторичных реакций в объеме. На рис. 2 приведены спектры ЭПР радикалов, вымороженных из газовой фазы в опытах с оксидным и алюмоплатиновым катализаторами. В отличие от алкилпероксидных радикалов, которые наблюдались в экспериментах по изучению образования радикалов при низких давлениях, в реакциях при атмосферном давлении преимущественно накапливаются радикалы, спектры которых представляют одиночную линию, и алкилпероксидные радикалы с характерными признаками аксиальной анизотропии *g*-фактора. По-видимому, среди накопленных радикалов преобладают парамагнитные центры с неспаренным электроном, локализованным на кислороде или делокализованном на нескольких атомах кислорода, как, например, в радикалах RCO , RCO_3 , образование которых характерно для цепных разветвленных реакций окисления.

Сравнительное изучение температурной зависимости образования стабильных продуктов реакции и радикалов показало, что появление

радикалов в газовой фазе сопровождается резким изменением выхода продуктов окисления — пропионового альдегида и CO_2 (рис. 3). Вид температурной зависимости выхода радикальных и стабильных продуктов практически совпадает для оксидного и алюмоплатинового катализаторов, а наблюдаемая колоколообразная зависимость концентраций радикалов и CO_2 подобна известной зависимости скорости газовой цепной вырожденно-разветвленной реакции от температуры [13].

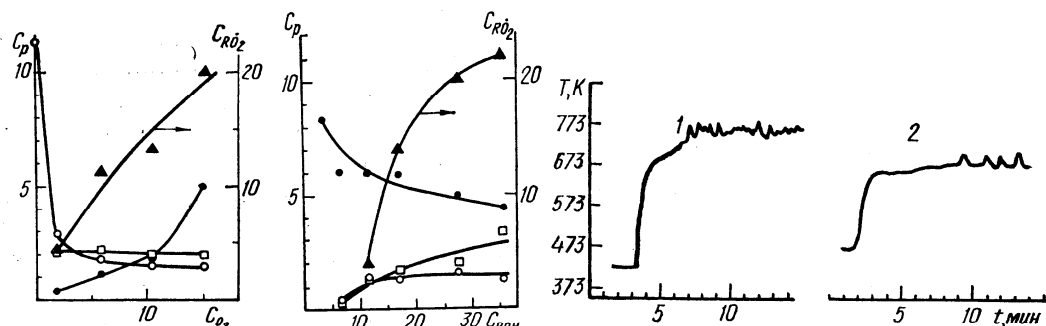


Рис. 4. Образование радикалов C_{RO_2} ($\cdot 10^{11}$, мл^{-1}) и стабильных продуктов C_p (% об.) реакции при окислении *n*-пропанола на $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании содержания кислорода в исходной реакционной смеси ($C_{\text{ROH}} = 27,6$ % об., $T = 823$ К): \square — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$,

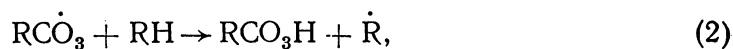
\circ — $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$, \bullet — CO_2 , \blacktriangle — RO_2 .

Рис. 5. Образование радикалов C_{RO_2} ($\cdot 10^{11}$, мл^{-1}) и стабильных продуктов C_p (% об.) реакции при окислении *n*-пропанола на $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при варьировании содержания спирта в исходной реакционной смеси ($C_{\text{O}_2} = 15,0$ % об., $T = 823$ К): \square — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$,

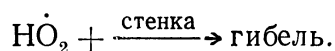
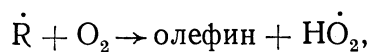
\circ — $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$, \bullet — CO_2 , \blacktriangle — RO_2 .

Рис. 6. Изменение температуры катализатора при окислении стехиометрической смеси *n*-пропанола (11,2 % об.) с кислородом (50,7 % об.) на катализаторах: 1 — $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Первоначальное возрастание скорости реакции газовой фазы глубокого окисления можно объяснить ростом скоростей продолжения и разветвления цепей, приводящим к увеличению концентрации активных центров. Разветвление цепей связывают с реакциями ацетильных радикалов, что согласуется с интерпретацией экспериментальных спектров ЭПР. Наблюдаемое явление отрицательного температурного коэффициента скорости газовой фазы окисления можно объяснить изменением маршрута превращения ацетильных радикалов [13]:



С повышением температуры преобладающей становится реакция (4), соответственно уменьшается скорость разветвления. Дальнейшие превращения образующихся радикалов $\dot{\text{R}}$ приводят к уменьшению концентрации радикалов в газовой фазе (см., например, [14]):



В наших экспериментах действительно наблюдается возрастание концентраций CO и этилена при снижении концентрации RO_2 .

Спектры ЭПР радикалов, накапливаемых при атмосферном давлении, а также характер изменений образования продуктов окисления и концентрации радикалов в газовой фазе позволяют говорить о развитии цепной разветвленной реакции, инициированной катализаторами. В связи с этим следовало ожидать изменения закономерностей накопления радикалов при изменении концентраций и соотношения реагентов в реакционной смеси по сравнению с ранее полученными данными [9—11] по образованию радикалов при низких давлениях.

На рис. 4 приведены данные по образованию стабильных продуктов и радикалов при изменении содержания кислорода в реакционной смеси при $C_{O_2} < C_{ROH}$. Ранее [10, 11] было показано, что скорость десорбции радикалов при $P_{O_2} < P_{ROH}$ не зависит от парциального давления кислорода. Наблюдаемое на рис. 4 увеличение концентрации радикалов в газовой фазе с ростом концентрации кислорода может быть связано с реакциями разветвления в газовой фазе. При дальнейшем повышении содержания кислорода до стехиометрического наблюдали периодические вспышки навстречу потоку реагентов и, видимо, поэтому радикалы над катализаторами не регистрировались, а продуктами реакции являлись CO_2 и вода.

Следует заметить, что при более низких концентрациях стехиометрических смесей ROH (3,5 % об.) и O_2 (17,2 % об.) наблюдалось чисто гетерогенное окисление. На рис. 5 приведены данные по образованию продуктов реакции окисления и радикалов при варьировании содержания спирта в реакционной смеси. Для промежуточных концентраций, например для $C_{ROH} = 11$ % об., в условиях недостатка кислорода наблюдались стационарные концентрации радикалов в газовой фазе.

Как уже упоминалось, гетерогенно-гомогенное окисление стехиометрических смесей протекает с периодическим воспламенением реакционной смеси. Проведение реакции окисления стехиометрических смесей более низких концентраций снижает интенсивность воспламенений и позволяет регистрировать периодические изменения температуры слоя катализатора (рис. 6).

Следует заметить, что инициированная катализаторами гетерогенно-гомогенная реакция наблюдается при относительно низких температурах (600—700 К) по сравнению с данными по сжиганию органических соединений в присутствии катализаторов (> 1000 К), описанных, например, в [1]. Данные [1] показывают, что при столь высоких температурах природа активного компонента мало влияет на реакцию зарождения активных радикалов, которые, по-видимому, являются продуктами крекингового распада окисляемых молекул. В проведенном нами исследовании ведущими гетерогенно-гомогенную реакцию частицами являются кислородсодержащие органические радикалы, а реакция развивается при меньших температурах, чем необходимо для развития крекингового направления реакции. Как было показано ранее [9—11], в этих условиях зарождение радикалов зависит как от природы активного компонента катализаторов, так и от природы и химического строения реагентов.

Полученные результаты показывают, что при атмосферном давлении над типичными катализаторами полного окисления может развиваться цепная разветвленная реакция окисления, инициированная поверхностью. Вклад гомогенной составляющей в суммарное превращение определяется концентрацией и соотношением реагентов в газовой фазе. При низких концентрациях реагентов окисление происходит чисто гетерогенно на поверхности; при высоком содержании спирта в смеси возможно гетерогенно-гомогенное окисление, причем доля гомогенной составляющей увеличивается с ростом соотношения $[O_2] : [ROH]$.

1. Pfefferle L. D., Pfefferle W. C. // Catal. Rev. Sci. Eng.—1987.— 29, N 2/3.— P. 219—267.
2. Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.—1984.— 29, № 4.— С. 379—386.
3. Prasad R., Kennedy L. A., Ruckenstein E. // Catal. Rev. Sci. Eng.—1984.— 26, N 1.— P. 1—58.
4. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции.— Киев : Техніка, 1972.
5. Стасевич В. П., Пятницкий Ю. И., Корнейчук Г. П. и др. // Кинетика и катализ.—1985.— 26, № 5.— С. 1126—1130.
6. Пятницкий Ю. И., Стасевич В. П., Шапринская Т. М. // Там же.— С. 1365—1372.
7. Driscoll D. J., Campbell K. D., Lunsford L. H. // Adv. Catal.—1987.— 35.— P. 139.
8. Голодец Г. И., Воротынцев В. М. // Кинетика и катализ.—1985.— 26, № 4.— С. 879—884.
9. Исмагилов З. Р., Пак С. Н., Ермолаев В. К., Замираев К. И. // Докл. АН СССР.—1988.— 298, № 3.— С. 637—640.
10. Ермолаев В. К., Пак С. Н., Криштопа Л. Г. и др. // Хим. физика.—1988.— 7, № 8.— С. 1141—1146.
11. Istmagilov Z. R., Pak S. N., Yermolaev V. K. // Proc. of the 9th sov.-jap. seminar on catalysis.— Novosibirsk, 1990.— P. 193—201.
12. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях.— Ереван : Изд-во АН АрмССР, 1975.
13. Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР.—1958.— 119, № 3.— С. 520—522.
14. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе.— М. : Изд-во АН СССР, 1960.

Ин-т катализа Сиб. отд-ния АН СССР,
Новосибирск

Получено 26.06.91

Резюме. З використанням кінетичного методу виморожування радикалів і ЕПР проведено дослідження умов виникнення і закономірностей протікання гетерогенно-гомогенної реакції при атмосферному тиску над каталізаторами глибокого каталітичного окислення — $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Встановлено залежності внеску гомогенної складової реакції окислення у спільне перетворення у присутності каталізатора від концентрацій і співвідношення реагентів, температури каталізатора.

S u m m a r y. Using the matrix isolation ESR technique the conditions for the initiation of a heterogeneous-homogeneous reaction by total oxidation catalysts $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and reaction regularities at atmospheric pressure have been studied. The dependences of contribution of homogeneous reactions into the total conversion in the presence of a catalyst on temperature and reactants ratio and concentrations have been established.

Study of elementary reactions of free radicals formed on oxide and platinum containing catalysts

Z.R. Ismagilov * and S.N. Pak

Institute of Catalysis, Prospekt Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Received 22 January 1992; accepted 12 June 1992

The formation of alkylperoxy radicals on catalysts $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and on alumina upon the interaction of amines and alcohols with oxygen has been observed applying the matrix isolation ESR technique. Surface-generated gas phase radicals are shown to initiate a radical chain reaction. The efficiency of the yield of radicals depends on the catalyst mass and its arrangement in a reactor: the desorption of radicals into the gas phase occurs primarily from the outer geometrical surface of catalyst granules.

Keywords: Oxide and platinum containing catalysts; surface-generated gas phase radicals; initiation of radical chain reaction

1. Introduction

At present it is well known that a solid surface traditionally considered as a radical decay site can take part in all elementary reactions of free radicals: radical generation, chain prolongation and branching. The formation of radicals on a catalyst surface is typical for reactions carried out under severe conditions, usually above 673 K, such as total oxidation, pyrolysis of organic compounds and methane coupling.

The reactions of desorbed radicals can considerably contribute to the total catalytic transformation of hydrocarbons. For instance, recombination reactions of radicals desorbed from the surface make the main contributions to the catalytic conversions of propylene to 1,5-hexadiene [1,2] and methane to ethane and ethylene [3,4]. Surface reactions of chain prolongation and branching are less studied. There are some experimental data based on IR spectroscopy which show the possibility of the transfer of free valency from a gas phase radical to an aldehyde adsorbed on SiO_2 [5] and to a surface $-\text{OH}$ group on MgO with the formation of $-\text{O}^-$ [6]. The data on the existence of surface chain branching have been mainly obtained by studying the reactor wall effect on the proceeding of gas phase radical-chain oxidation reactions [7]. The study of radicals and their

* To whom correspondence should be addressed.

reactions in the presence of catalysts allows one to obtain the confirmation of the radical mechanism of a catalytic reaction and to determine the kinetic parameters of the elementary steps of a chain reaction.

The possibility that gas phase radical reactions are initiated by the surface of catalysts for total combustion is studied insufficiently. Moreover, the very high activity of these catalysts, connected with the presence of active oxygen on the surface has led to the assumption, as e.g. in ref. [8], that the catalyst surface is a sufficiently strong inhibitor for the development of gas phase radical-chain reactions. In the present paper we report the results of the study of radical formation on oxide and platinum containing catalysts for total oxidation as well as the study of the conditions for the initiation of a gas phase chain oxidation reaction by the catalyst surface. Special attention is given to the elucidation of the influence of the geometrical parameters of the catalyst bed arrangement in the reactor and the structural parameters of the catalyst granules themselves on the generation of radicals by surface. Based on radical accumulation data the general regularities of catalytic reactions involving surface-generated gas phase radicals are discussed.

2. Experimental

One of the modern effective and versatile methods for the study of radicals desorbed from the surface is the so-called matrix isolation ESR technique which has proved to be useful in the study of gas phase radical reactions [9]. Using this method it is possible to study the structure of radicals desorbed from the surface and determine the kinetic parameters of their formation.

The schematic diagram of the experimental set-up for the study of radical formation is shown in fig. 1a. Reactions were carried out in a quartz flow reactor with 8 mm i.d. at total pressure ≤ 10 Pa. Catalysts in a shape of spherical granules with 2 mm diameter were placed into the reactor in one layer. Reagents were fed to the reactor via fine control valves. The freezing unit installed into the ESR resonator cavity was a quartz Dewar flask cooled by liquid nitrogen to 77 K.

Catalysts 34% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $S_{\text{BET}} = 110 \text{ m}^2/\text{g}$ and 0.64% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $S_{\text{BET}} = 190 \text{ m}^2/\text{g}$ were used in the experiments. The kinetic parameters of radical formation from amines ($\text{C}_1\text{-C}_4$) and alcohols ($\text{C}_1\text{-C}_6$) of normal structure were studied.

The rates of radical formation in the experiments were determined from the accumulation curves – dependences of the intensity of frozen radical ESR signals on reaction time. Examples of various types of dependences are illustrated in fig. 2, which shows that these dependences are not always linear. The changes observed in the radical accumulation rates may be ascribed to changes of the catalyst state. Actually it has been previously mentioned [10] that the

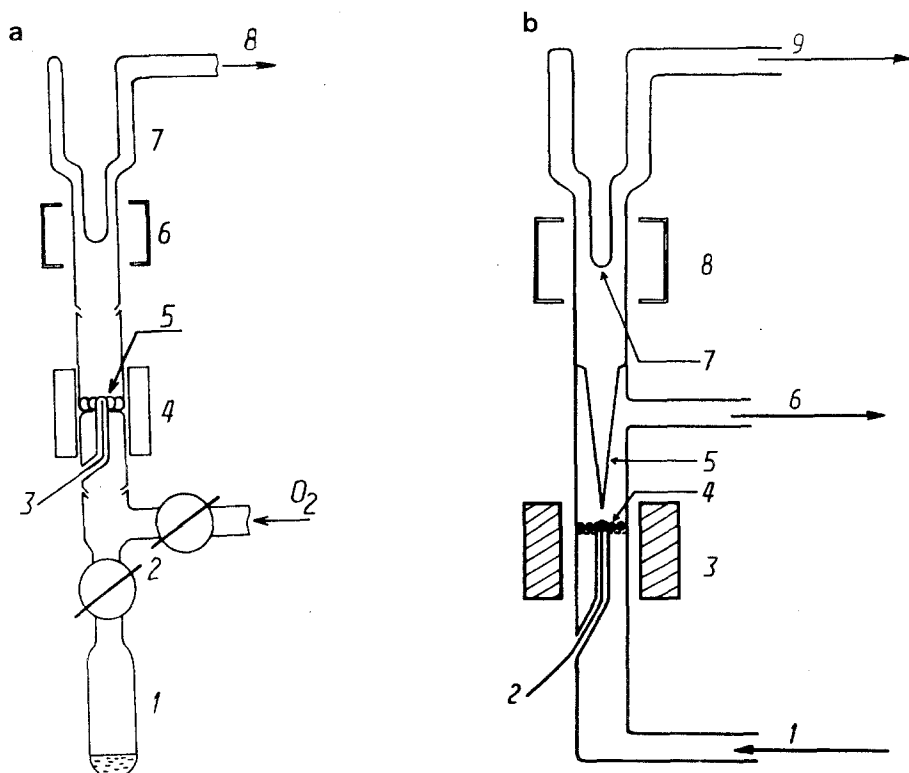


Fig. 1. (a) Experimental set-up for the study of radical formation on catalysts. (1) Flask with reagent, (2) valves, (3) thermocouple, (4) furnace, (5) catalyst layer, (6) ESR cavity, (7) Dewar flask, (8) to vacuum. (b) Schematic diagram of the apparatus for the study of heterogeneous-homogeneous reactions. (1) Reaction mixture feed, (2) thermocouple, (3) furnace, (4) catalyst layer, (5) calibrated capillary tubing, (6) reaction products outlet, (7) Dewar finger, (8) ESR cavity, (9) to vacuum system.

changes in the rates of radical formation in the reactions of alcohols on CuO (curve 2.3) were due to the reduction of the outer surface of catalyst granules. In the experiments with amines over alumina-platinum catalyst (curve 2.2) coking of the outer catalyst surface was observed. These experimental observations have shown that in order to make an accurate comparison of reactivity of reagents and catalysts in radical generation reactions a possible alteration of the state of a catalyst during the reaction should be taken into account. In the present paper the comparison of the rates in all the experiments was carried out only from radical accumulation data having linear type of dependence on the reaction time.

The chain reaction of the oxidation of *n*-propanol was studied at atmospheric pressure. GC analysis was applied to all stable reaction products. The concentration of free radicals in the gas phase over a catalyst was determined by ESR. The products were allowed to flow through a quartz capillary from the gas phase

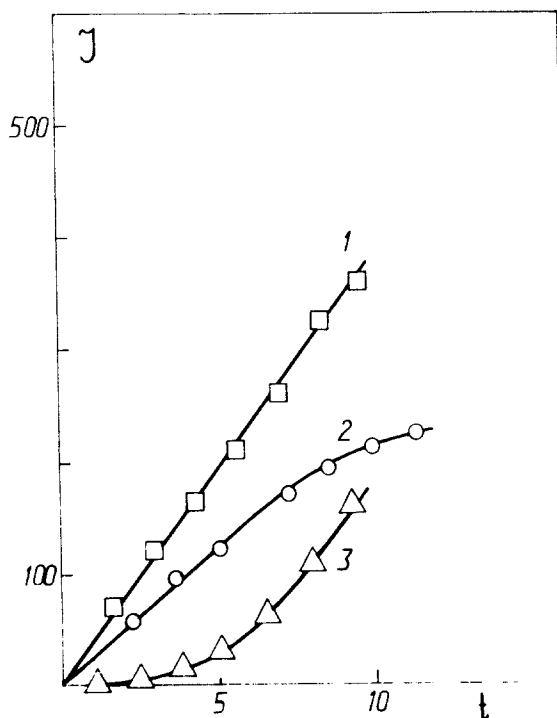


Fig. 2. Kinetic curves of accumulation of RO_2 radicals (I (arb. units) versus time (min)) upon interaction of amines and alcohols with oxygen over various catalysts. (1) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 781 K; (2) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 773 K; (4) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, CuO , 797 K.

to the low pressure region (≤ 10 Pa) and further to the Dewar finger installed in the ESR resonator cavity (fig. 1b). The tip of the capillary was placed at a distance of ≈ 0.5 mm above the catalyst layer. Catalyst samples in the experiments were of 0.5–1.0 mm fraction with the mass ≈ 50 mg. They were placed in a thin layer of ≈ 1 mm in the reactor. Reactions were performed under flow condition, the residence time being equal to about 0.07 s.

3. Results and discussion

Data on radical formation in reactions of a great number of amines and alcohols were described in detail elsewhere [10,11]. The kinetic parameters measured and the study of alkylperoxy radicals observed in experiments made it possible to propose tentative mechanisms of their formation on oxide catalysts.

The highest rates of radical formation were observed in the oxygen deficient media at $P(\text{O}_2) \leq P(\text{ROH or RNH}_2)$. At larger values of oxygen partial pressure the efficiency of radical formation decreased; this was attributed to the

Table 1

Activation energy (E , kJ/mol) and reaction rate (W , particles/m² s at 133 Pa) of RO₂ formation in reactions of alcohols at $T = 760$ K on catalysts CuCrO₄/γ-Al₂O₃ and Pt/γ-Al₂O₃

Substance	CuCr ₂ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃		Pt/γ-Al ₂ O ₃	
	E	W	E	W
CH ₃ OH	113	5.1×10^{11}	117	2.1×10^{11}
C ₂ H ₅ OH	126	4.3×10^{11}	92	5.4×10^{11}
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	121	5.0×10^{11}	105	5.5×10^{11}
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	121	5.0×10^{11}	117	4.5×10^{11}
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	121	2.5×10^{11}	113	4.7×10^{11}
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OH	117	1.8×10^{11}	121	1.9×10^{11}

effective oxidation both of initial molecules and intermediate species on a catalyst surface.

The kinetic parameters of radical formation in the reactions of amines and alcohols of normal structure are given in tables 1 and 2. The represented data make it possible to conclude that the number of radicals desorbed from the surface is sufficient for the initiation of a chain reaction in the gas phase. The least value of the radical formation rate is observed in the reactions of methylamine on γ-Al₂O₃. Under the experimental conditions at $T = 760$ K and $[\text{RNH}_2] \approx 10^{21} \text{ m}^{-3}$ the concentration of free radicals over the catalyst, $[\dot{\text{R}}\text{O}_2]$, is equal to $\approx 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Taking into account the predominating decay of radicals on the walls the length of the chain N , which is defined as the ratio of the rate of chain prolongation to that of radical decay, can be expressed as

$$N = \frac{k_p [\dot{\text{R}}\text{O}_2] [\text{RNH}_2]}{k_d [\dot{\text{R}}\text{O}_2]} = \frac{10^{-16} e^{-33500/RT} \times 10^{14} \times 10^{21}}{10^5 e^{-41900/RT} \times 10^{14}} \approx 70,$$

where $k_p = 10^{-16} e^{-33500/RT} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ is the value of the constant for chain prolongation [12], $k_d = 10^5 e^{-41900/RT} \text{ s}^{-1}$ is the constant of alkylperoxy radicals decay on the quartz surface [13]. Thus, if the temperature of a reactor is maintained close to that of a catalyst, a chain radical reaction can develop initiated by the radicals desorbed from the catalyst surface.

Table 2

Activation energy (E , kJ/mol) and reaction rate (W , particles/m² s at 133 Pa) of RO₂ formation in reactions of amines at $T = 760$ K on catalysts Pt/γ-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃

Substance	Pt/γ-Al ₂ O ₃		γ-Al ₂ O ₃	
	E	W	E	W
CH ₃ NH ₂	125	1.3×10^{10}	85	1.4×10^9
C ₂ H ₅ NH ₂	105	3.7×10^{11}	127	1.9×10^{10}
<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	105	4.2×10^{11}	117	2.6×10^{10}

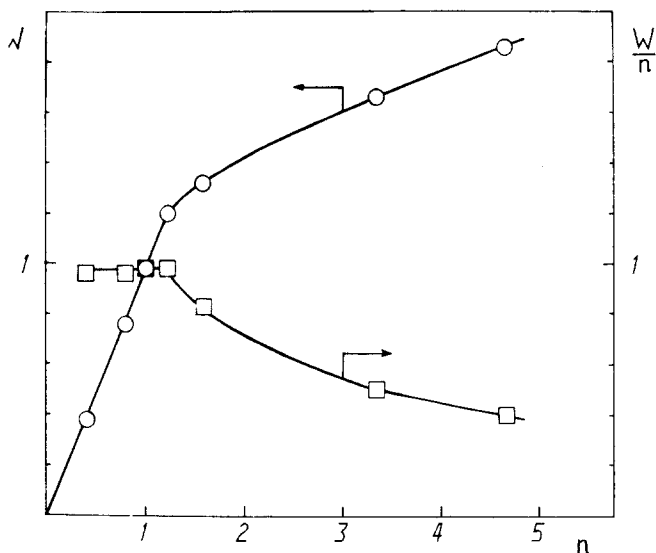


Fig. 3. Variation of radical accumulation rate W (arb. units) and efficiency of radical formation on one catalyst layer W/n with increasing the number of layers of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the reactor.

One of the characteristic features of gas phase radical reactions is the dependence of kinetic parameters on reactor geometry. In the case of heterogeneous-homogeneous reactions, reactor geometry and the catalyst distribution in a reactor are expected to have a considerable effect since the concentration of radicals in the gas phase determined from the data on radical accumulation depends on the reactions of their formation and decay and on the change of the concentrations of the components of the reaction mixture on passing the catalyst bed.

Fig. 3 shows the experimental dependence of radical accumulation rate on the mass of a catalyst sample. The number of catalyst layers was defined as the ratio of the catalyst volume to the volume of one catalyst layer. If the number of catalyst granules placed into the reactor does not compose the whole layer, the value of n should be estimated as the ratio of this number to the quantity of granules in the complete layer. As can be seen from fig. 3, the contribution of secondary reactions and the change of the mixture composition is small at the initial linear part of the dependence of the reaction rate on the number of catalyst layers. The efficiency of surface generation of gas phase radicals decreases with the increase of the number of catalyst layers.

Thus, in experiments with one catalyst layer it is possible to relate the rates of radical formation to the mass of the catalyst sample used in an experiment. However, the problem of the determination of the specific rate of radical formation from the data on radical accumulation has still to be clarified. The experimental observation of the change of the rates of radical formation due to the change of the state of the outer catalyst surface described previously [10]

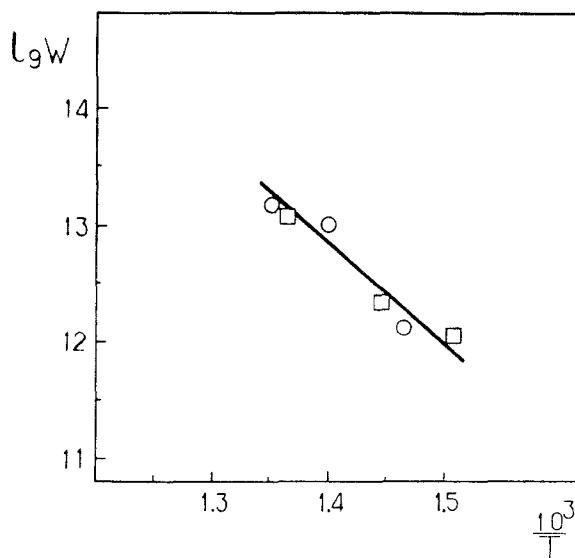


Fig. 4. Temperature dependences of accumulation of RO_2 radicals W (particles/g) at $P_{\text{RNH}_2} = 133.3$ Pa) in reactions of $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ with O_2 over $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\circ) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (\square).

allows the assumption that under the reaction conditions the outer geometrical surface of a catalyst is active in the formation of gas phase radicals. To verify this assumption a reaction with the formation of radicals was conducted using samples of alumina having the same geometrical dimension but different pore

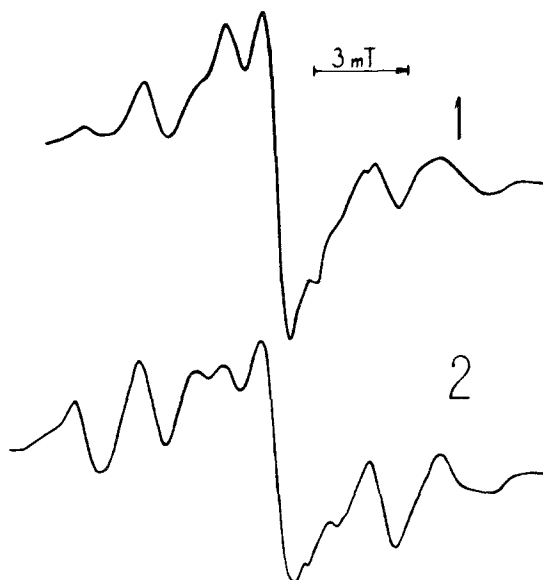


Fig. 5. ESR spectra of species produced in the photolysis of RO_2 radicals formed upon interaction of $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ with oxygen over (1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

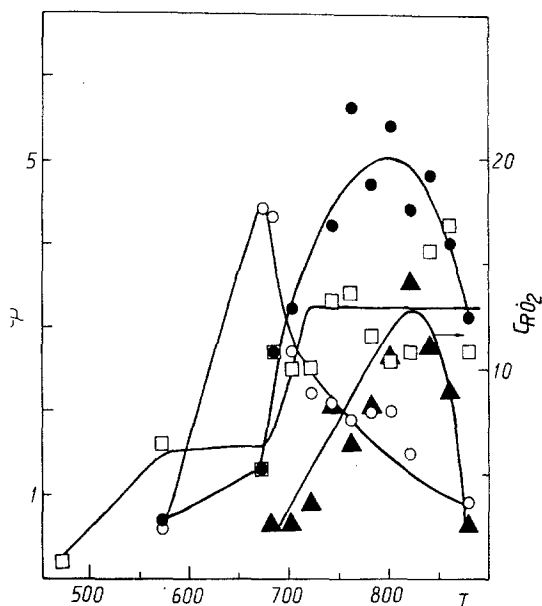


Fig. 6. The formation of radicals ($\times 10^{11}$ particles/ml) and stable products (vol%) of *n*-propanol oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ versus temperature. $C_{\text{ROH}} = 20.0$ vol%, $C_{\text{O}_2} = 15.4$ vol%. (\square) CH₃CH₂CHO, (\circ) CH₂=CHCH₃, (\bullet) CO₂, (\blacktriangle) RO₂.

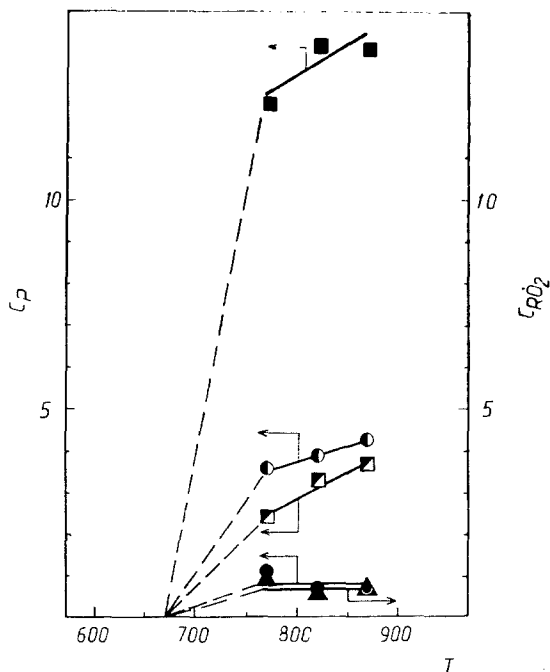


Fig. 7. The formation of radicals ($\times 10^{11}$ particles/ml) and stable products (vol%) of *n*-propanol oxidation in empty reactor versus temperature. $C_{\text{ROH}} = 20.2$ vol%, $C_{\text{O}_2} = 13.9$ vol%, (\blacksquare) CO, (\bullet) C₂H₄, (\blacksquare) CH₄, (\bullet) CO₂, (\blacktriangle) RO₂.

structure and S_{BET} : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with mean pore radius (r_m) 40–100 Å and $S_{\text{BET}} = 220 \text{ m}^2/\text{g}$, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with $r_m = 1000 \text{ Å}$ and $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$. The reactor was loaded with equal number of catalyst granules. In the temperature range 673–773 K the rates of radical accumulation on these catalysts were found to be practically the same, with E_{eff} being $115 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ (fig. 4).

Fig. 5 shows the spectra of radicals formed after the photolysis of alkylperoxy radicals obtained in the reactions of ethylamine with oxygen on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The use of this technique for the study of the structure of peroxy radicals formed in the oxidation reactions of alcohols and amines over oxide catalysts was discussed previously in detail [10,11]. For ethylamine reactions both on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, after the irradiation the ESR spectra exhibit six components with 2.0–2.7 mT splitting with traces of hyperfine structure side components. These spectra can be assigned to ethyl radicals. The close values of effective activation energies of radical formation and close chemical composition of the oxides used as well as the data on radical photolysis make it possible to assume the similar mechanisms of radical formation on γ - and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

The data on the dependence of radical formation rate on the mass of a catalyst sample and the evidence for the activity of outer catalyst surface in radical formation seem to be general for high temperature heterogeneous catalytic reactions with the participation of radicals. Taking into consideration the results obtained, the values of the rates given in the tables should be increased by a factor of $\approx 10^4$ and therefore the specific rates of radical formation at 760 K would be $\approx 10^{15} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ which is comparable to specific rates of catalytic oxidation.

The experimental confirmation of the possibility of the development of a gas phase chain reaction initiated by the surface of total oxidation catalysts is considered in detail in ref. [14]. Here we present as an example the data on the formation of free radicals and stable reaction products in the presence of a catalyst (fig. 6) and in an empty reactor (fig. 7) upon the variation of temperature. As can be seen from the figures a homogeneous radical reaction initiated by the surface starts at 650–700 K, and the radical formation in an empty reactor is observed only at 750–800 K. The compositions of reaction products are also quite different. The presence of a catalyst leads to the increase of the yield of oxidation products; the correlation of the change of the concentrations of radicals and CO_2 is observed which is typical for branched chain reactions of hydrocarbons oxidation.

4. Conclusion

The experimental data obtained show that on total oxidation catalysts and aluminas alkylperoxy radicals can be formed, their concentration being sufficient for the initiation of a gas phase chain reaction. At fairly high temperatures

typical for heterogeneous–homogeneous reactions the catalyst pore structure and S_{BET} do not play a significant role in reactions of radical formation and decay. Apparently, the outer catalyst surface takes the main part in the desorption of radicals into the gas phase.

References

- [1] W. Martir and J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3728.
- [2] A.A. Muradyan, K.G. Gazaryan, T.A. Garibyan and A.B. Nalbandyan, *Oxid. Commun.* 5 (1983) 463.
- [3] D.J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang and J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 58.
- [4] K.D. Campbell, E. Morales and J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7900.
- [5] R.A. Bakhchadjan, I.A. Vardanyan and A.B. Nalbandyan, *Khim. Fiz.* 5 (1986) 393.
- [6] N.A. Vasilieva, E.A. Paukshtis and R.A. Buyanov, *Izv. SO Akad. Nauk SSSR ser. khim.* 1 (1983) 97.
- [7] V.V. Azatyan and R.G. Aivazyan, *Kinet. Katal.* 27 (1986) 1086.
- [8] G.I. Golodets and V.M. Vorotyntsev, *Kinet. Katal.* 26 (1985) 879.
- [9] A.B. Nalbandyan and A.A. Mantashyan, *Elementary Processes in Slow Gas Phase Reactions* (Yerevan, 1975) (in Russian).
- [10] V.K. Yermolaev, S.N. Pak, L.G. Krishtopa, Z.R. Ismagilov and K.I. Zamaraev, *Khim. Fiz.* 7 (1988) 1141.
- [11] Z.R. Ismagilov, S.N. Pak, V.K. Yermolaev and K.I. Zamaraev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR (phys. chem.)* 298 (1988) 637.
- [12] V.N. Kondratiev, *Rate Constants of Gas Phase Reactions* (Nauka, Moscow, 1970) (in Russian).
- [13] E.G. Garibyan, A.A. Muradyan and T.A. Garibyan, *Armyanskii Khim. Zh.* 31 (1978) 466.
- [14] Z.R. Ismagilov, S.N. Pak and V.K. Yermolaev, *J. Catal.*, in press.

Heterogeneous–Homogeneous Reactions Involving Free Radicals in Processes of Total Catalytic Oxidation

Z. R. ISMAGILOV, S. N. PAK, AND V. K. YERMOLAEV

Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk 90, Prospekt Akademika Lavrentieva, 5, Russia

Received July 23, 1991; revised February 13, 1992

Using a modified matrix isolation ESR technique conditions for initiation of a heterogeneous–homogeneous reaction by total oxidation catalysts $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 0.64% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and reaction dependences at atmospheric pressure have been studied. The dependences of homogeneous component contribution into the total conversion on the concentration and the ratio of reactants and catalyst temperature have been established. © 1992 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

One of the specific features of total catalytic oxidation reactions is a possibility to initiate gas-phase homogeneous radical reactions by the catalyst surface (1, 2). Numerous studies of the formation steps of radicals on solid contacts were discussed in Review (3). Direct detection of surface generated gas-phase radicals allows us to perform more detailed mechanistic studies of catalytic reactions on the level of active intermediates and to obtain data on the steps of initiating homogeneous radical reactions.

At the same time the character of catalyst contribution to these reactions has been studied insufficiently. The known high activities of total oxidation catalysts due to the presence of highly reactive surface oxygen suggest that the surface of oxide catalysts can be a strong inhibitor for radical-chain oxidation (4).

On the surface of both oxide and Pt-containing catalysts free radicals can be formed and desorbed into the gas phase (5–7). Effective formation of radicals was observed at relatively low temperatures (673–773 K) compared to flame combustion temperatures. The formation of surface radicals was the most efficient in the conditions of oxygen deficiency. Kinetic parameters for the formation of radicals were determined from

the kinetic dependences of their accumulation. It permitted us to propose formation mechanisms of radicals for catalytic transformation of alcohols and amines. These experiments were carried out at low pressures, $P \leq 10$ Pa, and in conditions for the detection of radicals selected so that after the desorption of radicals from the catalyst the contribution of secondary transformations of radicals would be minimal. With increasing the concentration of reactants and rising the total pressure up to 1 atm. (i.e., reaction conditions approach real oxidation processes) secondary reactions of radicals in the gas phase become possible. Hence one could expect principle changes in the observed dependences. The aim of the present study was to examine a possibility for the formation of radicals on total oxidation catalysts and for the realization of heterogeneous–homogeneous reactions at atmospheric pressure.

METHODS

The object of our study was the reaction of *n*-propanol oxidation over 34% $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 0.64% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts at atmospheric pressure. A thin layer of catalyst samples $\cong 50$ mg, 0.5–1.0 mm fraction were placed into a quartz reactor with inner diameter 12 mm. Standard pretreatment of catalysts before experiments was their heat-

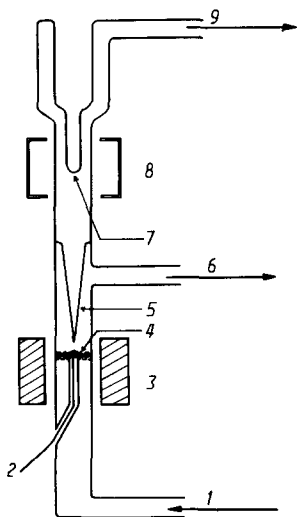


FIG. 1. Experimental setup: (1) feed of reaction mixture into the reactor; (2) thermocouple; (3) furnace; (4) catalyst layer; (5) quartz capillary; (6) outlet of reaction products; (7) freezing finger; (8) ESR spectrometer cavity; (9) to vacuum system.

ing for an hour in flowing oxygen at 773 K and then treatment in helium.

Experiments were carried out in a flow reactor with the residence time $\tau \approx 0.06$ s. Reaction mixtures were prepared from commercially available gases: analytical grade O_2 and He. To supply alcohol to the reaction mixture and control ROH concentrations a saturator was used.

Stable reaction products were analyzed using a gas chromatographic method. Carbon dioxide and organic compounds were separated in a 2-m long Porapak Q column in the linear temperature programmed mode. CO , O_2 , and CH_4 were separated in a 1-m long column packed with molecular sieves NaX at $T = 25^\circ C$.

Concentrations of radicals in the gas phase over a catalyst were determined using a modified matrix isolation ESR technique (8). The experimental setup is schematically represented in Fig. 1. Part of the products from the reaction zone at atmospheric pressure were fed through a capillary placed at a distance 0.5 mm above the catalyst into the low-pressure (≤ 10 Pa) region, and then

to the Dewar finger cooled to 77 K and localized in the cavity of the ESR spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSION

Preliminary experiments were carried out without catalyst. Noticeable conversions of *n*-propanol in an empty reactor were observed only above 770 K. Composition of reaction products (CO , methane, ethylene) suggests that in this case alcohol pyrolysis takes place. In the presence of catalysts the reaction started at much lower temperatures (473 K for platinum and 573 K for aluminum-copperchromium catalysts). The main reaction products were propionaldehyde and CO_2 . During *n*-propanol oxidation radicals were detected over catalysts.

At 723 K for the mixture with $C_{O_2} = 15$ vol.% and $C_{ROH} = 20$ vol.% and for the observed reaction order with respect to an alcohol equal to unity (6, 7) the estimated value of radical concentration is about 10^{14} ml^{-1} . Experimental concentration of radicals is equal to $\approx 10^{11}$ ml^{-1} . The consideration of the reaction of chain propagation: $RO_2 + ROH \rightarrow ROOH + R'CHOH$ with taking into account experimental data $C_{RO_2} \approx 10^{11}$ ml^{-1} and $C_{ROH} = 2.0 \times 10^{18}$ ml^{-1} has shown that the lifetime of surface radicals desorbed into the gas phase equals $\tau = 1/(k C_{ROH}) \approx 10^{-9}$ s, where $k \approx 10^{-10}$ ml s for bimolecular reactions, and is by seven orders of magnitude lower than the residence time of reaction mixtures in the volume between the catalyst surface and the capillary tip (3.6×10^{-2} s). It means that under experimental conditions practically all initial radicals have enough time to take part in the reaction of chain propagation.

The comparison of ESR spectra of radicals with those obtained previously at low pressures indicates that the nature of radicals accumulated changes. It means that the radicals registered during reactions at atmospheric pressure are products of secondary reactions in free volume. ESR spectra of radicals frozen out from the gas phase in experiments with oxide and alumina-platinum catalysts are presented in Fig. 2. Unlike

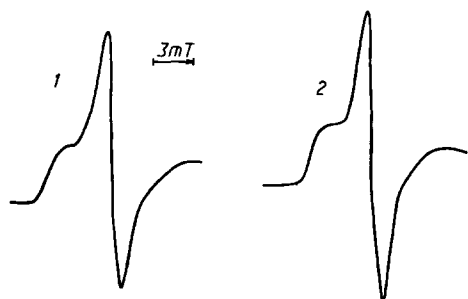


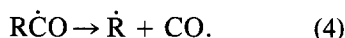
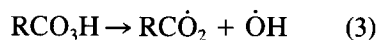
FIG. 2. ESR spectra of radical frozen out from gas phase at 77 K after oxidation of *n*-propanol over $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) and $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

alkylperoxy radicals observed in experiments with the formation of radicals at low pressures, at atmospheric pressure one can observe the predominant accumulation of radicals whose spectra are mixtures of the intensive singlet and of the alkylperoxy signal having typical axial anisotropy of *g*-factor. Apparently, paramagnetic centers with an unshared electron localized on the oxygen atom or delocalized over several oxygen atoms dominate among the radicals accumulated (e.g., $\dot{\text{R}}\text{CO}$, $\text{RCO}_3\dot{\text{O}}$), whose formation is typical for branched chain oxidation reactions.

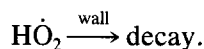
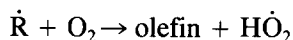
Comparative studies of the temperature dependence of the concentrations of stable reaction products and radicals show that the appearance of radicals in the gas phase is accompanied by drastic changes in the yield of oxidation products: propionaldehyde and CO_2 (Fig. 3). The shape of the plotted temperature dependence of the yield of radicals and stable products is practically the same for oxide and alumina-platinum catalyst. The observed bell-shaped curves for the concentration of radicals and CO_2 are similar to the known temperature dependence of the rate for the gas-phase chain degenerated-branched reaction (9).

The initial rise in the rate of gas-phase total oxidation reactions can be due to the increase in the rates of chain propagation and branching, which leads to the growing number of active centers. Chain branching

is usually ascribed to the reactions involving acetyl radicals, which is in agreement with the interpretation of experimental ESR spectra. The observed negative sign of the temperature coefficient for the rate of gas-phase oxidation can be due to the change in the transformation route of acetyl radicals (9):



With increasing temperature, reaction (4) becomes prevailing, hence the branching rate decreases. Further transformations of formed radicals diminish the concentration of radicals in the gas phase (10):



Our experiments showed that with decreasing the concentration of RO_2 those of CO and ethylene actually rise.

ESR spectra of the radicals accumulated at atmospheric pressure and the type of changes in the formation of oxidation products and in the concentrations of gas-phase radicals evidence in favor of the development of a branched chain reaction initiated by catalysts. In this connection one should expect that with varying the concentrations and the ratio of reactants, the dependences in the accumulation of radicals to the data on their formation at low pressures (5-7) would change.

The formation of stable products and radicals with varying the oxygen content in the reaction mixture and $C_{\text{O}_2} < C_{\text{ROH}}$ is illustrated in Fig. 4. It has been shown previously (6, 7) that the desorption rate of radicals at $P_{\text{O}_2} < P_{\text{ROH}}$ is independent of the partial pressure of oxygen. The rise in the concentration of radicals with increasing the oxygen concentration (Fig. 4) can be due to the branching reaction in the gas phase.

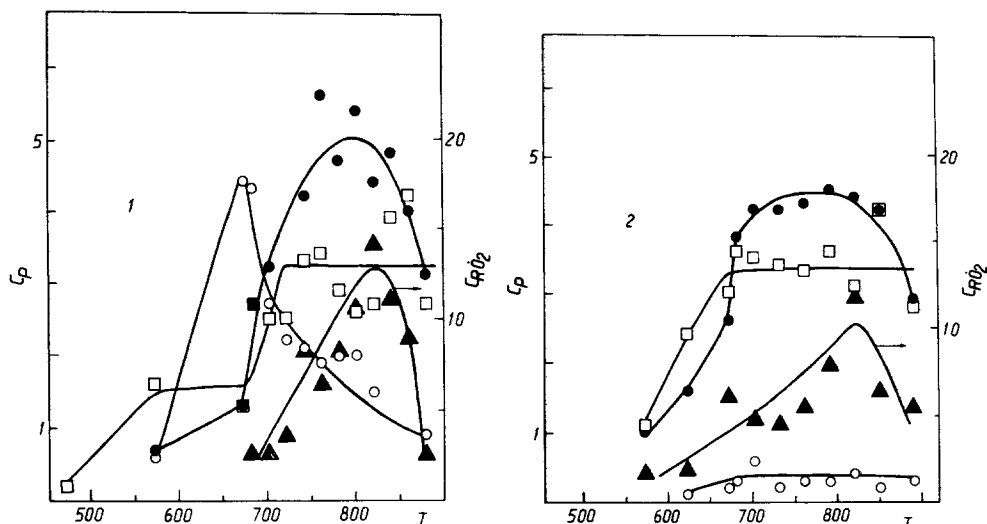


FIG. 3. Temperature dependences of concentrations of radicals ($C_{RO_2} \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$) and stable reaction products (C_p , vol.%) after oxidation of *n*-propanol over catalysts: (1) Pt/ γ -Al₂O₃, $C_{ROH} = 20.0$ vol.%, $C_{O_2} = 15.4$ vol.%; (2) CuCr₂O₄/ γ -Al₂O₃, $C_{ROH} = 20.5$ vol.%, $C_{O_2} = 10.8$ vol.%; (□) CH₃CH₂CHO, (○) CH₂=CHCH₃, (●) CO₂, (▲) RO₂.

With further increasing the oxygen concentration up to its stoichiometric value, periodic flashes spreading opposite to the flow of reactants were observed, and apparently that is why no radicals above catalysts were

detected in these conditions. Reaction products were CO₂ and water. It should be noted that at lower concentrations of reactants in the stoichiometric mixtures of ROH (3.5 vol.%) and O₂ (17.2 vol.%) purely heterogeneous oxidation was observed. The formation of oxidation products and radicals with varying the alcohol concentration in the reaction mixture is illustrated in Fig. 5. For intermediate concentrations (e.g., $C_{ROH} = 11$ vol.%) under the lack of oxygen the concentrations of radicals in the gas phase were stationary.

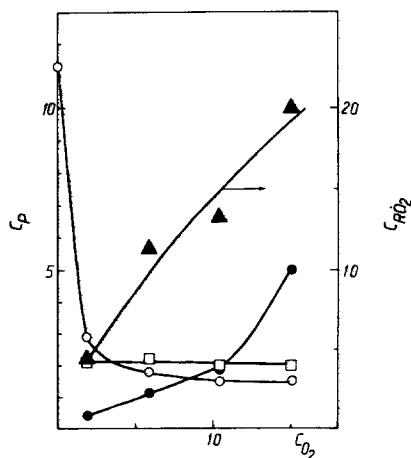


FIG. 4. Effect of oxygen concentration in initial mixture on accumulation radicals ($C_{RO_2} \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$) and stable products (C_p , vol.%) in oxidation of *n*-propanol over Pt/ γ -Al₂O₃, $C_{ROH} = 27.6$ vol.%, $T = 823$ K. (□) CH₃CH₂CHO, (○) CH₂=CHCH₃, (●) CO₂, (▲) RO₂.

As mentioned above, heterogeneous-homogeneous oxidation of stoichiometric mixtures proceeds with periodic ignitions of the reaction mixture. When oxidation reactions in stoichiometric mixtures were carried out at lower concentrations of reactants, these flashes were less intensive, which permitted to record periodic changes in the catalyst temperature (Fig. 6).

It should be noted that heterogeneous-homogeneous reactions initiated by catalysts are observed at relatively lower temperatures (600–700 K) compared to the

combustion of organic compounds in the presence of catalysts (>1000 K) (1). The data of (1) show that at such high temperatures the nature of an active component exerts almost no effect on the generation of active radicals that are likely to be cracking products of the molecules oxidated. In our study species participating in heterogeneous-homogeneous reactions are the oxygen-containing organic radicals and the reactions develop at temperatures lower than those necessary for the cracking-directed reactions. It has been shown previously (5-7) that in these conditions the generation of radicals depends on the nature of catalyst active components and the nature and the chemical structure of reactants.

CONCLUSIONS

The results indicate that at atmospheric pressure in the presence of typical total oxidation catalysts a branched chain oxidation reaction initiated by the surface can develop. The contribution of the homogeneous component into the total conversion de-

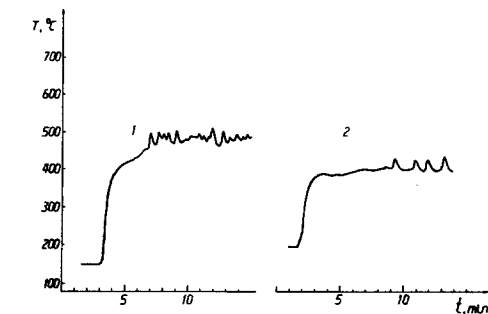


FIG. 6. Periodic changes of catalyst temperature in oxidation of *n*-propanol (11.2 vol.%) by stoichiometric amount of oxygen (50.7 vol.%) over catalysts: (1) Pt/ γ - Al_2O_3 , (2) $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma$ - Al_2O_3 .

pends on the concentration and the ratio of reactants in the gas phase. At low concentrations of reactants the oxidation is purely heterogeneous and takes place on the surface. At high alcohol concentrations in the mixture heterogeneous-homogeneous, oxidation can take place. In this case the contribution of the homogeneous route rises with increasing the ratio O_2/ROH .

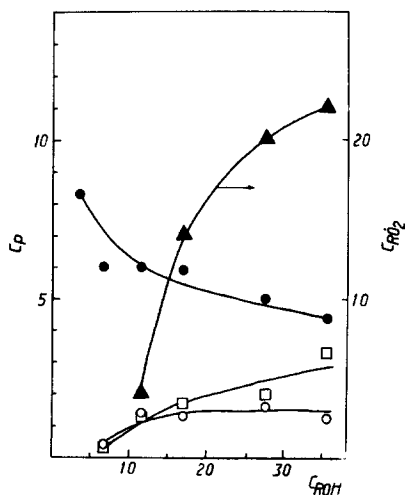


FIG. 5. Effect of alcohol concentration in initial mixture on accumulation of radicals ($C_{R_{O_2}} \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$) and stable products (C_p , vol.%) in oxidation of *n*-propanol over Pt/ γ - Al_2O_3 , $C_{O_2} = 15.0$ vol.%, $T = 823$ K. (\square) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, (\circ) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$, (\bullet) CO_2 , (\blacktriangle) RO_2 .

REFERENCES

1. Pfefferle, L. D., and Pfefferle, W. C., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **29**(2&3), 219 (1987).
2. Prasad, R., Kennedy, L. A., Ruckenstein, E., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**(1), 1 (1984).
3. Driscoll, D. J., Campbell, K. D., and Lunsford, J. H., *Adv. Catal.* **35**, 139 (1987).
4. Golodets, G. I., and Vorotyntsev, V. M., *Kinet. Katal.* **26**, 879 (1985).
5. Ismagilov, Z. R., Pak, S. N., Yermolaev, V. K., and Zamaraev, K. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **298**, 637 (1988).
6. Yermolaev, V. K., Pak, S. N., Krishtopa, L. G., Ismagilov, Z. R., and Zamaraev, K. I., *Khim. Fiz.* **7**, 1141 (1988).
7. Ismagilov, Z. R., Pak, S. N., and Yermolaev, V. K., in "Proceedings of the 9th Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, Novosibirsk, 1990," p. 193.
8. Nalbandyan, A. B., and Mantashyan, A. A., "Elementary Processes in Slow Gas-Phase Reactions," Yerevan, 1975.
9. Enikolopyan, N. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **119**, 520 (1958).
10. Shtern, V. Ya., "The Mechanism of Hydrocarbon Oxidation in Gas Phase," Moscow, 1960.

CHAPTER 4
**Development of scientific basis for the
production of monolith supports and
catalysts. Establishment of the first
national production facility.**

УДК 66.097.1

РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В РОССИИ

З.Р. Исмагилов

В настоящее время исследования в области разработки блочных катализаторов на носителях из металла и керамики являются одним из важнейших научных направлений экологического катализа.

Блочные катализаторы сотовой структуры имеют ячеистую структуру с параллельными каналами определенной геометрии и с тонкими разделяющими стенками между ними. Они обладают рядом уникальных свойств и характеризуются значительной однородностью геометрической структуры, максимальным соотношением геометрической поверхности к объему, низким гидравлическим сопротивлением, а также высокой механической прочностью и термостабильностью. Блочные катализаторы можно использовать в самых различных химических процессах и отраслях химической промышленности. Наиболее оправдано их применение для процессов с высокими экзотермическими эффектами при малых временах контакта и высоких объемных скоростях.

Блочные катализаторы широко используются в западных странах [1–4]. Известные

фирмы "Corning", "Engelhard" (США), "Siemens", "Degussa", "BASF" (ФРГ), "NGK" (Япония), "Haldor Topsoe" (Дания) и др. производят блочные сотовые носители и катализаторы. Наибольшее применение сотовые катализаторы нашли для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (США, Западная Европа) и дымовых газов ТЭС от оксидов азота (ФРГ, Австрия, Япония).

В России и странах СНГ исследования в области приготовления блочных катализаторов начали проводить в 80-х гг. Как и в западных странах, это было обусловлено потребностью в новых катализаторах и новых технологиях для решения все более остро встающих проблем охраны окружающей среды от вредных выбросов промышленности, энергетики и транспорта.

Ранее были проведены два Всесоюзных семинара по блочным катализаторам в Перми (1990 г.) и Новосибирске (1992 г.), на которых наибольшая часть докладов была посвящена проблемам защиты окружающей среды [5, 6].

Приготовление сотовых носителей методом

экструзии в закрепляющий раствор разрабатывалось в Куйбышевском Политехническом Институте (г. Самара) [7]. В Институте физической химии им. Писаржевского [8], в Институте газа и в Институте проблем материаловедения (г. Киев) [9] методом экструзии были приготовлены сотовые носители из кордиерита, силикагеля, нитридов и др., а также катализаторы для очистки дымовых газов от СО и оксидов азота.

В Институте органического катализа и электрохимии (г. Алма-Ата) совместно с ИК СО РАН было организовано опытное промышленное производство катализаторов очистки отработавших газов на металлических блоках [10, 11].

Тематика блочных катализаторов привлекает внимание многих исследовательских коллективов в России. В ГИПХ изучается синтез блочных катализаторов для процесса DeNOx и очистки отработавших газов дизельных двигателей [12].

Широко известны фундаментальные исследования в области блочных мембранных катализаторов, проводимые в Университете дружбы народов (г. Москва) [13].

Блочные структуры на основе металлических и керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) создаются в РИЦ (г. Пермь) [14].

В Омском филиале Института катализа СО РАН были разработаны и приготовлены блоки на основе углеродных материалов [15].

В институте катализа СО РАН (г. Новосибирск) совместно с Институтом технической химии УрО РАН и Пермским заводом высоковольтных электроизоляторов – АО "ЭЛИЗ" (г. Пермь) в 1986 г. были начаты НИОКР по созданию отечественной технологии производства сотовых блочных катализаторов [16–18]. Результатом совместных усилий стало создание первого промышленного производства таких катализаторов на базе АО "КерамЭк". В настоящее время производственные мощности АО "КерамЭк" составляют до 100 т носителей в год и легко могут быть расширены на площадях АО "ЭЛИЗ". Катализаторы, наработанные в АО "КерамЭк", успешно эксплуатируются на промышленных установках: в процессе очистки хвостовых газов установки Клауса на Новоуфимском НПЗ (загрузка 2 м³) [19], в установках очистки газов дыхания от метанола на Томском нефтехимическом комбинате [20], в установках двухстадийного сжигания топлива [21] и др.

С целью усиления фундаментальных исследований в 1993 г. в составе отдела экологи-

ческого катализа ИК СО РАН была организована лаборатория блочных носителей и катализаторов. Имеются следующие основные направления работ в ИК СО РАН по блочным катализаторам:

катализаторы для процесса прямого одностадийного окисления сероводорода в серу;

катализаторы селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком;

массивные катализаторы на основе TiO₂ или замещенных цеолитов для процесса восстановления оксидов азота углеводородами; нанесенные катализаторы для процесса DeNOx;

нанесенные оксидные и смешанные катализаторы (оксиды переходных металлов и благородные металлы) для сжигания топлив;

нанесенные катализаторы для очистки промышленных выбросов от органических примесей;

нанесенные катализаторы для систем нейтрализации отработавших газов (СНОГ) автотранспорта;

катализаторы для окислительной димеризации метана;

катализаторы для жидкофазного окисления органических примесей в сточных водах.

В последние годы в ИК СО РАН начаты работы по синтезу массивных перовскитных катализаторов, нанесение высокодисперсного TiO₂ на сотовые блоки для фотокаталитических процессов очистки газовых выбросов, а также математическое моделирование процессов обезвреживания газовых выбросов на блочных катализаторах.

В области применения блочных катализаторов для защиты окружающей среды значительные результаты были получены в рамках успешного международного сотрудничества между ИК СО РАН и ECN в рамках гранта Министерства поддержки науки (Нидерланды). По совместным планам были выполнены исследования по синтезу катализаторов окисления аммиака до молекулярного азота, разрабатываются мембранные носители на основе оксидной керамики для неорганических мембранных каталитических реакторов [22], разработаны методы нанесения перовскитных активных компонентов на керамические и металлические ВПЯМ [23], и исследовано нанесение углеродистых покрытий на керамические носители сотовой и ячеистой структуры.

В целом накоплен значительный объем научных знаний, опыт синтеза блочных носителей и катализаторов, а также наработаны опытно-промышленные партии катали-

затов. На основе наших научных контактов и совместной активности с Уральским электрохимическим комбинатом (УЭКХ) было инициировано создание производства блочных катализаторов для СНОГ по лицензии фирмы "Engelhard" на УЭКХ.

Во всесоюзном теплотехническом институте (г. Москва) созданы экспериментальные стенды для испытаний полноразмерных блочных катализаторов процесса DeNOx, блочные катализаторы для СНОГ испытываются на стендах. В Институте катализа СО РАН разработана и создана полифункциональная установка для испытаний блочных катализаторов с сечением 75×75 мм в различных технологических процессах.

Значительные достижения исследователей из университетов, отраслевых институтов и промышленности разных городов были продемонстрированы на Международном семинаре "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", состоявшемся в Санкт-Петербурге 19–22 сентября 1995 г. [24].

Изложенное выше дает уверенность в наступлении качественно нового расширенного этапа в использовании блочных катализаторов для охраны окружающей среды в России.

Библиографический список

1. *Irandoost S., Anderson B.* //Catal. Rev. Sci. Eng. 1988. V. 40. P.341.
2. *Cybulski A., Moulijn J.A.* //Catal. Rev. Sci. Eng. 1994. V. 36. P. 179.
3. *Heck M., Farrauto R.J.* //Catalytic Air Pollution Control. Commercial Technology. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
4. *Hums E., Joisten M., Muller R. e.a.* //Proceed. 1st World Congress "Environmental Catalysis". Rome: 1995. P. 23.
5. //Тез. докл. Всесоюз. конф. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Новосибирск: 1990.
6. //Тез. докл. Всесоюз. конф. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Новосибирск: 1992.
7. *Фомичев Ю.В., Деменкова Е.П., Курчаткин В.М., Лисянский М.П.* //Тез. докл. Всесоюз. конф. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Новосибирск: 1990. С. 18.
8. *Марцинюк М.Г., Орлик С.Н., Остапюк В.А.* //Тез. докл. Всесоюз. конф. "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Новосибирск: 1992. С. 80.
9. *Денисов А.А., Наливка Г.Д., Охалкин А.Г.* //Там же. С. 42.
10. *Закарина Н.А., Юсупова М.К.* //Там же. С. 96.
11. *Сафронов В.М., Курашвили Л.М., Бродский А.Р.* //Там же. С. 101.
12. *Юрченко Е.Н., Новиков Л.А., Храмов Б.Л., Петров Ю.В.* //Там же. С. 67.
13. *Грязнов В.М., Гулянова С.Г., Серов Ю.М.* //Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 35.
14. *Федоров А.А.* Высокопроницаемые ячеистые катализаторы. Екатеринбург: 1993.
15. *Бакланова О.Н., Илаксин Г.В., Давыдова В.Ю.* и др. //Тез. докл. 1-го Семинара Сибирского общества материаловедения. Новосибирск: 1995. С. 30.
16. А.с. № 4308563/04 СССР //Открытия. Изобретения. 1987.
17. А.с. № 4477625/04 СССР //Открытия. Изобретения. 1988.
18. Пат. № 93053116 РФ.
19. *Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Khairulin S.R.* e.a. //Hydrocarbon Technology International Quarterly. Winter 1994/95. P. 59.
20. *Исмагилов З.Р., Курина Л.Н., Шкрабина Р.А.* и др. //Тез. докл. IX-го совещания "Проблемы и перспективы развития Томского нефтехимического комплекса. Томск: 1995. С. 118.
21. *Ismagilov Z.R.* //Proceed. the 1-st World Congress "Environmental Catalysis". Rome. 1995. P. 145.
22. *Shkrabina R.A., Pex P., Bonekamp B.* e.a. //React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 54. P. 181; P. 193.
23. *Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Ketov A.A.* e.a. //Synthesis and Properties of Advanced Catalytic Materials. In Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Pittsburgh. 1995. V. 368. P. 321.
24. //Тез. докл. Междун. семинара "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры". Ч. 1, Ч. 2. Новосибирск: 1995.

RKCL2894

MONOLITHIC CATALYST DESIGN, ENGINEERING AND PROSPECTS OF APPLICATION FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION IN RUSSIA

Z.R. Ismagilov

Federal Scientific Center, Boreskov Institute of Catalysis,
Novosibirsk 630090, Russia

Received October 2, 1995

Accepted January 13, 1997

Abstract

This paper gives a brief description of the background and perspectives for application and development of monolithic materials in Russia.

Keywords: Monolith, catalysts, NO_x abatement, catalytic combustion, H₂S oxidation

Monolithic catalysts possess a number of unique properties, and they are widely used in Western countries [1-4]. Well known companies such as: Corning, Engelhard (USA), Siemens, Degussa, BASF (FRG), NGK (Japan), Haldor Topsoe (Denmark) and others produce monolithic honeycomb supports and catalysts. The main applications of honeycomb catalysts are automotive exhaust control (USA, Japan, Western Europe) and power plant flue gas purification from nitrogen oxides (Japan, FRG, Austria). In Russia and other countries of the Former Soviet Union the research in the field of preparation of monolithic catalysts started in the 80's. As in the West, the necessity in the creation of novel catalysts and technologies for solution of environmental protection problems caused by the growing pollution of the atmosphere with toxic emissions from industry, energy production and transport was the main motivation for this research.

Earlier, two National seminars on monolithic catalysts were organized in Perm (1990) and Novosibirsk (1992), where most of the presentations were devoted to environmental problems [5, 6].

The preparation of honeycomb supports by extrusion into the solution of fixing agents was developed at Kuibyshev Polytechnical Institute (Samara) [7]. Honeycomb supports on the basis of cordierite, silica gel, nitrides, *etc.* and catalysts for the purification of flue gases from CO and nitrogen oxides were prepared by extrusion at Pizarzhevsky Institute of Physical Chemistry [8], Gas Research Institute and Institute of Problems of Materials Technology (Kiev) [9]. A joint venture for the pilot scale manufacture of automotive exhaust purification catalysts on metal monoliths was organized by Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry (Alma-Ata) and Borekov Institute of Catalysis (BIC) (Novosibirsk) [10, 11]. The field of monolithic catalyst design and preparation attracts many research teams in Russia. Research on the synthesis of monolithic catalysts for DeNO_x and Diesel engine exhaust purification is being carried out at State Institute of Applied Chemistry (St.Petersburg) [12].

The studies in the field of membrane catalysts performed in University of Peoples' Friendship (Moscow) are known worldwide [13].

Monolithic structures based on metal and ceramic highly permeable cell materials (HPCM) or foam materials are being developed at State Engineering Center in Perm [14].

At Omsk Department of BIC honeycombs on the basis of carbon materials were designed and prepared [15]. BIC has started Research and Design work for creation of a domestic technology of monolithic honeycomb catalysts in 1986 in cooperation with the Institute of Technical Chemistry and Perm Plant of High-Voltage Insulators (now Stock-Holding Company "ELIZ") [16-18]. The results of this cooperation led to the creation of the first Russian commercial production of monolithic catalysts in a newly founded Stock-Holding Company "KeramEk". Currently, the annual production capacity of this company is 100 tons of honeycomb supports and catalysts, and, if necessary, it can be easily increased on the production areas. Catalysts produced by "KeramEk" are successfully used in industrial installations: in the Claus process for the plant tail gas purification (catalyst loading 2 m³) at Novoil Refinery (Ufa) [19], for the catalytic removal of methanol vapor at Tomsk Petrochemical Complex [20], in installations for an environmentally friendly two-stage natural gas combustion [21], *etc.*

The main directions of the research activities on monolithic catalysts at the Department of Environmental Catalysis of BIC are:

- catalysts for the direct one-stage oxidation of hydrogen sulfide to sulfur;
- massive catalysts based on TiO₂ or metal substituted zeolites for the NO_x - abatement with hydrocarbons;
- supported catalysts for the SCR DeNO_x process;

- supported oxide and noble metal catalysts for the fuel combustion;
- supported catalysts for the VOC oxidation in industrial off gases;
- methane oxidative coupling;
- catalytic wet-air oxidation.

Recently, the following new directions of research were initiated: synthesis of massive perovskite catalysts, deposition of highly dispersed TiO_2 on honeycomb monoliths for carrying out photocatalytic purification of exhaust gases from VOC and mathematical modeling of the VOC catalytic oxidation. Significant results in the application of monolithic catalysts for environmental protection were obtained in the framework of cooperative programs between BIC and ECN under a Grant of the Netherlands Organization for Scientific Research (NWO). In accordance with the joint program, the research on the synthesis of catalysts for the ammonia destruction in gases produced in the coal gasification process was carried out; membrane supports based on oxide ceramics for inorganic membrane reactors are being developed [22]; methods for deposition of perovskite active components on ceramic and metal foams are elaborated [23]; deposition of a carbon layer on ceramic supports with honeycomb and foam structure is studied.

On the whole, a considerable knowledge and experience have been accumulated, methods for synthesis of monolithic supports and catalysts have been developed, and pilot scale batches of catalysts have been manufactured. On the basis of our scientific contacts and joint activities with the research team from Urals Electrochemical Complex, creation of a commercial production of monolithic catalysts for the automotive exhaust control under Engelhard license has been stimulated.

At VTI – Russian Institute of Power Engineering (Moscow) there are experimental setups for testing of full-size monolithic DeNO_x catalysts. Catalysts for automotive tail gas control can be tested on setups of NAMI – Automotive Engineering Institute (Moscow). A polyfunctional setup with a reactor cross-section of 75x75 mm for testing monolithic catalysts in a variety of processes is constructed in BIC.

The current state of R&D in the field of monolithic supports and catalysts looks rather promising and makes possible know-how transfer and product supply from dozens of Russian laboratories to industry for extended application in environmental protection technologies.

REFERENCES

1. S. Irandoust, B. Anderson: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**, 341 (1988).
2. A. Cybulski, J.A. Moulijn: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36**, 179 (1994).

3. R.M. Heck, R.J. Farrauto: *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York 1995.
4. E. Hums, M. Joisten, R. Müller, R. Sigling, H. Spielman: in Proc. *1st World Congress "Environmental Catalysis"*, p. 23, Rome 1995.
5. *Monolith Honeycomb Supports and Catalysts (Abstracts)*, Novosibirsk 1990 (in Russian).
6. *Monolith Honeycomb Supports and Catalysts (Abstracts)*, Novosibirsk 1992 (in Russian).
7. Yu.V. Fomichev, E.P. Demenkova, V.M. Kurchatkin, M.P. Lisyanski: in *Monolith Honeycomb Supports and Catalysts*, p. 18, Novosibirsk 1990.
8. M.G. Martsinyuk, S.N. Orlik, V.A. Ostapyuk: in *Monolith Honeycomb Supports and Catalysts*, p. 70, Novosibirsk 1992.
9. A.A. Denisov, G.D. Nalivka, A.G. Okhapkin: *ibid.*, p. 42.
10. N.A. Zakarina, M.K. Yusupova: *ibid.*, p. 96.
11. V.M. Safronov, L.M. Kurashvili, A.R. Brodskii: *ibid.*, p. 101.
12. E.N. Yurchenko, L.A. Novikov, B.L. Khramov, Yu.V. Petrov: *ibid.*, p. 67.
13. V.M. Gryaznov, S.G. Gulyanova, Yu.M. Serov: *Russ. Chem. Rev.*, **58**, 35 (1989).
14. A.A. Fedorov: *Foam Structure Catalysts*, Ekaterinburg 1993 (in Russian).
15. O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.Yu. Davydova, V.V. Shim, V.K. Duplyakin, V.A. Likhobolov: in *Siberian Materials, Abstracts of the First Meeting of Siberian Material Research Society*, p. 30, Novosibirsk 1995 (in Russian).
16. O.V. Korotkikh, G.B. Barannik, Z.R. Ismagilov, K.I. Zamaraev, Yu.V. Fomichev, E.P. Demenkova, V.A. Surikov: USSR Pat. 4308563/04 (1987).
17. M.P. Fazleev, A.A. Ketov, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, N.G. Ilyushenko, K.I. Zamaraev, Yu.S. Klyachkin: USSR Pat. 4477625/04 (1988).
18. A.A. Ketov, Z.R. Ismagilov, G.B. Barannik, G.F. Dobrynin: Rus. Pat. 93053116 (1993).
19. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, S.R. Khairulin, V.N. Karakutz, F.R. Ismagilov: in *Hydrocarbon Technology International Quarterly*, Winter, 1994/95, p. 59.
20. Z.R. Ismagilov, L.N. Kurina, R.A. Shkrabina, G.B. Barannik, A.A. Kirchanov, N.V. Shikina, N.A. Koryabkina, N.A. Kulikovskaya, C.A. Galanov, A.Yu. Vodyankin, A.A. Postolnik, G.P. Kuznetsov: in *Abstracts of 9th Workshop "Problems and Perspectives of the Development of Tomsk Petrochemical Complex"*, p. 118, Tomsk 1995.
21. Z.R. Ismagilov: in Proc. *1st World Congress "Environmental Catalysis"*, p. 145, Rome 1995.
22. R.A. Shkrabina, P. Pex, B. Bonekamp, H. Veringa, Z.R. Ismagilov: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 181 (1995); **54**, 193 (1995).
23. Z.R. Ismagilov, O.Yu. Podyacheva, A.A. Ketov, A.Bos, H.J. Veringa: in *Synthesis and Properties of Advanced Catalytic Materials. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 368, p. 321, St. Petersburg 1995.

RKCL2849

MONOLITH CATALYST FOR HIGH-TEMPERATURE COMBUSTION OF GASEOUS HYDROCARBON FUELS

N.A. Prokudina, V.A. Sazonov, Z.R. Ismagilov and N.N. Boldyreva

Federal Scientific Center, Boreskov Institute of Catalysis,
Novosibirsk 630090, Russia

Received October 2, 1995

Accepted January 13, 1997

Abstract

X-ray, chemical phase analysis, TPR, DRES, adsorption technique, kinetic measurements have been used to study active sites of a combustion catalyst containing iron oxide supported on multihole plate ceramics.

Keywords: Combustion, multihole plate ceramics, iron oxide

INTRODUCTION

Catalytic combustion is known to possess a number of advantages compared to conventional flame combustion. It is one of the most promising challenges for future application both in industry and household appliances since it is flameless, environmentally pure, has high fuel efficiency and excellent safety characteristics [1-3]. As a rule, conventional oxidation catalysts contain noble metals. Therefore, development of new, stable and inexpensive transition metal oxide catalysts is of importance.

The goal of this study was to understand peculiarities and in particular to elucidate active sites of combustion catalysts containing iron oxide supported on multihole plate ceramics.

EXPERIMENTAL

The multihole ceramic support was prepared on the basis of natural raw materials of the Siberian region according to a waste-free procedure. Clay, kaolin, talc, tremolite and active carbon were used as initial materials for production of the multihole ceramic supports. Main components of the support were silica, alumina, magnesia, with admixtures of calcium oxide, iron oxide and sodium oxide. The preparation procedure consisted of mixing the solid ingredients with some water and lubricating oil, molding multihole ceramic plates with dimensions of 85x78x12 mm and a channel diameter of 1.2 mm, and drying the plates at 250°C, followed by calcination at 800°C [4].

The mixed catalyst including iron oxide from galvanic sludge was directly molded in the form of a multihole plate monolith. Other catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation of the above support, using a Fe^{3+} aqueous solution. The catalysts were calcined at 800°C.

The phase analysis of samples was performed using X-ray and chemical phase analysis [5].

The BET surface area and pore volume were measured by argon adsorption [6] and mercury porosimetry [7].

DRES spectra were measured at 11000-44000 cm^{-1} on a Specord M 40 spectrophotometer. The spectra were interpreted according to the literature data [8].

TPR of the samples was performed in 10 vol.% H_2 in Ar with a heating rate of 10°C/min and a gas mixture velocity of 40 cm^3/min .

The adsorption technique included sample reduction at 400°C for 2 h in H_2 , followed by oxygen chemisorption at room temperature. Oxygen specific chemisorption on metal iron particles was found [9] to equal 2.0×10^{19} O_2 molecules/ m^2 of iron metal. The stoichiometry of 3.7 was suggested for the oxygen chemisorption on iron metal [10].

The catalytic activity was measured in a flow circulation set-up at 450-520°C for butane and 520-560°C for methane, and characterized by the rate of butane oxidation at 500°C and a steady-state butane concentration of 0.2 vol.%, or by the rate of methane oxidation at 540°C and a steady-state methane concentration of 0.5 vol.%. Initial contents of butane or methane in their mixtures with air were 0.5 vol.% and 1 vol.%, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The support had a BET surface area of $16 \text{ m}^2/\text{g}$ and a pore volume of $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$. Figure 1 presents the adsorption isotherm of Fe^{3+} ions from solution on the ceramic support surface. It was observed that noticeable adsorption of Fe^{3+} ions took place for solutions with the equilibrium concentration above 40 mg-ion/mL .

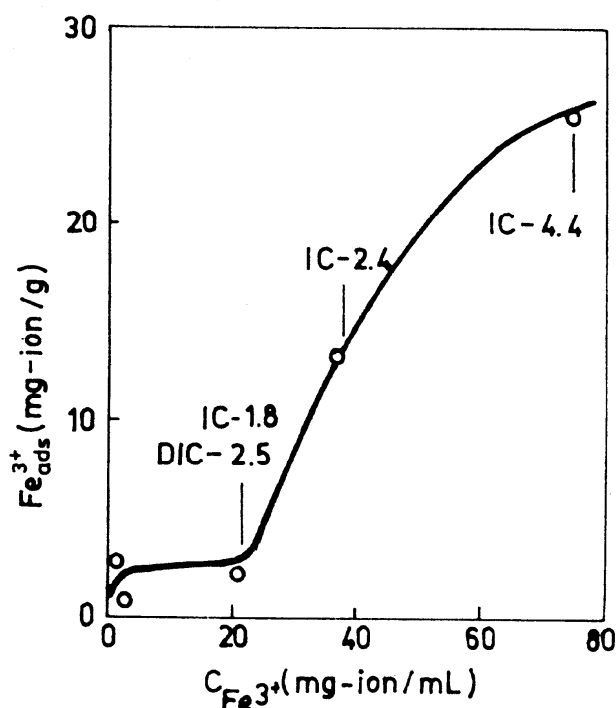


Fig. 1. Isotherm of Fe^{3+} adsorption on the ceramic surface

Hereafter we shall denote impregnated catalysts as IC, doubly impregnated catalysts as DIC, mixed catalyst as MC. The number attached specifies the percent of iron in the catalyst.

We chose three concentrations of the impregnating solution corresponding to a negligible, elevated and high adsorption of Fe^{3+} ions. Using a dilute solution corresponding to low adsorption, we prepared a catalyst containing 1.8% of iron (IC-1.8). The second impregnation of this catalyst (or double impregnation of the support) led to a catalyst with 2.5% of iron (DIC-2.5). Impregnation from

solutions with higher Fe^{3+} content resulted in catalysts with 2.4 and 4.4% of iron (IC-2.4 and IC-4.4, respectively).

Various instrumental methods were used to reveal the type of iron oxide in the samples.

Table 1

X-ray and chemical phase analysis of the support, mixed (MC), impregnated (IC) and doubly impregnated (DIC) catalysts

Sample	X-ray analysis	Total Fe (wt.%)	Free Fe (wt.%)	Bound Fe (wt.%) and chemical composition of the phase
Support 1.1	α - SiO_2 MgSiO_3	1.1	0.3	0.8 - $\text{Fe}_{0.04} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.3}$
MC-9.2	α - Fe_2O_3 α - SiO_2 MgSiO_2	9.2	6.6	1.7 - $\text{Fe}_{0.15} \text{Al}_1 \text{Si}_{3.5} \text{Cu}_{0.13}$ 0.9 - $\text{Fe}_{0.12} \text{Al}_1 \text{Cu}_{0.07}$
IC-1.8		1.8	0.5	1.3 - $\text{Fe}_{0.07} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.2}$
IC-2.4	FeAlO_2 α - SiO_2 MgSiO_3	2.4	1.3	0.1 - $\text{Fe}_{0.07} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.3}$ 1.0 - $\text{Fe}_{0.10} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.3}$
IC-4.4	α - Fe_2O_3 α - SiO_2 MgSiO_3	4.4	2.1	2.3 - $\text{Fe}_{0.09} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.3}$
DIC-2.5		2.5	1.2	1.3 - $\text{Fe}_{0.07} \text{Al}_1 \text{Si}_{1.1}$

Table 1 presents the phase analysis results for these catalysts. The main phases in the support were crystalline α - SiO_2 and amorphous MgSiO_3 . The same phases were observed in all the catalysts. α - Fe_2O_3 was found in the MC-9.2 catalyst as well as in the IC-4.4 catalyst with a high content of iron. The IC-2.4 catalyst contained iron aluminate.

Based on the chemical phase analysis results, one can see that Fe existed as free iron as well as iron bonded to the alumina-silica lattice both in the catalysts and the support.

Figure 2A presents DRES-spectra of the support and mixed catalyst MC-9.2. In the spectrum of the support, bands of α - Fe_2O_3 can be seen in the region of 11500 and 18700 cm^{-1} . Bands in the region of 20900 cm^{-1} were assigned to

isolated Fe^{3+} ions in the aluminosilicate. The mixed catalyst was characterized only by bands belonging to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: 11900, 18600 and 25600 cm^{-1} .

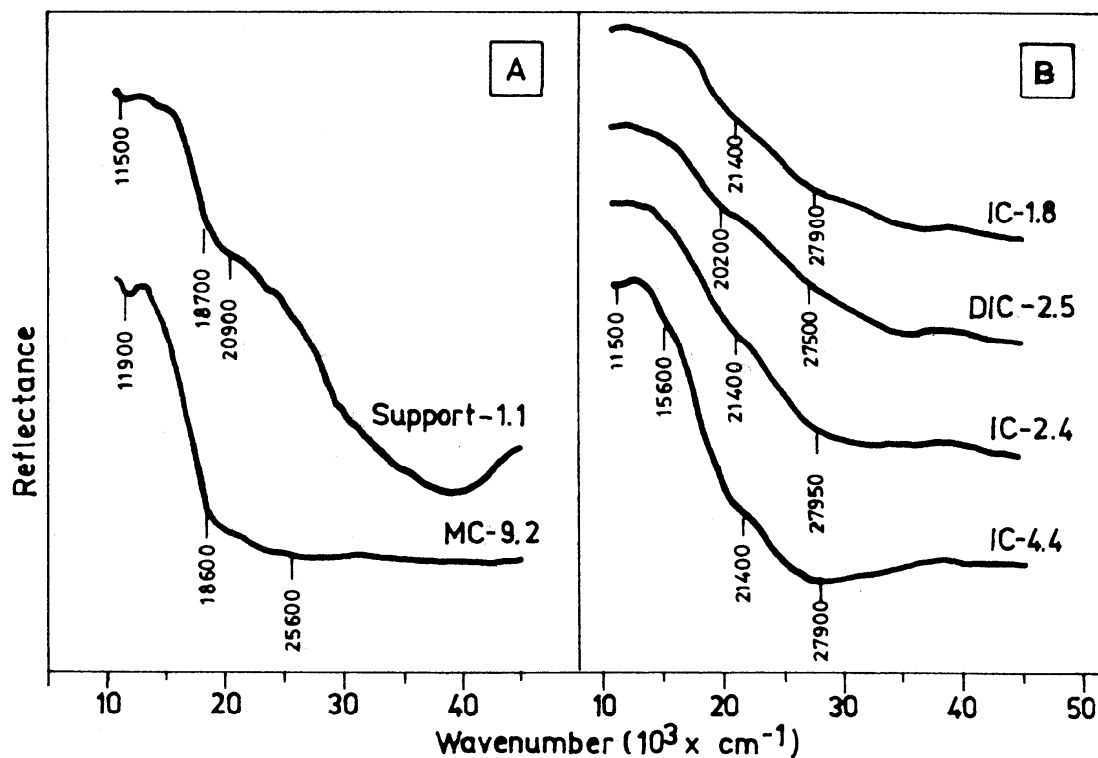


Fig. 2. DRES spectra of the support and the mixed catalyst (A), and subtraction DRES spectra of the impregnated catalysts (B)

Figure 2B presents subtraction spectra of the impregnated catalysts. There are two bands in the region of 21000 and 27500-27900 cm^{-1} for each catalyst. These bands were assigned to isolated Fe^{3+} ions in the aluminosilicate, and surface complexes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectively. According to Ref. [11], the surface complexes may be referred to as associates of iron oxide.

For the IC-4.4 catalyst, one can observe bands at 15600 and 11500 cm^{-1} which belong to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Figure 3 presents TPR curves of the samples. All the catalysts had peaks both in the low and high temperature regions.

Taking X-ray, chemical phase analysis and DRES evidence into consideration, we suggested that peaks at low temperatures (up to 500°C) were caused by the reduction of both $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and associates of iron oxide.

From the above results we can conclude that iron exists as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 phases and as isolated Fe^{3+} ions both in the ceramic support and the mixed

catalyst. After impregnation of the support, iron appears as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 phases, iron (III) oxide associates and as isolated Fe^{3+} ions in the aluminosilicate frame.

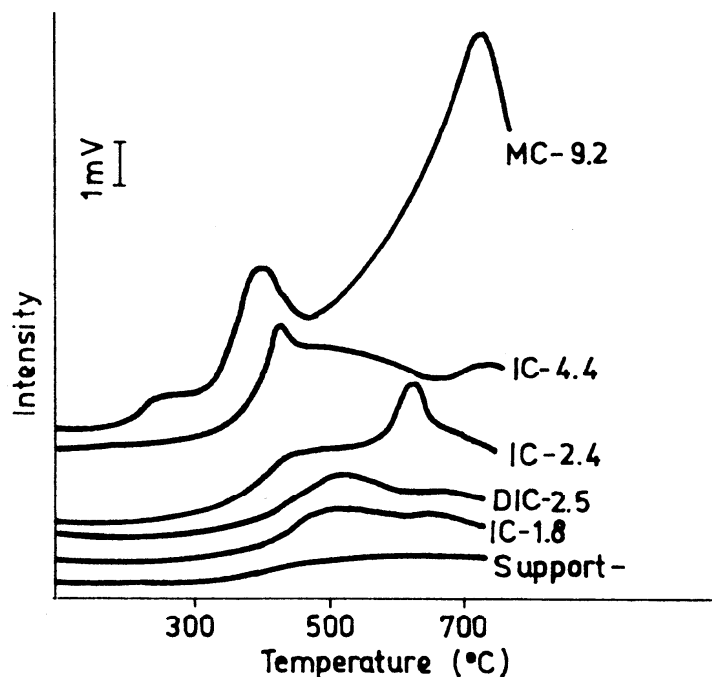


Fig. 3. TPR curves for the support and catalysts

To evaluate the dispersity of iron oxides and iron oxide associates, we determined the metal surface area after reduction of the samples with hydrogen at 400°C followed by oxygen chemisorption at room temperature.

Taking into account the chemical phase analysis and TPR data, we calculated the “dispersity” of iron metal (Table 2) corresponding to iron oxide. The “dispersity” was defined as $D = N_s / N_v$ (%), where N_s and N_v are numbers of iron atoms on the surface and in the volume of the catalysts, respectively.

One can see that the impregnated catalyst IC-2.4 had a high dispersity, whereas IC-1.8 had a lower dispersity. These results are in accordance with the preparation procedure. Namely, the IC-1.8 catalyst was prepared from the solution corresponding to a low adsorption. So, iron oxide was likely to exist in the pore volume as large particles. The IC-2.4 catalyst was obtained from the

solution corresponding to a noticeable adsorption, and almost all iron oxide was on the surface of the support.

Table 2
Iron surface and dispersity in catalysts reduced at 400°C

Sample	S_{Fe} (m^2/g_{cat})	D(%)
Support-1.1	0.11	1.3
MC-9.2	1.73	1.1
IC-1.8	0.10	1.0
IC-2.4	0.46	1.8
IC-4.4	0.58	1.4
DIC-2.5	0.28	1.3

In the experiments on C_4H_{10} and CH_4 oxidation, the existence of a linear dependence of hydrocarbon oxidation rate on the iron content in the catalysts was observed. Reaction orders (1) and apparent activation energies (21 kcal/mol for butane and 28 kcal/mol for methane) correlated with the literature values [12,13]. Also we found a linear dependence between the methane oxidation rate and the iron “dispersity” in the catalyst (Fig.4). So both phases which are responsible for the “dispersity” – iron oxides and iron oxide associates – are active in methane oxidation.

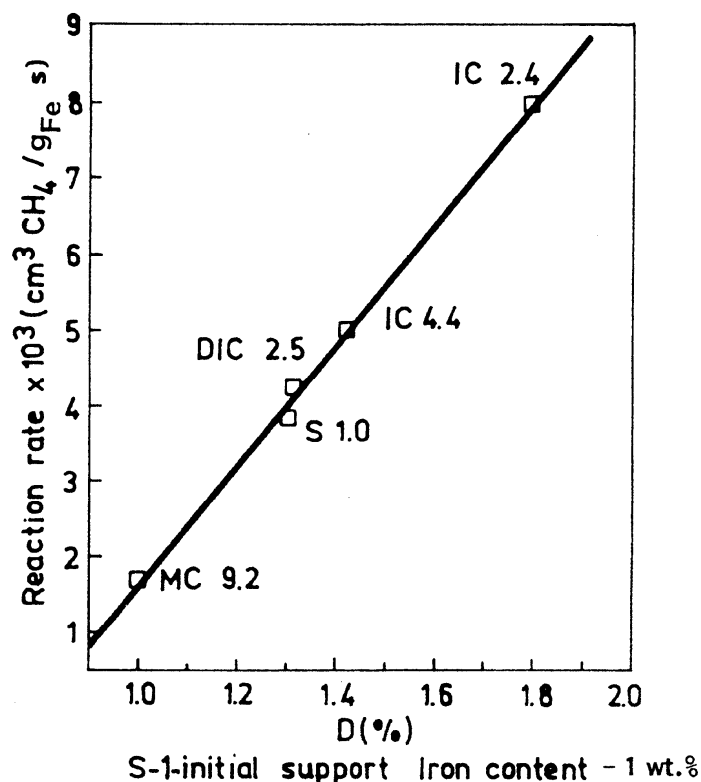


Fig. 4. Rate of methane oxidation at 540°C vs. iron oxide dispersity in the catalysts

We can conclude that methane combustion is catalyzed mainly by metal oxide particles with a high dispersity. Thus, the impregnated catalyst IC-2.4 produced using the solution corresponding to the elevated adsorption is an optimal catalyst for methane combustion.

Combustion efficiency was also estimated with a full-size catalytic plate as well as in the bench-scale catalyst tests and catalytic gas heaters (propane-butane mixture or methane burning). The combustion of these hydrocarbons at 700–800°C proved to be very efficient. The main reaction products were CO₂ and H₂O, the content of CO, NO_x and hydrocarbons being below 50, 2, and 200 ppm, respectively.

REFERENCES

1. Z.R. Ismagilov: in *Proc. 1st World Congress on Environmental Catalysis*, May 1-5, 1995, Pisa, Societa Chimica Italiana, p. 145, Rome 1995.
2. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev: *Catal. Rev. Sci.&Eng.*, **32**, 51 (1990).
3. M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin: *Catal. Rev. Sci.&Eng.*, **35**, 319 (1993).
4. N.A. Prokudina, V.A. Sazonov, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **54**, 337 (1995).
5. V.V. Malakhov: *Zavodskaya Laboratoriya* **56**, 1 (1990) (in Russian).
6. N.E. Buyanova, G.B. Gudkova, A.P. Karnaukhov: *Kinet. Katal.*, **8**, 428 (1967).
7. S.J. Gregg, K.S.W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Mir, Moscow 1984 (in Russian).
8. C.K. Jørgensen: *Adv. Chem. Phys.*, **5**, 33 (1963).
9. R.A. Buyanov, O.P. Krivoruchko, V.V. Malakhov, L.G. Matvienko, N.E. Buyanova, O.I. Chernyavskaia: *Kinet. Katal.*, **10**, 894 (1969).
10. N.E. Buyanova, A.P. Karnaukhov, O.I. Chernyavskaia: *Kinet. Katal.*, **14**, 745 (1973).
11. V.N. Vorobyev, F.N. Khasanov, R.Kh. Khalikov: *Teor. Eksp. Khim.*, **15**, 704 (1979).
12. S.Yu. Taskina, O.A. Kirichenko, G.K. Chermashentseva: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **49**, 235 (1993).
13. V.V. Popovskii: *Kinet. Katal.*, **13**, 1190 (1972).

2-ОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР
 “БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ И КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ”

УДК 542.973:542.05:541.183:542.941.7:547.21:546.92

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
 СО ВТОРИЧНЫМ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ
 ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ
 ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1998 г. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Д. А. Арендарский, Н. В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Исследованы условия приготовления и свойства катализаторов со вторичным термостабильным покрытием, содержащих в качестве активных компонентов Pt и Pd, а в качестве модифицирующих добавок – катионы Ce, La, Zr. Показано, что использованный метод приготовления и свойства катализаторов позволяют рекомендовать их для применения в процессах очистки отходящих газов.

Известно, что для процессов очистки газов от вредных органических соединений, сероводорода и оксидов азота, осуществляемых при высоких линейных скоростях газовых потоков, используются катализаторы, содержащие благородные металлы, нанесенные на керамические носители сотовой структуры [1, 2]. Эти носители, обладавая высокой механической прочностью и термической стабильностью, имеют низкие значения $S_{уд}$ ($<1 \text{ м}^2/\text{г}$), крупные поры ($>10000 \text{ \AA}$), объем которых не превышает $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$. Такая пористая структура ограничивает возможность получения катализаторов с варьируемым содержанием и дисперсностью активных компонентов, их равномерным распределением по поверхности блочного носителя и т.д. Нанесение вторичного оксидного покрытия на керамические блоки сотовой структуры позволяет получать носители с развитой удельной поверхностью и пористой структурой [3, 4]. Высокая термическая стабильность вторичного оксидного покрытия обеспечивается введением в него модифицирующих добавок. Так, например, в алюмооксидные вторичные покрытия вводят катионы церия, циркония, лантана, которые не только стабилизируют фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, но и обеспечивают устойчивость к ядам или к спеканию Pt, Pd, Rh – активных компонентов катализаторов [5, 6]. В работах [7–10] рассмотрены условия формирования алюмооксидных систем, содержащих катионы La, Ce, Mg, Si, и показано, что эффективность исследованных добавок определяется механизмом их взаимодействия с Al_2O_3 , который, в свою очередь, зависит от способа введения и количества модифицирующих элементов.

Настоящая работа является продолжением исследований по приготовлению термически стабильных вторичных покрытий для блочных ката-

лизаторов дожигания автомобильных выбросов [11] и посвящена приготовлению и исследованию блочных катализаторов со вторичным термостабильным покрытием для процессов очистки отходящих газов от органических соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы керамические блочные носители на основе кордиерита и алюмосиликата, характеристики которых представлены в табл. 1.

Вторичное покрытие наносили на блоки из суспензий, содержащих 20% Al_2O_3 в виде золя и соль (либо оксид) соответствующего модифицирующего элемента. Далее блоки со вторичным покрытием сушили при 110°C и прокаливали при 600°C 4 ч. Подробно методика приготовления блочных носителей со вторичным покрытием (БНВП), содержащих катионы лантана, церия и циркония, описана в [11]. В табл. 2 представлены свойства БНВП, использованных для приготовления Pt-, Pd- и Pt–Pd-катализаторов.

Таблица 1. Основные свойства блочных носителей сотовой структуры

Тип носителя	Геометрические характеристики		$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор (по воде), $\text{см}^3/\text{г}$
	размер каналов, мм	толщина стенки, мм		
Кордиерит	1 × 1	0.2	0.3	0.17
Алюмосиликат	2 × 2	0.4	0.6	0.20



Рис. 1. Зависимость степени превращения CH_4 от температуры на катализаторе, содержащем 0.3% Pt. Вторичное покрытие – 12% $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Катализатор прокален при 600°C.



Рис. 2. Зависимость степени превращения CH_4 от температуры на катализаторе, содержащем 0.3% Pt. Вторичное покрытие – 12% $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Катализатор прокален при 800°C.

Катализаторы готовили пропиткой БНВП по влагоемкости вторичного покрытия из растворов H_2PtCl_6 , PdCl_2 или их смеси. Катализаторы сушили при 70°C и прокаливали на воздухе при 600 и/или 800°C в течение 4 ч. Содержание активных компонентов составляло 0.1–0.6 вес. %.

Активность катализаторов исследовали в реакции окисления метана в проточном реакторе при температурах 100–700°C при следующих условиях:

- объем катализатора 1.7–2.0 см^3 ,
- линейная скорость газового потока 30–35 $\text{см}^3/\text{мин}$,
- объемная скорость 1000 ч^{-1} ,
- состав газовой смеси 1 об. % $\text{CH}_4 + \text{воздух}$.

Таблица 2. Свойства блочных носителей со вторичным покрытием

№ п/п	Состав вторичного покрытия	Содержание вторичного покрытия, вес. %	$S_{\text{уд}}^*$, $\text{м}^2/\text{г}$
Кордиерит			
1	5% $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.5	9.5
2	5% $\text{CeO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.8	19.8
3	5% $\text{La}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.5	8.5
4	12% $\text{La}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.5	12.3
Алюмосиликат			
5	5% $\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.1	7.7
6	12% $\text{La}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5.5	4.9

* Температура прокаливания 600°C.

Состав продуктов реакции анализировали с использованием газового анализатора. Активность катализаторов характеризовали температурой 50%-ной конверсии метана при повышении температуры от 100 до 700°C и при ее снижении от 700 до 100°C ($T_{50}^{\text{п}}$, $T_{50}^{\text{с}}$ соответственно).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведен состав приготовленных катализаторов и их активность в окислении метана, а на рис. 1–3 представлены данные о зависимости степени превращения метана от температуры на этих катализаторах. Как видно из таблицы, использование в качестве вторичного покрытия модифицированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяет активность катализаторов по сравнению с катализаторами, содержащими во вторичном покрытии “чистый” $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изменение активности зависит от вида и количества модифицирующего элемента. При одном и том же содержании активных компонентов (например, 0.2% Pt + 0.1% Pd) более активными в условиях повышения температуры реакции являются катализаторы, содержащие 5% La_2O_3 , независимо от вида исходного блочного носителя. В режиме снижения температуры реакции наблюдается уменьшение температуры 50%-ной конверсии метана для всех катализаторов, приготовленных на алюмосиликатных блоках, и катализаторов, приготовленных на кордиеритных блоках, содержащих CeO_2 и 5% La_2O_3 .

Из табл. 3 также видно, что катализаторы, содержащие только Pt, во всех случаях менее активны по сравнению с Pd- и Pt–Pd-катализаторами. Увеличение содержания Pt от 0.2 до 0.4 вес. % не приводит к возрастанию активности катализатора. Следует отметить, что на катализаторах, содержащих Pt, или на катализаторах с церием в качестве модифицирующего элемента активация в режиме снижения температуры реакции наблю-

Таблица 3. Состав катализаторов, приготовленных на основе БНВП

Модифицирующая добавка во вторичном покрытии	Содержание активного компонента, вес. %		Активность	
	Pt	Pd	$T_{50}^n, ^\circ\text{C}$	$T_{50}^c, ^\circ\text{C}$
Кордиерит				
ZrO ₂	0.2	—	510	510
ZrO ₂	0.2	0.1	450	450
ZrO ₂	0.4	0.2	430	430
CeO ₂	0.2	0.1	450	380
5% La ₂ O ₃	0.2	0.1	440	400
12% La ₂ O ₃	0.2	0.1	450	450
Алюмосиликат				
ZrO ₂	0.2	—	550	520
ZrO ₂	0.4	—	560	525
ZrO ₂	0.2	0.1	475	420
ZrO ₂	0.4	0.2	440	370
CeO ₂	0.2	0.1	460	410
5% La ₂ O ₃	0.2	0.1	430	420
12% La ₂ O ₃	0.2	0.1	460	405
12% La ₂ O ₃	0.4	0.2	440	340
12% La ₂ O ₃	0.2	—	610	590
γ -Al ₂ O ₃ ("чистый")	0.2	0.1	425	425

дается в наибольшей степени. Изменение степени превращения CH₄ при повышении и снижении температуры, представленное на рис. 1 для платинового катализатора, прокаленного на воздухе при 600°C, показывает, что в процессе испытаний катализатор активируется и разница температур 50%-ной конверсии метана при повышении и

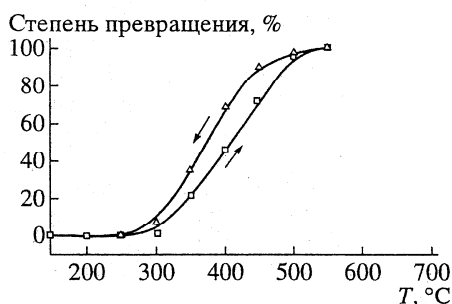


Рис. 3. Зависимость степени превращения CH₄ от температуры на катализаторе, содержащем 0.4% Pt и 0.2% Pd. Вторичное покрытие – 5% CeO₂ + Al₂O₃.

снижении температуры реакции составляет ~30°C. На этом же катализаторе, прокаленном при 800°C, при повышении и понижении температуры реакции гистерезисная петля не наблюдается (рис. 2). Для Pt–Pd-катализатора, приготовленного на основе блока со вторичным покрытием, содержащим CeO₂, также наблюдается гистерезис для зависимости степени превращения от температуры ($\Delta T \sim 35^\circ\text{C}$) (рис. 3).

Эффект активации платиновых катализаторов, приводящий к явлению гистерезиса, видимо, можно объяснить следующими причинами. Известно, что наиболее активными катализаторами полного окисления являются катализаторы, содержащие Pt⁰. Оксид платины менее активен, и его активность снижается с уменьшением дисперсности PtO₂. В условиях реакции PtO₂ частично может восстанавливаться в присутствии, например, CO и углеводородов с образованием Pt⁰, что приводит к некоторому возрастанию активности. В условиях высокотемпературного прокаливания (800°C) формируется грубодисперсный PtO₂, который более стабилен, и его восстановление с образованием Pt⁰ затруднено. Как следствие, активность этого образца ниже по сравнению с катализатором, прокаленным при 600°C, и эффект его активации в процессе реакции также не наблюдается (рис. 2).

Присутствие церия в катализаторе также способствует активации. Известно [8], что при модифицировании γ -Al₂O₃ добавками Ce³⁺ происходит окисление Ce³⁺ и формирование CeO₂. В [2] показано, что восстановительная среда способствует переходу Ce⁴⁺ в Ce³⁺ и образованию CeAlO₃. Кроме того, в [5, 6, 12, 13] показано, что присутствие Ce³⁺ в катализаторах обеспечивает стабильность не только носителя, но и активного компонента и повышает активность, например, платиновых катализаторов дожигания выхлопных газов [14]. Следовательно, можно предположить, что образование Ce³⁺ в катализаторе в присутствии восстановителя обеспечивает эффект активации.

Таким образом, из приведенных данных следует, что приготовленные блочные катализаторы с термостабильным вторичным покрытием могут быть использованы для очистки выхлопных газов от органических примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsumoto S. // Catal. Surv. Jpn. 1997. V. 1. P. 111.
2. Farrauto R.J., Lampert J., Habson M., Waterman E. // Appl. Catal. B: Environmental. 1995. V. 6. № 3. P. 263.
3. Shyu J.Z., Weber W.H., Gandhi H.S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 17. P. 4964.
4. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon G. // Proc. 6th Int. Symp. on Scientific bases for preparation of heterogeneous catalysts. Lauvain-la-Neuve, Belgium, 1994. P. 85.

5. *Frey R., Levy J., Perrichon V. et al.* // Proc. 3rd Intern. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAPOC 3. Brussels, Belgium, 1994. V. 2. P. 265.
6. *Lee B.Y., Inoue Y., Yasimori I.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 3711.
7. *Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Ушаков В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 116.
8. *Корябкина Н.А., Шкрабина Р.А., Ушаков В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 124.
9. *Ушаков В.А., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А., Исмагилов З.Р.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 1. С. 133.
10. *Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A., Kapteijn F.* // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 269.
11. *Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. et al.* // Proc. 4th Intern. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control, CAPOC 4. Brussels, Belgium, 1997. V. 2. P. 255.
12. *Monteiro R.S., Fabio B.N., Dieguez L.Ch., et al.* // Appl. Catal. A. 1995. V. 131. № 1. P. 89.
13. *Nortier P., Soustelle M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1987. V. 67. P. 267.
14. *Brogan M.S., Dines T.J., Cairns A.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 4. P. 733.

2-ОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР
“БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ И КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ”

УДК 542.975'973:542.05:541.183:542.942.1:546.172.6

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА
АММИАКОМ

© 1998 г. Л. Т. Цикоза, З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, В. А. Сазонов, Н. В. Шикина

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Рассмотрены способы приготовления нанесенных блочных катализаторов, содержащих активный компонент (V–Ti–O, Cu–Ti–O, CuZSM-5, CoZSM-5) во вторичном покрытии на поверхности блочных керамических и оксидных носителей сотовой структуры, и их активность в реакции селективного восстановления NO_x аммиаком. Показано, что при определенных условиях формирования активного компонента активность исследованных образцов может быть соизмерима с активностью массивных блочных катализаторов, получаемых экструзией, в широком диапазоне температур.

Селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком является одним из основных процессов очистки газовых выбросов промышленных предприятий и транспорта от оксидов азота. Традиционно для этого используют пропиточные гранулированные катализаторы, содержащие благородные металлы, или сложные оксидные системы (V–W–Ti–O, Cu–Ti–O и др.), приготовленные экструзией в виде блоков сотовой структуры [1–4]. Как правило, такие блочные катализаторы имеют невысокую механическую прочность и содержат много тяжелых металлов.

Одним из наметившихся направлений совершенствования катализаторов сотовой структуры является получение нанесенных блочных катализаторов, содержащих активный компонент во вторичном покрытии, закрепленном на поверхности блочного носителя с заданными структурными и прочностными характеристиками. Это позволяет существенно снизить содержание благородных или тяжелых металлов на единицу объема катализатора и повысить его механическую прочность. Однако литературные сведения об условиях синтеза и исследовании свойств таких катализаторов немногочисленны и ограничены в основном рассмотрением активности каталитических систем, нанесенных на металлические [5, 6] или керамические [7, 8] блоки. Керамические блочные носители имеют немаловажное преимущество перед металлическими, так как они обеспечивают сильное сцепление с вторичным покрытием, что повышает устойчивость последнего к истиранию.

Одновременно ведется поиск новых высокоэффективных каталитических систем с возможно более низким содержанием тяжелых металлов. С этой точки зрения представляют интерес металлзамещенные цеолиты. Катализаторы на

основе цеолита ZSM-5 (CoZSM-5 [9, 10], CuZSM-5 [8, 11] и др.) наиболее активны в селективном восстановлении NO_x как аммиаком, так и углеводородами.

Цель настоящей работы – разработка метода получения нанесенных блочных катализаторов, содержащих активный компонент во вторичном покрытии, закрепленном на поверхности керамических и оксидных блочных носителей сотовой структуры. В качестве активных компонентов были выбраны оксидные системы (V–Ti–O и Cu–Ti–O) и металлзамещенный цеолит ZSM-5 (CuZSM-5 и CoZSM-5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесенные блочные катализаторы готовили на основе блочных носителей сотовой структуры с параметрами, приведенными в табл. 1. Их состав соответствовал керамике (образец 1) или смеси оксидов (образец 2). В качестве носителей для синтеза активных компонентов использовали следующие материалы:

1) TiO₂-1 – лабораторный TiO₂ анатазной модификации, полученный осаждением из раствора TiCl₄ аммиаком, с удельной поверхностью S_{уд} = 74 м²/г и практически не содержащий ионов Cl⁻ [12];

2) TiO₂-2 – промышленный TiO₂ анатазной модификации, полученный паровым гидролизом TiCl₄, с S_{уд} = 15 м²/г и содержанием Cl⁻ ~ 4 мас. %;

3) HZSM-5 с молекулярным отношением SiO₂/Al₂O₃ = 48.9 и S_{уд} = 400 м²/г.

Для формирования вторичного покрытия в качестве связующего использовали гидроксид алюминия со структурой псевдобемита (в расчете на Al₂O₃). Методика нанесения вторичного покры-

Таблица 1. Характеристики блочных носителей

№ образца	Размеры блоков, м	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	Влагоемкость
1	0.072 × 0.072 × 0.15	α -Al ₂ O ₃ + α -SiO ₂ + (Mg-Si-Al-O)	10	18
2	0.075 × 0.075 × 0.15	ZnO · Cr ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	30	20

тия описана в работе [13]. Содержание вторичного покрытия составляло 5–10 мас. %, толщина 30–50 мкм. Состав вторичных покрытий указан в табл. 2.

Химический состав активных компонентов (в расчете на оксид в различных образцах) варьировали в следующих пределах:

1) образцы V-Ti-1 (на основе TiO₂-1) и V-Ti-2 (на основе TiO₂-2) содержали 1.5–3.0 мас. % V₂O₅, остальное TiO₂;

2) образцы Cu-Ti-1 (на основе TiO₂-1) и Cu-Ti-2 (на основе TiO₂-2) содержали 2–5 мас. % CuO, остальное TiO₂;

3) образцы CuZSM-5 содержали 0.5–3.0 мас. % CuO;

4) образцы CoZSM-5 содержали 0.5–1.0 мас. % CoO.

Массивные катализаторы оксидного типа получали пропиткой [3, 4], используя растворы нитрата меди или сульфата ванадила, а цеолитные образцы – ионообменом [8–11], используя растворы ацетатов Cu и Co.

В нанесенных блочных оксидных катализаторах V-Ti-O и Cu-Ti-O активный компонент в составе вторичного покрытия формировали двумя способами.

Таблица 2. Химический состав вторичных покрытий (мас. %)

№ покрытия	γ -Al ₂ O ₃	V-Ti-1 или V-Ti-2	Cu-Ti-1 или Cu-Ti-2	TiO ₂ -1 или TiO ₂ -2	HZSM-5
1	40	60	–	–	–
2	40	–	60	–	–
3	40	–	–	60	–
4	0–100	–	–	–	100–0

Таблица 3. Активность и удельная поверхность массивных V-Ti-O- и Cu-Ti-O-катализаторов

Катализатор	Содержание активного оксида, мас. %	$S_{уд}$, м ² /г	x , %
V-Ti-1	0.76 V ₂ O ₅	87	37.2
Cu-Ti-1	5.57 CuO	71	90.4
V-Ti-2	1.46 V ₂ O ₅	14	83.2
Cu-Ti-2	5.16 CuO	12	64.0

1. Путем синтеза массивных образцов соответствующего состава и их нанесения на указанные в табл. 1 блочные носители в виде вторичных покрытий 1 и 2 (табл. 2).

2. Путем предварительного нанесения на те же блочные носители TiO₂-содержащих вторичных покрытий 3 (табл. 2) с последующей пропиткой блоков раствором соли V или Cu.

Нанесенные блочные металл-цеолитные катализаторы получали, используя те же условия ионообмена, что и при синтезе соответствующих массивных образцов, после формирования HZSM-5-содержащих вторичных покрытий (табл. 2) на керамическом блочном носителе (табл. 1).

Модельные катализаторы по составу и способу приготовления не отличались от активных вторичных покрытий исследованных нанесенных блочных катализаторов.

Вторичные носители (TiO₂, HZSM-5), блочные носители с TiO₂- и HZSM-5-содержащими вторичными покрытиями и все катализаторы прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Каталитическую активность образцов в реакции селективного восстановления NO аммиаком в избытке кислорода оценивали по степени превращения NO (x , %) в проточной установке. Реакции на массивных и модельных образцах проводили в следующих условиях: температура 225°C; состав газовой смеси (об. %) – 0.05 NO, 0.05 NH₃, 0.5 O₂; скорость подачи газовой смеси 3 мл/с; навеска катализатора 0.4 г; размер частиц катализатора 0.5–1 мм. При использовании блочных образцов условия были несколько иными: температура 50–550°C; состав газовой смеси – 300 млн⁻¹ NO, 400 млн⁻¹ NH₃, 5 об. % O₂; объемная скорость 21000 ч⁻¹; объем катализатора 4 см³ (фрагменты блоков).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены данные об активности массивных V-Ti-O- и Cu-Ti-O-катализаторов полученных на различных образцах TiO₂. Как видно, из медно-титановых катализаторов более высокой активностью обладает образец на основе лабораторного TiO₂, а из ванадий-титановых – на основе промышленного TiO₂.

Негативное влияние примесей Cl⁻ в TiO₂ на каталитическую активность оксидной системы

Cu–Ti–O в реакции селективного восстановления NO аммиаком было продемонстрировано в работе [14]. Помимо более высокого содержания Cl⁻ в промышленном TiO₂-2 по сравнению с лабораторным TiO₂-1 причиной более низкой активности образцов Cu–Ti-2 является, очевидно, и их меньшая удельная поверхность, а значит, и меньшее содержание поверхностных ассоциатов меди, которые определяют активность катализатора в данной реакции [14]. Аналогичные данные получены и для модельных Cu–Ti–O-катализаторов (табл. 4, 5). Следует отметить, что независимо от способа получения модельных образцов введение 40 мас. % Al₂O₃ (связующая добавка при формировании вторичного покрытия нанесенных блочных катализаторов) практически не снижает их активность по сравнению с массивными образцами.

Более высокая активность массивного образца V–Ti-2 по сравнению с образцом V–Ti-1 (табл. 3) на первый взгляд может быть следствием большего содержания в нем V₂O₅. Однако это кажущееся очевидным объяснение не подтверждается исследованием модельных образцов, полученных как путем введения 40 мас. % Al₂O₃ в готовую V–Ti–O-систему (табл. 4), так и пропиткой Ti–Al–O-композиции раствором соли ванадия (табл. 5). Из приведенных в табл. 4 и 5 данных видно, что в присутствии 40 мас. % Al₂O₃, независимо от происхождения исходного TiO₂, активность V–Ti–O-образцов намного меньше активности массивного катализатора (табл. 3). То заметное преимущество, которое все же дает использование TiO₂-2 для формирования более активного вторичного покрытия, можно объяснить, по-видимому, более оптимальным в этом случае соотношением различных примесей (ионов Cl⁻ в исходном TiO₂, ионов SO₄²⁻, вносимых с раствором сульфата ванадила, и ионов Al³⁺ в связующем). Эти примеси влияют на природу и соотношение ОН-групп на поверхности TiO₂ и, следовательно, как было показано методом ЯМР [15], на распределение активного ванадия и его окружение.

Данные об активности модельных образцов (табл. 4, 5) показывают, что оба способа синтеза активного компонента в Cu–Ti–O-системе – до или после формирования вторичного покрытия в нанесенных блочных катализаторах – равнозначны. В случае V–Ti–O-образцов пропитка блоков с уже закрепленным TiO₂-содержащим покрытием дает лучшие результаты, чем нанесение готового V–Ti–O-компонента на поверхность блочного носителя. В любом случае более технологичным с точки зрения потерь активного компонента и затраты времени является первоначальное формирование TiO₂-содержащего вторичного покрытия на поверхности блочного носителя с последую-

Таблица 4. Активность и удельная поверхность модельных катализаторов, идентичных вторичным покрытиям, содержащим готовые V–Ti–O- и Cu–Ti–O-компоненты

Катализатор	Содержание активного оксида, мас. %	S _{уд} , м ² /г	x, %
40% Al ₂ O ₃ + 60% V–Ti-1	0.75 V ₂ O ₅	107	5.0
40% Al ₂ O ₃ + 60% Cu–Ti-1	3.47 CuO	109	83.1
40% Al ₂ O ₃ + 60% V–Ti-2	0.64 V ₂ O ₅	87	11.4
40% Al ₂ O ₃ + 60% Cu–Ti-2	2.46 CuO	81	37.7

Таблица 5. Активность и удельная поверхность модельных катализаторов, полученных пропиткой композиций, идентичных TiO₂-содержащим вторичным покрытиям

Композиция	Содержание активного оксида, мас. %	S _{уд} , м ² /г	x, %
40% Al ₂ O ₃ + 60% TiO ₂ -1	1.53 V ₂ O ₅	150	27.4
40% Al ₂ O ₃ + 60% TiO ₂ -1	2.28 CuO	150	81.1
40% Al ₂ O ₃ + 60% TiO ₂ -1	6.19 CuO	140	89.9
40% Al ₂ O ₃ + 60% TiO ₂ -2	1.19 V ₂ O ₅	70	38.6
40% Al ₂ O ₃ + 60% TiO ₂ -2	4.25 CuO	80	63.0

Таблица 6. Активность и удельная поверхность модельных катализаторов CuZSM-5, полученных ионообменом композиций, идентичных HZSM-5-содержащим вторичным покрытиям

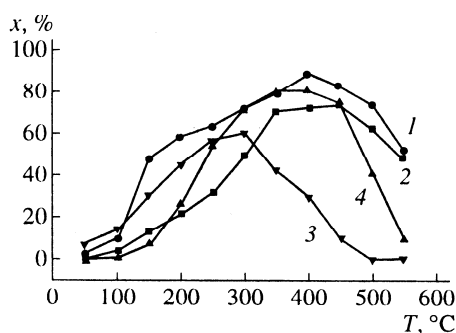
Композиция	[Cu]**, мас. %	S _{уд} , м ² /г	x, %
80% Al ₂ O ₃ + 20% HZSM-5	2.84	250	73.3
60% Al ₂ O ₃ + 40% HZSM-5	1.41	240	72.1
40% Al ₂ O ₃ + 60% HZSM-5	0.66	310	84–89
20% Al ₂ O ₃ + 80% HZSM-5	1.31	300	86.9
100% HZSM-5	1.63	380	76.7
100% γ-Al ₂ O ₃ *	1.91	215	33.8

* В условиях, аналогичных ионному обмену.

** В расчете на CuO.

щей пропиткой полученного блока раствором соли активного металла.

Массивный образец, получаемый ионообменом HZSM-5 с раствором соли меди, достаточно активен в реакции селективного восстановления NO аммиаком (образец 5 в табл. 6). Связующий Al₂O₃ в условиях ионообмена также приобретает каталитические свойства (образец 6 в табл. 6), поэтому его введение в достаточно большом количестве в цеолит при нанесении вторичного покрытия практически не снижает активности катализатора (модельные образцы 1–4 в табл. 6). Для



Температурные зависимости активности блочных катализаторов в реакции селективного восстановления NO: 1 – CuZSM-5 на керамическом блочном носителе 1 (см. табл. 1); 2 – CoZSM-5 на таком же носителе; 3 – V-Ti-2 (0.15 V₂O₅ % + 2.6% TiO₂) на оксидном блочном носителе 2 (см. табл. 1); 4 – массивный блочный V-W-Ti-O-катализатор, модифицированный CuO.

обеспечения прочности покрытия достаточно ввести 20% Al₂O₃.

Аналогичные результаты получены для серии образцов CoZSM-5.

Зависимость активности нанесенных блочных катализаторов от температуры представлена на рисунке (кривые 1–3). Сопоставление с аналогичной зависимостью для массивного блочного Cu-V-W-Ti-O-катализатора, полученного экструзией (кривая 4), показывает, что по эффективности в реакции селективного восстановления NO нанесенные блочные катализаторы при существенно более низком общем содержании тяжелых металлов могут конкурировать с массивными образцами в широком диапазоне температур, обладая при этом лучшими прочностными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Сушиарина Т.Д. // Успехи химии. 1990. С. 59. № 10. С. 1676.
2. Bosch H., Janssen F. // Catal. Today. 1988. V. 2. № 2. P. 369.
3. Pat. 429806 USA.
4. Tsykoza L.T., Kulikovskaya N.A., Zhulanov N.K., Ismagilov Z.R. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. № 2. P. 323.
5. Tomozak D.C., Koranne M.M., Uberoi M. et al. // Proc. 11th ICC. Baltimore (USA), 1996. P. 213.
6. Zakumbaeva G.D., Gilmundinov Sh.A., Kotova G.N. et al. // 4th Intern. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control. Brussels, 1997. V. 2. P. 95.
7. Matsumoto Sh. // Catal. Today. 1996. V. 29. № 1. P. 43.
8. Held W., Konig A., Richter T., Puppe L. // SAE Paper. 900496. 1990.
9. Rak Z.S., Veringa H.J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. № 2. P. 303.
10. Li Y., Armor J.N. // J. Catal. 1994. V. 150. № 2. P. 376.
11. Iwamoto M., Hamada H. // Catal. Today. 1991. V. 10. № 1. P. 57.
12. Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Тарасова Д.В., Крюкова Г.Н. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 762.
13. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. et al. // Preprints. 4th Intern. Congr. on Catalysis and Automotive Pollution Control. Brussels, 1997. V. 2. P. 255.
14. Komova O.V., Simakov A.V., Tsykoza L.T. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. V. 54. № 2. P. 371.
15. Lapina O.B., Mastikhin V.M., Lyakhova V.Ph. et al. // Book of Abstracts. 1st Europ. Congr. on Catalysis (EUROPACAT-1). Montpellier (France), 1993. V. 2. P. 780.

2-ОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СЕМИНАР
“БЛОЧНЫЕ НОСИТЕЛИ И КАТАЛИЗАТОРЫ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ”

УДК 542.973:542.05:546.92:284:541.183:542.943.7:547.21

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НОВОГО БЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 1998 г. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, М. А. Керженцев, В. А. Ушаков, Н. В. Шикина,
Д. А. Арендарский, И. А. Овсянникова, Н. А. Рудина, Ю. В. Островский*, Г. М. Заборцев*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**Новосибирский государственный проектно-исследовательский институт*

“Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт энергетической технологии”

Поступила в редакцию 30.03.98 г.

Разработан новый катализатор очистки газовых выбросов от СО и паров органических соединений на основе платины, нанесенной на блочный алюмосиликатный носитель сотовой структуры. Катализатор отличается отсутствием вторичного носителя, что значительно упрощает методику его приготовления. Обоснован выбор оптимальных условий сушки и прокаливания катализатора. Методами электронной спектроскопии, рентгеновского микроанализа и ИК-спектроскопии адсорбированного СО исследовано распределение активного компонента по каналам катализатора и состояние Pt в зависимости от условий приготовления. Активность катализатора тестирована в реакциях окисления СО, бутана и метанола. Испытания в промышленных условиях при дожигании СО в выбросах установки термокаталитического обезвреживания жидких органических радиоактивных отходов показали, что при объемной скорости 6000 ч⁻¹ и температуре 230–255°С катализатор обеспечивает конверсию СО не менее 98%.

Известно, что в процессах очистки отходящих газов широко используются катализаторы, содержащие благородные металлы. В качестве носителей для таких катализаторов, как правило, применяются блоки, приготовленные из кордиерита, керамики на основе оксида циркония, алюмосиликатов и т.д.

Такие носители имеют невысокую удельную поверхность (1–2 м²/г), что ограничивает их использование при приготовлении катализаторов нанесенного типа. Для увеличения удельной поверхности носителя и, соответственно, расширения области концентраций активного компонента, содержащегося в таком носителе, в мировой практике применяется прием нанесения вторичного оксидного слоя (как правило, на основе γ -Al₂O₃), что в несколько раз увеличивает удельную поверхность [1, 2]. Это позволяет готовить нанесенные катализаторы с необходимым содержанием активного компонента и необходимой дисперсностью, а также регулировать другие важные характеристики катализатора.

Однако такой метод имеет ряд недостатков, к основным из которых относятся:

– недостаточная прочность оксидного покрытия, приводящая к его механическим потерям вместе с активным компонентом в процессе эксплуатации;

– дополнительные расходы дефицитных материалов;

– дополнительные энергозатраты, связанные с формированием вторичного покрытия (стадии сушки и прокаливания).

Целью настоящей работы является разработка нанесенного блочного сотового катализатора без вторичного оксидного слоя, обладающего достаточно высокой удельной поверхностью и активностью в окислении СО и углеводородов, его исследование и испытание в промышленных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления блочных катализаторов использовали носитель сотовой структуры со следующими свойствами.

Фазовый состав	α -SiO ₂ + α -Al ₂ O ₃ + MgSiO ₃
Размеры	75 × 75 × 150 мм, сечение каналов 2.2 × 2.2 мм, толщина стенки 0.4 мм
$S_{уд}$, м ² /г	15
Объем пор V_{Σ} , см ³ /г	0.18

Таблица 1. Влияние условий сушки на распределение платины в катализаторе*

№ образца	Условия сушки		Содержание Pt, вес. %		
	T, °C	время, ч	среднее	лобовая часть (длина, мм)	в каналах
1	20	36	0.31	0.47 (7)	0.26
2	70	4	0.30	1.0 (2)	0.20
3	110	2	0.31	0.40 (7)	0.31
4	20	24	0.28	0.78 (3)	0.12
	110	2			

* Температура прокаливания 600°C.

Таблица 2. Состояние Pt в катализаторе и скорость окисления бутана в зависимости от температуры прокаливания*

T _{прок.} , °C	Фазовый состав (дисперсность)	W _{C₄H₁₀} ³⁰⁰ × 10 ² , см ³ г ⁻¹ с ⁻¹
350	Рентгеноаморфная	—
550	Pt (350 Å) + PtO ₂ (высокодисперсная)	0.17
600	Pt (400 Å) + PtO ₂ (высокодисперсная)	0.47
750	Pt (500 Å) + PtO ₂ (высокодисперсная) (содержание PtO ₂ меньше, чем при 600°C)	0.56
800	Pt (700 Å)	0.41

* Содержание Pt в катализаторе 0.3 вес. % (образец 3, табл. 1).

Таблица 3. Результаты испытаний блочного катализатора при дожигании СО в отходящих газах на пилотной установке

T, °C	[O ₂], об. %	[CO] _{исх.} [*] , мг/м ³	[CO] _{вых.} , мг/м ³	X _{CO} , %
200	13.6	2470	167	93.2
230	14.2	169	0	>99.4
235	14.3	400	8	98.0
240	11.8	130	0	>99.2
255	11.5	60	0	>98.3

* Чувствительность анализа на СО 1 мг/м³.

Активный компонент вводили из раствора H₂PtCl₆ методом пропитки в избытке раствора. Для определения условий оптимального распределения Pt на поверхности носителя сушку проводили при различных температурах (от комнатной до 110°C) и с разной продолжительностью. Результаты по влиянию условий сушки на распределение Pt по блочному носителю представлены в табл. 1. Прокаливание катализатора осуществляли при температурах в области 550–800°C с целью изучения состояния Pt в зависимости от условий термообработки (табл. 2).

Содержание Pt и PtO₂ в образцах определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на анализаторе VRA-20 с W-анодом рентгеновской трубки.

Распределение Pt по поверхности блочного носителя исследовали с использованием метода рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1) на сканирующем микроскопе DSM-35C с приставкой для микроанализа 35-DDS и с помощью растрового электронного микроскопа (микрофотография поверхности канала представлена на рис. 2).

ИК-спектры адсорбированного СО для исследованных образцов снимали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием "BOMEM M102".

Активность катализатора изучали в модельных реакциях окисления бутана, СО и метанола в следующих условиях.

1. Окисление бутана. Активность оценивали по скорости окисления бутана при 300°C ($W_{C_4H_{10}}^{300}$, см³ г⁻¹ с⁻¹) и стационарной концентрации C₄H₁₀ 0.2 об. %. Содержание C₄H₁₀ в исходной воздушной смеси составляло 0.5 об. %.

2. Окисление СО. Активность характеризовали температурами достижения определенной степени конверсии СО (25, 85% и т.д.) при объемной скорости смеси СО с воздухом 10000 ч⁻¹ и начальной концентрации СО 1 об. %.

3. Окисление метанола. Активность характеризовали конверсией метанола при температуре 180°C, содержании СН₃ОН 1.3 об. % в смеси с воздухом, объеме катализатора 1 см³ и объемной скорости 100000 ч⁻¹.

4. Испытания катализатора в пилотной установке. Катализатор использовали для окисления СО в отходящих газах пилотной установки сжигания органических отходов, содержащих радионуклиды, с псевдооживленным слоем катализатора [3, 4]. Катализатор в количестве 8 блоков размером 75 × 75 × 75 мм двумя последовательными слоями из 4 блоков загружали в реактор из нержавеющей стали, снабженный термопарами для контроля температуры. Условия испытания: температура 220–255°C, объемная скорость 6000 ч⁻¹, исходная концентрация СО 30–400 мг/м³.

Оксиды азота и углерода анализировали с помощью газоанализатора ECOM-SJ-Plus, бутан – хроматографически.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния условий сушки на распределение Pt по каналам и внешней поверхности блока показало, что при одном и том же среднем содержании Pt в катализаторе распределение ее в каналах и на фронтальной поверхности меняется в зависимости от условий сушки. При медленной сушке (табл. 1, образец 1), когда скорость диффузии превышает скорость испарения, Pt из каналов успевает продиффундировать на внешнюю поверхность. Быстрая сушка (образец 3), когда скорость испарения выше скорости диффузии, позволяет сохранить достаточно высокое содержание Pt внутри каналов, уменьшить ее концентрацию на фронтальной поверхности блока при достаточной ширине полосы с повышенным содержанием Pt на внешней поверхности блочного носителя. Именно такое распределение Pt для катализатора, который используется в условиях реальных испытаний, является оптимальным, поскольку наружные стенки блочных катализаторов практически не работают. По этой же причине способы сушки в комбинированных условиях (образец 4) или при невысокой температуре (образец 2) являются неэффективными.

Исследование влияния условий термообработки на фазовый состав и дисперсность платины (табл. 2) показали, что при прокаливании в отсутствие восстановителя формируются две фазы, содержащие Pt: металлическая Pt и высокодисперсный оксид. С повышением температуры доля PtO₂ уменьшается, а количество Pt⁰ возрастает с одновременным увеличением размера первичных частиц. При 800°C наблюдается только грубодисперсная Pt⁰. Изменения состояния активного компонента в объемной структуре катализатора в процессе термообработки подтверждаются также данными по адсорбции CO. Как видно из рис. 3, где представлены ИК-спектры адсорбированного CO для образцов, прокаленных при разных температурах, повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению количества CO, адсорбированного на PtO₂. Это свидетельствует об уменьшении доли поверхности PtO₂ в общей поверхности катализатора. Эти спектры получены без учета поглощения на Pt и за вычетом базового спектра поглощения катализатора. Величина оптической плотности, A, отнесена к количеству катализатора, приходящемуся на 1 см² сечения светового потока (ρ).

Для измерения распределения Pt на поверхности стенок, образующих каналы блочного носителя, были сняты спектры AlK_α и PtK_α участка поверхности канала. На рис. 1 показано распределе-

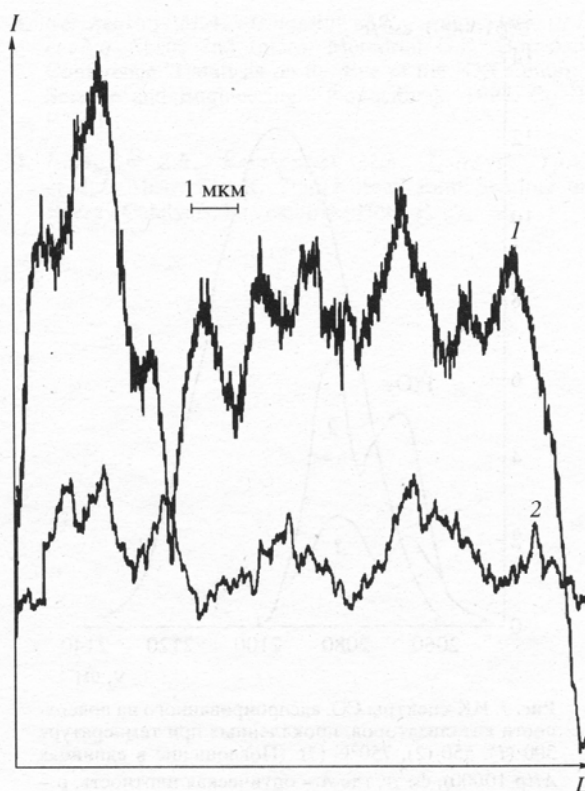


Рис. 1. Интенсивность излучения AlK_α (1) и PtK_α (2) вдоль поверхности стенки канала катализатора.

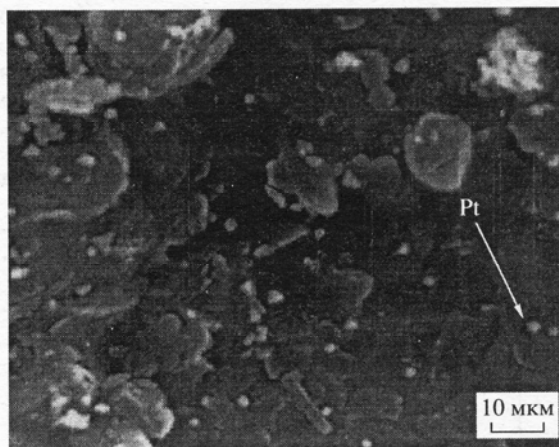


Рис. 2. Растровая электронная микрофотография поверхности стенки канала, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

ние Pt вдоль стенки канала носителя для образца 3 (табл. 1), свидетельствующее о достаточной равномерности этого распределения. На микрофотографии поверхности канала катализатора (рис. 2) также видно, что распределение частиц Pt⁰ достаточно равномерно.

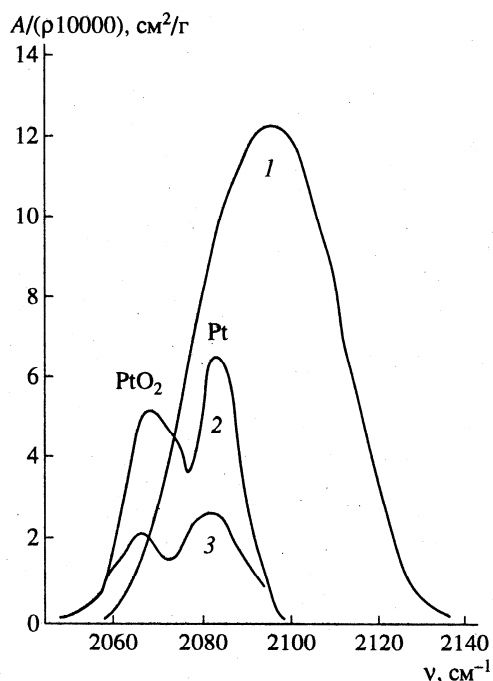


Рис. 3. ИК-спектры CO, адсорбированного на поверхности катализаторов, прокаленных при температуре 300 (1), 550 (2), 750°C (3). (Поглощение в единицах $A/(\rho 10000)$, $\text{см}^2/\text{г}$, где A – оптическая плотность, ρ – количество катализатора, приходящееся на 1 см^2 сечения светового потока.)

Исследование активности катализаторов, прокаленных при разных температурах (табл. 2), показало, что дисперсность Pt^0 не имеет существенного значения для этих катализаторов – главным

Таблица 4. Концентрации CO и NO_x в отходящих газах пилотной установки

Ре-жим	Место отбора проб	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{CO}], \text{мг}/\text{м}^3$	$[\text{NO}_x], \text{мг}/\text{м}^3$
1	На выходе из реактора с псевдоожиженным слоем катализатора	790	28	118
			32	123
			30	116
1	На выходе из реактора дожигания CO	235	0	116
			0	120
			0	100
2	На выходе из реактора с псевдоожиженным слоем катализатора	710	123	38
			121	38
			125	38
2	На выходе из реактора дожигания CO	240	0	38
			0	45

является количество металлической Pt. Видно, что, чем меньше доля PtO_2 , тем выше активность, и только при формировании грубодисперсной Pt^0 наблюдается снижение активности в реакции окисления бутана. Поэтому для прокаливания катализатора была выбрана температура 750°C. Ниже представлены результаты по измерению активности приготовленного в выбранных условиях блочного катализатора:

Каталитические свойства блочного катализатора, содержащего 0.28 вес. % Pt

Окисление бутана, $W_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^{300} \times 10^2, \text{см}^3 \text{г}^{-1} \text{с}^{-1}$	Конверсия метанола при 180°C, %	Конверсия CO, % (при $T, ^\circ\text{C}$)
0.56	98.5	25 (150)
		85 (190)
		95 (230)

Результаты испытания блочного катализатора при окислении CO в отходящих газах пилотной установки сжигания органических отходов, содержащих радионуклиды, с псевдоожиженным слоем катализатора (табл. 3) показали высокую эффективность окисления CO ($X = 98-100\%$) при температуре 230–255°C. Такая конверсия CO обеспечивает снижение концентрации CO в рабочей зоне (р. з.) ниже ПДК_{р.з.} (20 $\text{мг}/\text{м}^3$). Таблица 4 показывает, каким образом использование блочного катализатора (реактор дожигания CO) позволяет контролировать образование вредных выбросов при обезвреживании отходов. Для уменьшения выброса оксидов азота требуется снижение температуры сжигания отходов в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора, однако при этом увеличивается концентрация CO в отходящих газах. Например, трехкратное снижение выбросов NO_x может быть достигнуто за счет снижения температуры сжигания на 80°C (с 790 до 710°C). Возрастание при этом концентрации CO в отходящих газах незначительно, так как CO далее практически полностью окисляется до CO_2 в каталитическом реакторе с блочным катализатором.

Таким образом, нами разработан новый катализатор очистки газовых выбросов от CO и паров органических соединений на основе платины, нанесенной на блочный алюмосиликатный носитель сотовой структуры. Катализатор отличается отсутствием вторичного носителя, что значительно упрощает методику его приготовления, вместе с тем его активность, как показано в работе, достаточна для успешного использования катализатора в процессах газоочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhyu J.Z., Weber W.H., Gandhi H.S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 17. P. 4964.
2. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon G. // Proc. 6th Intern. Symp. on Scientific Basis for Preparation of Heterogeneous Catalysts, Lauvain-la-Neuve, Belgium, 1994. P. 85.
3. Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Lunyushkin B.I. et al. // Abstr. 2nd Intern. Memorial G.K. Boreskov Conference "Catalysis on the Eve of the XXI Century. Science and Engineering", Novosibirsk, 1997. Pt. II. P. 391.
4. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ostrovski Yu.V. et al. // Abstr. 2nd Russian-Korean Joint Seminar on Energy Catalysis, Novosibirsk, 1997. P. 27.

The sulfur and water resistance of modified washcoated zeolite-exchanged monolith catalysts for SCR of NO_x with propane

Z.R. Ismagilov*, R.A. Shkrabina, L.T. Tsykoza, V.A. Sazonov, S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, N.V. Shikina and H.J. Veringa**

Boriskov Institute of Catalysis, Pr. Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia
E-mail: ZRI@catalysis.nsk.su

The method of preparation of modified Cu-substituted zeolite DeNO_x catalysts washcoated on monolith ceramics has been developed. Non-modified and modified monolith catalysts were tested in DeNO_x reaction with propane. It was shown that the catalyst modified by cerium and containing titania together with H-ZSM-5 and Al₂O₃ in the washcoating layer demonstrates high level of activity, and its resistance during multiple cycles of poisoning by sulfur compounds and water at 400 and 500 °C is also high.

KEY WORDS: Cu-ZSM-5; washcoated modified monolith; SCR with C₃H₈; poisoning by H₂S and H₂O; catalyst stabilization

Introduction

In recent years, much attention has been paid to the development of catalysts and new technologies for selective NO_x reduction by hydrocarbons in an oxygen-rich atmosphere (HC-SCR).

One of the best catalysts known for the lean NO_x reduction by hydrocarbons is Cu-ZSM-5. Cu-exchanged zeolites show high activity in NO_x reduction, but their durability was found to be insufficient for practical application [1–4]. Their sensitivity to water [3] or sulfur compounds [4] in the exhaust gas is the main cause of lower conversion and lower selectivity in NO_x reduction. Further, their low thermal stability and sensitivity to poisoning limit successful use of these catalysts. The combination of Cu or Co with noble metals, or metal co-cations, e.g., La, Ce, increases the thermal and catalytic stability of zeolite catalysts [5]. It has been also observed that Ce-modified Cu-ZSM-5 shows higher activity in NO reduction under wet-gas conditions than Cu-ZSM-5 [6]. Introduction of TiO₂ into the catalyst allows to enhance its resistance to sulfur poisoning and therefore to preserve its activity [7]. Many publications are dealing with the bulk Cu-ZSM-5, but the data on washcoated zeolites on a honeycomb substrates are limited [8,9].

This work was devoted to the development of an ion-exchange technique for the preparation of stable Cu-substituted zeolites (Ce or/and TiO₂ modified) to be washcoated onto monolithic honeycomb supports. The study also included catalytic activity tests in the selective catalytic reduction of NO by C₃H₈. The activity was defined as an extent of NO conversion to N₂. The stabilizing effect of such modifiers as cerium and titania on the activity of copper-

substituted zeolite catalysts in the presence of water and sulfur compounds has been studied in this work as well.

2. Results

Two zeolites of H-ZSM-5 type, with various zeolite module were used: (1) Si/Al = 73 and (2) 34.

For the preparation of washcoated monolithic honeycomb supports, a suspension of sol-aluminum hydroxide with a pseudoboehmite structure was used. This sol formed during the reaction between the hydroxide and nitric acid serves both as a binder and as a source of γ-Al₂O₃ after calcination. A zeolite powder (particle size ~30 μm) was introduced into the sol.

The content of 20 wt% of alumina in washcoating layer, as shown earlier [10,11], provides good adhesion strength of the washcoating on the ceramic monolith support. And 10–15% of washcoating over the ceramic monolith support provides both high activity and mechanical strength [10,11].

To optimize the parameters of ion exchange and their effect on the properties of washcoated catalysts, the bulk copper-exchanged zeolites without or with alumina have been prepared. The influence of ion exchange parameters (liquid/solid ratio, pH of solution, concentration of copper in solution) on the Cu/Al ratio and chemical state of Cu in bulk catalysts has been studied [12,13]. As it was shown, the lower Si/Al ratio in zeolite, the lower optimal value of Cu/Al ratio in the catalyst providing maximum activity at 300–350 °C. It was found, that the chemical state of Cu depends on pH of ion exchange, while the activity and aging stability of the catalysts depend on Cu/Al ratio. As an example, the amounts and stoichiometric ratios of copper in different chemical states revealed by IR spectra of CO adsorbed on the catalysts are presented in table 1 [12]. It was shown that:

* To whom correspondence should be addressed.

** Present address: ECN, Westerduinweg 3, 1755 ZG Petten, The Netherlands.

Table 1
Chemical state of Cu and its amount on studied bulk zeolite (Si/Al = 73) catalysts depending on ion exchange conditions.

Chemical state of Cu (at room T)	1.0% Cu, pH = 6, fresh		1.5% Cu, pH = 10, fresh		3.5% Cu, pH = 10, fresh		3.5% Cu, pH = 10, aged (18 months)	
	Amount ($\mu\text{mol/g}$)	State of Cu/ ΣCu	Amount ($\mu\text{mol/g}$)	State of Cu/ ΣCu	Amount ($\mu\text{mol/g}$)	State of Cu/ ΣCu	Amount ($\mu\text{mol/g}$)	State of Cu/ ΣCu
Cu ⁰ (Cu ⁺), 2110 cm ⁻¹	10	0.06	3	0.01	–	–	6	0.01
Cu ⁺ in CuO, 2137 cm ⁻¹	–	–	30	0.13	80	0.15	131	0.24
Cu ⁺ –O–Cu ²⁺ , 2149 cm ⁻¹	–	–	–	–	–	–	99	0.18
Cu ⁺ , 2157 cm ⁻¹	65	0.41	78	0.33	213	0.41	69	0.13
ΣCu	160	1	235	1	520	1	547	1

in fresh catalysts prepared at pH \approx 6 copper is present as:

Cu⁺ bonded through oxygen with Al³⁺ and Si⁴⁺ cations (2157 cm⁻¹);

Cu²⁺ in the clusters of CuO, observed only at -196 °C (2192 cm⁻¹);

in fresh catalysts prepared at pH \approx 10 copper is present as:

Cu⁺ bonded through oxygen with Al³⁺ and Si⁴⁺ cations (2157 cm⁻¹);

Cu²⁺ in the clusters of CuO, observed only at -196 °C (2192 cm⁻¹);

Cu⁺ on the surface of CuO clusters (2137 cm⁻¹);

in aged catalysts (with excess copper content) prepared at pH \approx 10:

Cu⁺ bonded through oxygen with Al³⁺ and Si⁴⁺ cations (2157 cm⁻¹) decreases;

Cu⁺ on the surface of CuO clusters (2137 cm⁻¹) increases;

Cu²⁺ and Cu⁺ containing associates (2149 cm⁻¹) appear.

The loss of activity with aging, as proposed in [12,13], may be associated with the presence of CuO precursors, causing the formation of copper oxide. This assumption was confirmed in [12,13] by NMR and XPS data. Based on these data, the optimized conditions of Cu exchange were used for the preparation of a washcoated zeolite on a monolith support. Influence of the amount and sequence of additives (compounds containing Ce³⁺ and Ti⁴⁺) loading on activity and stability of the catalysts has been studied. Three types of Cu-exchanged ZSM-5 washcoated on the monolith have been prepared and examined. The composition of washcoating layer in these catalysts was the following:

- (1) 1–4% Cu [80% H-ZSM-5 + 20% γ -Al₂O₃];
- (2) 1–4% Cu [80% H-ZSM-5 + 10% TiO₂ + 10% γ -Al₂O₃];
- (3) 1–4% Ce {1–4% Cu [80% H-ZSM-5 + 10% TiO₂ + 10% γ -Al₂O₃]}.

The activity tests were carried out in a flow reactor in the temperature range of 200–600 °C at a space velocity (SV) of 21 000 and 42 000 h⁻¹. SV was controlled by variation of the inlet gas mixture flow rate at a constant amount of the catalyst – 4 cm³. The inlet gas mixture had fixed composition: NO 300 ppm, C₃H₈ 0.15 vol%, O₂ 3.5 vol%, balance N₂. Activity of the catalysts was defined as NO conversion N₂. Testing of monolith catalysts was carried out on the pieces of washcoated monoliths with the following dimensions: length 20 mm, cross section 10 × 10 mm and channel size 2.2 × 2.2 mm.

After determination of the initial steady-state activity, hydrogen sulfide or/and water were introduced into the feed to a concentration of \sim 300 ppm (H₂S) and \sim 6 vol% (H₂O). Duration of poisoning was 30 or 60 min, then introduction of hydrogen sulfide or/and water was stopped and conversion of NO was measured. In preliminary experiments at the temperatures above 250 °C it was shown that on the catalysts of this type, hydrogen sulfide is completely transformed into SO₂ in the thin catalyst layer at the inlet.

Table 2 shows comparison of the catalytic activity of bulk samples (1–5) and samples with similar active components washcoated on the ceramic monolith substrate (6–9). These experiments were carried out in the absence of poisoning agents. It is seen that all three types of copper-exchanged zeolite catalysts supported on a ceramic monolith (samples 6–9) demonstrate rather high NO conversion at 400–500 °C. For samples with the amount of washcoated active layer of \sim 10% as noted above, activity in comparison with the bulk catalysts is lower, for example in the case of samples 4 and 8 it is 29% at 400 °C and 15% at 500 °C. It is also seen that the activity level of prepared catalysts is comparable with the activity of reference samples. For the bulk samples, even for large values of SV = 42 000 h⁻¹, conversion upon reduction by propane in our case is higher compared to the data in [14]. For the supported samples, higher values of conversion were achieved in [15] upon reduction by ethylene and substantially smaller values of SV = 12 000 h⁻¹.

Results of the sulfur poisoning resistance testing of modified catalysts are given in figure 1. At 400 °C, introduction of H₂S during 15 min leads to decrease in NO conversion from 56 to 35%, which then stays at the same level. Switching

Table 2
Catalytic activity of prepared catalysts (SV = 42 000 h⁻¹).

Sample No.	Composition of washcoated layer	NO conversion (%)		
		400 °C	450 °C	500 °C
1	1.00% Cu-ZSM-5 (bulk), Si/Al = 73	96	97	97
2	1.93% Cu-ZSM-5 (bulk), Si/Al = 34	96	97	96
3	1.19% Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃], bulk	88	92	93
4	1.58% Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃], bulk	84	87	87
5	4% Ce {1.15% Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃]}, bulk	64	77	84
6	Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃]	45	65	70
7	Ce {Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃]}	43	62	69
8	Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃]	55	64	72
9	Ce {Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃]}	48	60	64
-	Cu-ZSM-5 (bulk catalyst) [14] ^a	65	-	-
-	Co-ZSM-5 (washcoated) [15] ^b	89	96	95
-	[Cu-ZSM-5 + Co-ZSM-5], washcoated [15] ^b	89	89	90

^a Space velocity 30 000 h⁻¹.

^b Space velocity 12 000 h⁻¹, by C₂H₄.

Table 3
Activity of catalysts after poisoning by water and hydrogen sulfide.

Composition of washcoating	T (°C)	NO conversion					
		X _i (%)	Poisoning agent		X _p (%)	X _i - X _p (%)	ΔX (%)
			H ₂ O	H ₂ S			
1 Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃] (sample 6, table 2)	400	45	-	+	10	35	78
	500	71	-	+	41	30	42
2 Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃] (sample 8, table 2)	400	56	-	+	35	21	38
	500	65	-	+	60	5	8
1 Cu [80% ZSM-5 + 20% Al ₂ O ₃] (sample 6, table 2)	400	45	+	-	8	38	89
2 Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃] (sample 8, table 2)	400	57	+	-	10	47	82
3 Ce {Cu [80% ZSM-5 + 10% TiO ₂ + 10% Al ₂ O ₃] (sample 9, table 2)	400	45	+	-	45	-	-

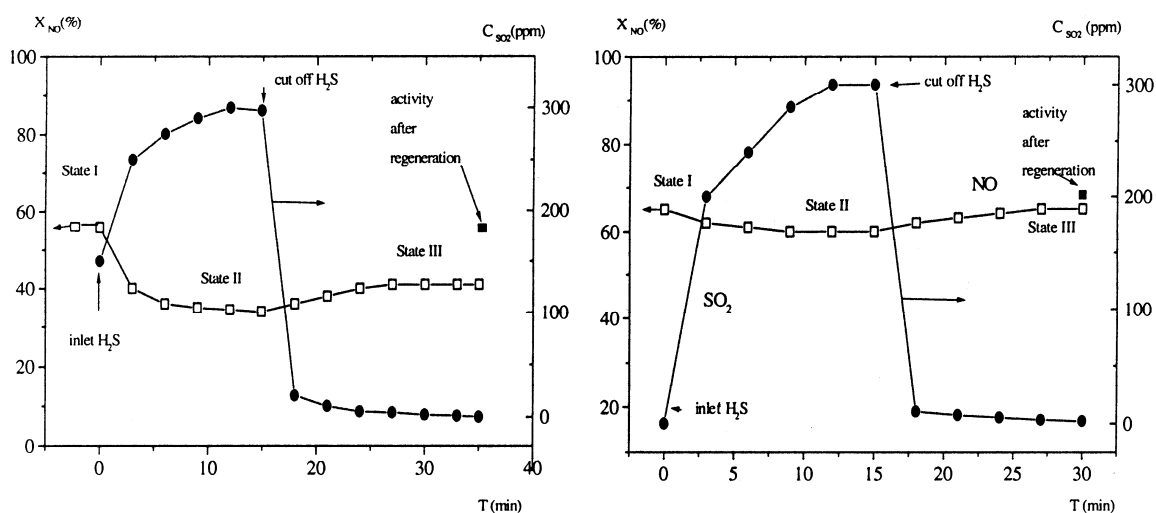


Figure 1. Activity of washcoated monolith catalyst (sample 9, table 2) at (a) 400 and (b) 500 °C during sulfur poisoning, after poisoning and after regeneration. (□) NO and (●) H₂S.

the H₂S off results in the slight regain of catalytic activity, and subsequent regeneration at 500 °C allows to completely restore the initial activity. At 500 °C, catalyst deactivation by sulfur is insignificant.

As can be seen from table 3, the catalyst modified by titania demonstrates high sulfur poisoning resistance. On the other hand, the catalyst containing no titania loses its activity, which is not regained after regeneration. The relative activity change at a given temperature was calculated as:

$$\Delta X(\%) = \frac{(X_i - X_p)}{X_i} \times 100\%,$$

where X_i is the initial activity at temperature T , and X_p is the activity at temperature T after poisoning. The results of calculations are given in table 3.

The activity of a catalyst modified by cerium has been tested during poisoning by water vapor, the results are included in table 3. It is seen that cerium allows to stabilize activity in the presence of water vapor. Catalyst doped with cerium was exposed to three poisoning cycles in the presence of water vapor at 400–500 °C. It was shown that initial catalyst activity was retained during this testing. The optimum cerium content providing stability of the catalysts is 4–5 wt% Ce in the washcoating.

A synergetic effect was observed when cerium and titanium oxide are present simultaneously in copper-exchanged zeolite catalysts. This effect is represented by the preservation of catalytic activity in the simultaneous presence of water vapor and sulfur compounds in the feed. For this catalyst modified by cerium and titania, combined poisoning with water vapor and sulfur compounds at 400 °C leads to the 10–15% loss of activity, which is regained after regeneration during two cycles of testing. This catalyst does not lose its activity upon sulfur and water poisoning at 500 °C.

As a result, it was found that copper, cerium and titania content in the best ready for use catalyst is 1–4 wt% Cu, 1–4 wt% Ce, 10 wt% TiO₂ with respect to the washcoating layer.

Thus, the method of preparation of modified Cu-substituted zeolite DeNO_x catalyst washcoated on the monolith ceramics has been developed. It was shown that the catalyst modified by cerium and containing titania together with H-ZSM-5 and Al₂O₃ in the washcoating layer demonstrates the highest resistance to sulfur and water during multiple cycles of poisoning at 400 and 500 °C.

Acknowledgement

The financial support from NWO (The Netherlands) and from ISTC project #959 is gratefully acknowledged.

References

- [1] M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1395.
- [2] Y. Li and J.N. Armor, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 239.
- [3] G. Centi and S. Perathoner, *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179.
- [4] M.N. Kim, I.-S. Nam and Y.Y. Kim, in: *Proc. 1st World Congr. Environ. Catalysis*, Pisa, Italy, 1–5 May 1995, p. 251.
- [5] R. Keiski, H. Raisanen, M. Harkonen et al., in: *Proc. 1st World Congr. Environ. Catalysis*, Pisa, Italy, 1–5 May 1995, p. 57.
- [6] Y. Zhang, A.F. Sarofim and M. Flytzani-Stephanopoulos, in: *Proc. 1st World Congr. Environ. Catalysis*, Pisa, Italy, 1–5 May 1995, 271.
- [7] Sh. Matsumoto, *Catal. Today* 29 (1996) 43.
- [8] F. Figueros, B. Coq, G. Mobilon et al., in: *Proc. 11th ICC*, Baltimore, MD, USA, 30 June–5 July 1996, Part A, p. 621.
- [9] D.C. Tomczak, M.M. Koranne, M. Uberoi and W.E. Liss, in: *Proc. 11th ICC*, Baltimore, MD, USA, 30 June–5 July 1996, p. 213.
- [10] L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina et al., *Kinet. Katal.* 395 (1998) 661 (in Russian).
- [11] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, D.A. Arendarskii and N.V. Shikina, *Kinet. Katal.* (1998) 653 (in Russian).
- [12] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, L.T. Tsykoza, V.A. Sazonov, S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, M.V. Luzgin, A.V. Kalinkin and H.J. Veringa, *Kinet. Katal.* (2000), to be published (in Russian).
- [13] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, L.T. Tsykoza, V.A. Sazonov, S.A. Yashnik, N.V. Shikina and H.J. Veringa, *Kinet. Katal.* (2000), to be published (in Russian).
- [14] M. Kokitsu, T. Tabata, H. Otsuka et al., in: *Proc. 1st World Congr. Environ. Catalysis*, Pisa, Italy, 1–5 May 1995, p. 65.
- [15] Z.S. Rak and H.J. Veringa, *React. Kinet. Catal. Lett.* 60 (1997) 303.

The Cu-ZSM-5 Catalysts Washcoated on Monolith for Diesel Vehicle Emission Control

S. A. YASHNIK¹, L. T. TSYKOZA¹, Z. R. ISMAGILOV¹, V. A. SAZONOV¹, N. V. SHIKINA¹, V. V. KUZNETSOV¹, I. A. OVSYANNIKOVA¹, N. M. DANCHENKO², S. P. DENISOV² and H. J. VERINGA³

¹G. K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Pr. Akademika Lavrentyeva 5, Novosibirsk 630090 (Russia)

E-mail: ZRI@catalysis.nsk.su

²Ural Electrochemical Plant, Novoural'sk (Russia)

³ECN, Westerduinweg 3, 1755 ZG Petten (The Netherlands)

Abstract

The composition of modified monolith zeolite catalysts containing the basic components in the washcoating layer is suggested. When the washcoating layer contains 80 % zeolite, 10 % TiO₂, and 10 % Al₂O₃, the catalyst exhibits both activity and adhesion strength. The titanium catalyst is stable to sulfur poisoning (H₂S) at 500 °C; a small decrease in the catalyst activity at 400 °C is no longer observed after regeneration. Introducing 4 % mass Ce (calculated for respect to the washcoating) into the ready catalyst, one can preserve the catalyst activity and provide its stable operation in the presence of water vapor both at 400 and 500 °C. Activity of the titanium-cerium-modified monolith catalyst is stable in the presence of water vapor and sulfur compounds in the gas mixture at a time.

INTRODUCTION

Data on the preparation and investigation of bulk Cu-ZSM-5 catalysts [1, 2] permitted us to choose the optimal ion exchange conditions, providing both high activity and stability of the catalysts. In the present work we use our earlier data [1, 2] to synthesize and study the monolith catalysts containing copper-substituted zeolites in the washcoating and their operation on the selective catalytic reduction of nitrogen oxides (SCR NO_x) with propane in the presence of water vapor and sulfur compounds.

As is known, the Cu-substituted zeolites exhibit high activity on SCR NO_x with hydrocarbons and lose their activity in excess of oxygen [3–5], water vapor and/or SO₂ [3, 6]. The catalyst activity can be partially reduced by regeneration, the degree of regeneration depends on the concentration of poisons in the reaction mixture. Thus, when the concentration of water is low (2 % vol. [6] or 3.9 % vol. [3] for 90 min [3]), the catalyst deactivation is

a reversible process and the catalyst activity is completely reduced by regeneration. A treatment of the zeolite catalyst in wet air (to 14 % vol. water) in a temperature range of 200–600 °C [7, 8] results in a sharp decay in the Cu-ZSM-5 activity. A partial reduction of the activity after regeneration was attributed to [7, 8] dealuminizing of the zeolite.

When waste gas contains sulfur compounds (SO₂ concentration is to 20 ppm) and the degree of NO conversion is high, the activity of Cu-ZSM-5 catalysts slightly decreases on SCR NO_x with hydrocarbons. The catalyst activity is completely restored by termination of SO₂ feeding into the reaction mixture [3, 9]. Because of the presence of SO₂ (220–300 ppm) in the gas mixture, Cu-ZSM-5 partially loses its activity on SCR NO_x with hydrocarbons [3, 10] and becomes completely deactivated in the reaction of direct NO_x decomposition [10]. In the latter case, the activity of Cu-ZSM-5 is partially restored after its training in a helium flow at 700 °C.

When the reaction of SCR NO_x with hydrocarbons is promoted oxygen (the concentration of oxygen in the reaction mixture is 10 % vol.), the activity of Cu-ZSM-5 is 60 times higher than in the absence of oxygen [4]. On the other hand, the dependence of activity of Cu-substituted zeolites on the oxygen concentration in the reaction mixture is maximum at oxygen concentrations ranging from 2 to 3 % vol., the degree of conversion slowly decreases as the concentration of oxygen rises. Interestingly, oxygen-containing hydrocarbons can restore NO under highly oxidizing conditions [5].

Though zeolite catalysts have high initial activity, their application in the actual purification processes as cleaning of vehicle waste gases is limited because of their susceptibility to deactivation in the presence of water vapor and sulfur.

The number of publications devoted to the improvement of catalysts for the selective reduction of NO_x in the presence of SO_2 and water vapor is not large. It is well known that the catalytic systems containing titanium, cerium and aluminum oxides are more stable to poisoning with water vapor and sulfur compounds during the SCR NO_x with ammonia. On studying the stability of copper and/or vanadium oxides supported on the alumina and titania or their mixture on the SCR NO_x with ammonia in the presence of SO_2 [11], it was shown that catalysts based on TiO_2 are more stable to sulfur poisoning. Note that as the concentration of TiO_2 in the support increases, the catalyst activity holds at a higher level. In addition, the resistance of vanadium catalysts to sulfur poisoning increases if a support contains both TiO_2 and ~20 % Al_2O_3 . A comparison of the copper and/or vanadium

oxides supported on the same carrier shows that the copper catalyst is less stable to SO_2 poisoning, though it effectively removes SO_2 as a sorbent/catalyst. The authors attribute the loss of stability of the copper catalyst to its high capacity with respect to SO_2 and to formation of complex copper-aluminum sulfates. Studying the selective reduction of NO with decane on Cu-ZSM-5, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CuO/ZrO_2 , and CuO/TiO_2 in the presence of SO_2 [12], the authors attributed a lesser decrease in the activity of the latter two systems to the presence of strong Lewis sites in both catalysts.

According to refs. [13, 14], the CuO/TiO_2 catalysts, pre-sulfated in gas mixture $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ at temperatures above 400 °C or prepared from copper sulfate [13–15] are highly active in the reaction of SCR NO_x with ammonia and stable with respect to SO_2 . Activity of Cu–Ti–O catalysts in the reaction is primarily determined by redox properties of copper. An introduction of sulfate ions into the Cu–Ti–O systems hinders the reduction of Cu(II) [12, 15, 16] and increases the activity of the system at temperatures above 400 °C because of sulfation of titania and formation of copper sulfate [15].

Modifying the copper-substituted zeolite catalyst with cations as Cr, Ce or Sr [17, 18], one increases their thermal and hydrothermal stability in the presence of water vapor and SO_2 . This phenomenon is probably caused by prevention or inhibition of the processes of sintering of the active copper-containing structures in the zeolite and dealumination of the zeolite itself.

Based on the few reference data, in our work the monolith catalysts were prepared using titania and cerium oxide as modifying agents

TABLE 1

Properties of monolith supports

Support	Channel size, mm	Wall thickness, mm	Phase composition	S_{sp} , m ² /g	Pore volume (with respect to water), cm ³ /g
Alumosilicate	2.2×2.2	0.45	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.45	0.20
Cordierite	1.0×1.0	0.10	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	0.30	0.12

in order to increase their resistance to water and sulfur poisoning.

EXPERIMENTAL

Alumosilicate or cordierite monolith fragments (10×10×20 mm in size) were used as monolith supports (Table 1).

The samples of H-ZSM-5 zeolite [1, 2, 19] were used to prepare the catalysts, the zeolite module (atomic ratio Si/Al) was 34 and 73. The washcoated monolith catalysts were synthesized via the below steps:

- preparation of a suspension, containing 80 % zeolite and 20 % binding agent (calculated for Al₂O₃) from aluminum hydroxide with a pseudoboehmite structure as in ref. [2, 19];

- deposition of a washcoat on the monolith support by its submerging into the suspension, drying and heating at 550 °C;

- performance of ion exchange from solutions of copper acetate (pH ~ 6) or ammonia copper acetate (pH ~ 10), the concentration of copper is 5–10 mg/ml [1, 2]. Then the washcoated monolith catalyst is washed, dried and calcined at 500 °C.

For titania modifying, we introduced a disperse powder of 10 % TiO₂ (anatase modification) instead of 10 % Al₂O₃ at the step of suspension preparation. The prepared catalyst was modified with cerium oxide via incipient wetness technique the given concentration of cerium (2 and 4 % mass) in the coating. Then the catalyst was dried and calcined at 500 °C.

As in earlier works [1, 2], activity of the modified catalysts was tested on the NO reduction with propane, the space velocity of gas flow was 42 000 h⁻¹, temperature ranged from 200 to 500 °C, the gas mixture had the following composition: NO 300 ppm, C₃H₈ 0.15 % vol., O₂ 3.5 % vol., N₂ balance. Activity of the catalysts at standard conditions was characterized by the degree of NO conversion (X_o , %) at the preset temperature.

After determination of NO conversion (X_o) at standard conditions, we introduced hydrogen sulfide (~300 ppm) and/or water vapor (~6 % vol.) into the reaction mixture at the preset temperature (400 or 500 °C). The cata-

lysts were poisoned with the above admixtures during 30 min (one cycle), then the feeding of H₂S and/or water vapor was stopped and the degree of NO conversion was determined in the standard reaction mixture (X_k , %) at the same temperature. Stability of the catalysts to poisoning with sulfur and water vapor was determined from parameter $\Delta X/X_o$ (determined as $(X_o - X_k)/X_o$ and expressed in %).

To determine stability of the catalysts in the presence of hydrogen sulfide and/or water vapor, poisoning lasted for 20 h, activity was measured every 2–4 h at standard conditions. The catalysts were regenerated at 500 °C for 0.5–2 h in a flow of air. Activity was determined after regeneration of catalysts at standard conditions (X_{reg} , %).

In order to study the effect of concentration of oxygen and NO on the catalyst activity, the concentration of O₂ varied from 3 to 12 % vol. and of NO from 300 to 900 ppm. Studies were performed on the cordierite based monolith catalysts with an optimal composition of the zeolite coating.

The catalysts were subjected to DIESEL tests at the Electrochemical Plant (Novouralsk, Russia), the space velocity was 50 000 h⁻¹, the temperature was 400 °C, and the gas mixture contained: O₂ 14.5 % vol., NO 300 ppm, CO 1900 ppm, C₃H₆ 200 ppm, C₃H₈ 300 ppm, CO₂ 2500 ppm, H₂O 2.5 % vol., nitrogen being the balance. Testing was performed on the cordierite based monoliths 25 mm in diameter and 75 mm in length, the composition of the zeolite-containing washcoat was optimal.

Morphology of the catalysts was characterized using the scanning electron microscopy method on a REM-100U electron microscope.

XRD was performed using a HZG-4 diffractometer supplied with CuK_α radiation. Phase composition was determined from diffraction patterns registered at 1°/min and 2θ = 4–40°.

Formation of sulfur compounds on the catalyst surface subjected to poisoning with hydrogen sulfide was studied using a MAP-3 micro-analyzer. The probe diameter was 1–2 mm, the working voltage was 25 kW, K_αAl, K_βTi, K_αCu, and K_αS were analytical lines.

RESULTS AND DISCUSSION

Initial activity of the monolith catalysts

In this work we studied the monolith catalysts whose washcoating have the below compositions: (1) Cu [80 % ZSM-5 + 20 % Al_2O_3], (2) Cu [80 % ZSM-5 + 10 % TiO_2 + 10 % Al_2O_3], (3) Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al_2O_3]}, (4) Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO_2 + 10 % Al_2O_3]}.

In all synthesized monolith catalysts, the washcoat was 10–13 % mass. The concentration of both copper and cerium in the washcoating was 1–4 % mass. According to the scanning electron microscopy (Fig. 1), the support surface is densely covered with a homogeneous (without defects) washcoating layer. To provide uniform and strong coverage of cordierite and aluminosilicate based supports, the optimal thickness of the washcoat should be 15–20 and 20–50 μm , respectively.

Table 2 presents data on the activity of monolith catalysts with a zeolite washcoat, the supports have different geometries, the experimental conditions are standard (without poisoning admixtures). For comparison, the table presents the activity of bulk Cu-ZSM-5 catalysts [1] which differ by copper concentration (1.1 and 3.5 % mass) and zeolite module ($\text{Si}/\text{Al} = 34$ and 73). It was shown [1] that irrespective of the zeolite module, the activity of bulk Cu-ZSM-5 catalysts reaches its maximum (the absolute maximal activity is 94–97 % at $T = 400$ – 500 °C) when the level of ion exchange ($2 \times 100 \times \text{Cu}/\text{Al}$, % [20]) is close to 100 %.

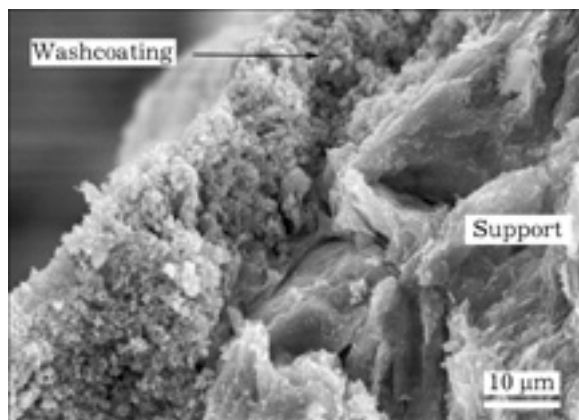


Fig. 1. Micrographs of surface of the washcoated support.

This maximum activity maintains as the degree of exchange increases to 430 %. According to [2], an introduction of 20 % mass Al_2O_3 or 10 % mass TiO_2 + 10 % mass Al_2O_3 results in a small decrease in the activity of the bulk zeolite-containing composition.

At 400 °C, the activity of the monolith catalysts with a washcoating supported on the aluminosilicate or cordierite is 30–47 % rel. lower than that of the bulk catalysts of similar composition (compare samples 3 and 7, 12; 5 and 9, 13; 6 and 8 in Table 2). The difference between activity of the bulk and washcoat monolith catalysts reduces to 17–24 % rel. as temperature rises to 500 °C.

When the conditions of ion exchange provide the exchange degree close to 100 % (the concentration of copper acetate solution is not lower than 5 mg CuO/ml [1, 2]), the zeolite module does not affect the activity of monolith catalysts based aluminosilicate (compare samples No. 10 and 11 in Table 2) as in the case of bulk Cu-ZSM-5 catalysts [1]. In case of the catalysts containing copper-substituted zeolite and 20 % Al_2O_3 in the washcoat, introduction of 10 % TiO_2 instead of 10 % Al_2O_3 into the washcoat does not change the catalysts activity (compare samples No. 12 and 13).

As cerium dioxide is introduced in the washcoated monolith catalysts, the activity decreases (compare samples No. 4 and 6, 9 and 10, 13, 14, and 15 in Table 2). When the concentration of cerium dioxide is 2–4 % mass, the activity decreases by 40–60 % rel. at 300–400 °C and by 10–20 % rel. at 450–500 °C. It should be noted that an introduction of both 2 and 4 % mass CeO_2 changes less the activity of catalysts prepared by ion exchange from solutions containing 5 mg CuO/ml that those prepared from the solutions containing 10 mg CuO/ml.

For comparison, Table 2 presents literary data on the activity of monolith catalysts with a washcoat containing Co or (Co-Cu)-substituted zeolite [21]. Taking into account the fact that nitrogen oxide was reduced with ethylene [21] and the time of contact was 3.5 times longer than in our work, one can conclude that the activity of the samples is comparable.

As the concentration of NO in the reaction mixture is raised from 300 to 900 ppm and the concentrations of C_3H_8 and O_2 are ~ 1200 ppm

TABLE 2

Properties of the synthesized bulk and washcoat monolith catalysts

No.	Washcoat composition	NO conversion, %, at T, °C		
		400	450	500
1	3.5 % Cu-ZSM-5 (bulk), Si/Al = 73, [1]	94	99	97
2	1.1 % Cu-ZSM-5 (bulk), Si/Al = 34, [1]	94	97	96
3	0.9 % Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃] (bulk), Si/Al = 73, [2]	85	92	93
4	0.9 % Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃] (bulk), Si/Al = 34, [2]	77	86	90
5	1.6 % Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ +10 % Al ₂ O ₃] (bulk), Si/Al=34, [19]	84	87	87
6	4 % Ce{1.2 % Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃]} (bulk), Si/Al = 34, [19]	64	77	84
7	Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃]/alumosilicate, Si/Al = 73, [19]	45	65	70
8	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃]} /alumosilicate, Si/Al = 73, [19]	43	62	69
9	Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]/alumosilicate, Si/Al=34, [19]	55	64	72
10	4 % Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} /alumosilicate, Si/Al = 34, [19]	48	60	64
11	4 % Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} /alumosilicate, Si/Al = 73, [19]	48	59	65
12	Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃]/cordierite, Si/Al = 34	60	70	73
13	Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]/cordierite, Si/Al=34	58	67	72
14	2 % Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} /cordierite, Si/Al = 34	45	59	64
15	4 % Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} /cordierite, Si/Al = 34	37	56	61
16	Co-ZSM-5, [21]*	89	96	95
17	[Cu-ZSM-5 + Co-ZSM-5], [21]*	89	90	89

*The space velocity is 12 000 h⁻¹, C₂H₄ is a reducing agent.

and 4.2 % vol. respectively, the degree of NO conversion on the cordierite based catalyst modified with titania and cerium oxide preserves constant and is 18–22 % at 400 °C and 39–42 % at 500 °C.

Activity of the monolith catalysts after poisoning with H₂S and/or H₂O

Actual diesel vehicle emission gases contain large amounts of oxygen (~ 5–12 % vol.), water vapor (~ 10 % vol.), and SO₂ (~ 20 ppm) [3, 5, 7], for this reason it is important to elucidate their effect on the activity of copper-substituted zeolite catalysts.

In our recent work [19] we have shown that H₂S completely converts into SO₂ at temperatures higher than 250 °C on both bulk and monolith Cu-ZSM-5 catalysts. Changes in the catalyst activity (sample 9 in Table 2) and concentration of SO₂ at the reactor outlet were studied during one cycle of poisoning with H₂S at 400 and 500 °C [19]. At the instant H₂S is

introduced into the gas mixture at 400 °C, the degree of NO conversion decays rapidly and the outlet concentration of SO₂ increases at a time. Then both parameters become stable. As H₂S feeding is cut off, the catalyst activity lightly increases at 400 °C, but the initial activity is recovered only after the catalyst regeneration. At 500 °C, the catalyst activity decreases from 65 to 60 % during H₂S feeding into the gas mixture and regains its initial value as H₂S supply is cut off. Note that SO₂ emission was not observed when the catalyst was regenerated at 550 °C.

Deactivation of the catalyst observed during one poisoning cycle at 400 and 500 °C, partial reduction of the catalyst activity after removal of H₂S and SO₂ from the gas mixture and the possibility of almost complete catalyst regeneration at 550 °C during 30 min indicate that the interaction of SO₂ with the catalyst surface is of the adsorption nature. The observation that the catalyst stability to sulfur poisoning sharply increases as temperature raises

TABLE 3

Activity of monolith catalysts after one cycle of poisoning with water or/and hydrogen sulfide

No.	Washcoat composition	T, °C	NO conversion					
			X ₀ , %	Poisoning		X _k , %	ΔX/X ₀ , %	X _{reg} , %
				H ₂ O	H ₂ S			
1	Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃] (Sample 7, Table 2)	400	45	-	+	10	78	29
		500	70			41	44	52
2	Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃] (Sample 9, Table 2)	400	56	-	+	40	29	55
		500	65			64	2	64
3	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]}	400	42	-	+	26	38	42
		500	54			54	0	54
4	Cu[80 % ZSM-5 + 20 % Al ₂ O ₃] (Sample 7, Table 2)	400	45	+	-	8	82	42
5	Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃] (Sample 9, Table 2)	400	55	+	-	10	82	53
6	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]}	400	41	+	-	41	0	41
		500	54			54	0	54
7	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]}	400	44	+	+	26	40	44
		500	56			56	0	56

from 300 to 500 °C also confirms the adsorption nature of SO₂ interaction with the catalyst surface.

In the presence of water vapor in the reaction gas mixture, the dynamics of a decrease in the activity of the above catalyst is similar.

Based on the testing results one can suggest that the degree of catalyst deactivation during poisoning with water or sulfur and consequently their stability to these poisons is determined by the catalyst composition and reaction temperature and can be estimated using ΔX/X₀. Data on the catalyst stability to poisoning with water vapor and sulfur are given in Table 3.

A comparison of ΔX/X₀ for samples No. 1, 2, and 3 (see Table 3) shows that it is possible to increase the catalyst stability to hydrogen sulfide both at 400 and 500 °C by modifying the washcoat with titanium dioxide. Regenerating (500 °C, 30 min, air flow) the catalysts containing 10 % TiO₂ in the washcoat, one can completely restore their initial activity. When the catalyst sample is not doped with TiO₂, its activity restores only partially.

Introduction of ~ 4 % mass cerium into the washcoat provides the catalyst stability at 400–500 °C in the presence of water vapor (compare ΔX/X₀ for samples 5 and 6 in Table 3).

When the catalyst modified with titania and cerium oxide (sample 10 in Table 2) is treated with water vapor and sulfur compounds, it behaves as in the case of poisoning with hydrogen sulfide alone (compare samples 3 and 7). After regeneration, the catalyst activity restores completely.

Stability of the titanium-cerium modified catalyst supported on the aluminosilicate monolith (sample 10 in Table 2) was studied during long-term tests both in the presence and in the absence of poisons at a temperature of 400 °C when maximal changes in the catalyst activity are observed during short-term poisoning of catalysts. The results are given in Table 4.

Activity of the catalyst subjected to poisoning with hydrogen sulfide for 20 h at 400 °C changes as in the case of short-term poisoning [19]. The catalyst activity decreases and ΔX/X₀ is 54 % rel. after 20 h of catalyst deactivation. Regeneration at 500 °C for 30 min results in a partial restoration of the catalyst activity and a four-hour regeneration recovers almost completely the initial catalyst activity. According to X-ray microanalysis (Fig. 2), about 0.8 % of sulfur compounds (compare to 1.1 % sulfur immediately after sulfur poisoning) remain in the washcoat after long regeneration and com-

TABLE 4

Activity of monolith catalysts subjected to long poisoning (20 h) with water vapor and /or hydrogen sulfide

No.	Washcoat composition	T, °C	NO conversion					
			X _o , %	Poisoning		X _k , %	ΔX/X _o , %	X _{reg} , %
				H ₂ O	H ₂ S			
1	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} (analogue of Sample 10, Table 2)	400	41	-	-	39	5	-
2	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} (analogue of Sample 10, Table 2)	400	39	+	-	27	31	36
3	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} (analogue of Sample 10, Table 2)	400	39	-	+	18	54	23
4	Ce{Cu[80 % ZSM-5 + 10 % TiO ₂ + 10 % Al ₂ O ₃]} (analogue of Sample 10, Table 2)	400	37	+	+	28	24	36

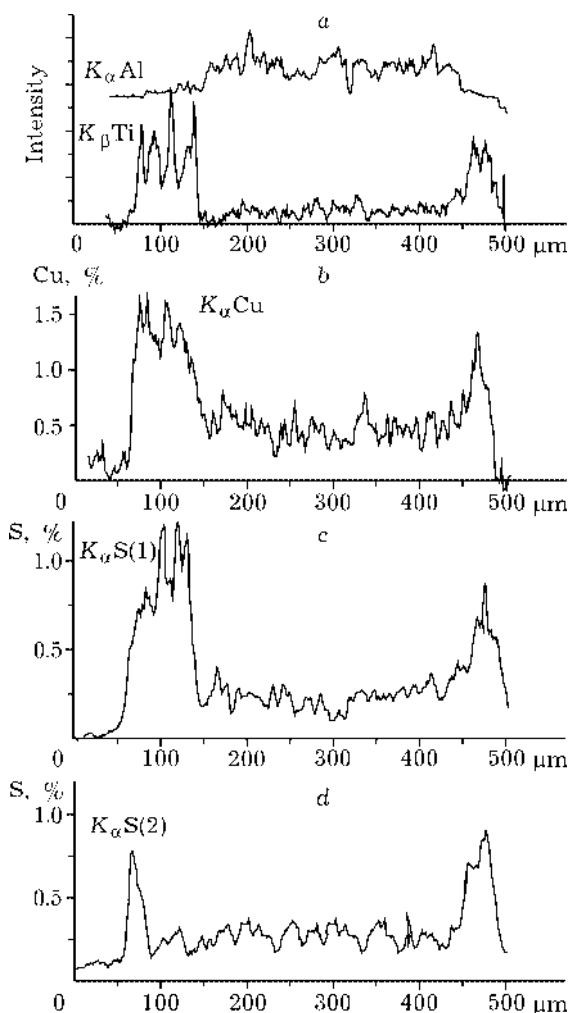


Fig. 2. Intensity of $K_{\alpha}Al \times 2 \cdot 10^4$, $K_{\beta}Ti \times 200$ (a), $K_{\alpha}Cu \times 200$ (b), $K_{\alpha}S(1) \times 200$ (c) lines for the washcoated catalyst after long poisoning with hydrogen sulfide and spectrum $K_{\alpha}S(2) \times 200$ after catalyst regeneration at 500 °C for 4 h.

plete restoration of the initial catalyst activity. Since line $K_{\alpha}S$ behaves similar to line $K_{\alpha}Cu$ and partially follows line $K_{\beta}Ti$, one can suggest that sulfur is bonded with copper and titanium, but the bond with copper is more pronounced.

A testing of the catalyst (sample 10 in Table 2) in the presence of water vapor at 400 °C for 20 h results in a significant decrease in the catalyst activity (note that this decrease is not observed for a short-term poisoning of this catalyst). After regeneration at 500 °C for 30 min in air, the catalyst activity restores almost completely. A comparison of the diffraction patterns of the Cu-ZSM-5 catalyst (Si/Al = 34 and 3.1 % Cu) before and after its testing for 20 h in the presence and absence of water vapor does not reveal changes in the initial structure of Cu-ZSM-5: the diffraction patterns of the samples are similar to those of zeolite H-ZSM-5.

In the presence of both water vapor and hydrogen sulfide in the gas mixture at 400 °C for 20 h, the catalyst activity decreases by 24 % rel. and restores completely after regeneration at 500 °C for 30 min.

For the catalyst with a washcoat supported on the cordierite and promoted with both titanium and cerium oxides (sample 15 in Table 2), the dynamics of changes in the activity in the presence of water vapor and/or sulfur is similar. The catalyst loses its activity after the introduction of water vapor (~ 6 % vol.) into the

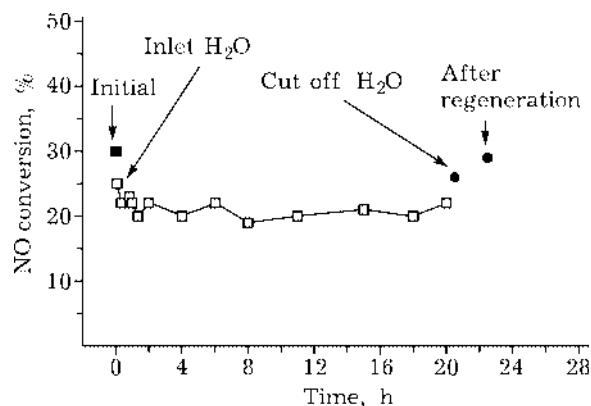


Fig. 3. Changes in the NO conversion on sample 15 (Table 2) in the presence of water vapor (6 % vol.) at 400 °C.

reaction mixture during the initial 15–20 min (Fig. 3). During the next 20 h the activity holds at a level of 20–22 %. The catalyst restores its activity after regeneration at 500 °C for 30 min.

Effect of the concentration of oxygen and water vapor on the NO conversion

As water vapor (~ 2.5 % vol.) is introduced into the reaction mixture and the concentration of oxygen is raised from 3.5 to 12 % vol. at a time, the catalyst activity significantly decreases over the entire temperature range. For the catalysts modified with titanium and cerium oxides, the maximal degree of NO conversion is 30–32 % at 500 °C, which corresponds to a two-fold dip in the catalyst activity as compared to the NO conversion in the dry mixture, containing ~ 3.5 % vol. oxygen ($X_{\text{NO}} \sim 61\text{--}64\%$).

Figure 4 shows the dynamics of changes in the activity of the above catalyst in the presence of water vapor (2.5 % vol.) and at varying concentrations of oxygen in the reaction mixture. The figure suggests that the degree of NO conversion is the same at 400 °C and reaches 16–18 % when the concentration of oxygen in the dry reaction mixture is 3.5 and 12 % vol. As water vapor is introduced in the above reaction mixtures, the catalyst activity decays. When the reaction mixture contains ~3.5 % vol. O₂, an introduction of water vapor decreases the catalyst activity up to 15 %. After termination of water vapor feeding into the reaction mixture, the catalyst activity re-

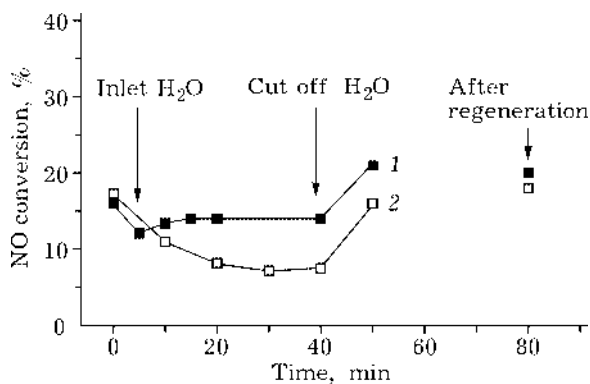


Fig. 4. Stability of sample 15 (Table 2) in the presence of water vapor (2.5 % vol.) at varying concentration of oxygen at 400 °C: 1 – 3.5 % vol. O₂, 2 – 12 % vol. O₂.

stores to its initial value. When water vapor is introduced into the mixture containing ~12 % vol. O₂, the catalyst activity decays by a factor of 2 and restores completely after termination of water feeding and regeneration of the catalyst at 500 °C for 30 min (see Fig. 4). Therefore, the monolith catalyst with a modified Cu-ZSM-5 washcoat layer undergoes significant deactivation by small amounts of water vapor (~2.5 % vol.) in the presence of large amounts of oxygen (~12 % vol.).

DIESEL tests of the catalyst modified with titanium and cerium oxide admixtures

The cordierite based catalyst, containing 4 % Ce/1 % Cu(80 % ZSM-5 + 10 % TiO₂ + 10 % Al₂O₃) in the washcoat layer, was subjected to DIESEL tests. Three samples were aged in the moist air atmosphere during 4 h at 500, 600, and 800 °C, respectively. The catalyst preliminarily aged at 500 °C for 4 h in moist air was additionally aged at ~800 °C for 7 h in dry air. The catalyst activity was characterized by a temperature at which 50 % conversion of hydrocarbons (HC) and carbon monoxide (CO) was obtained and by the conversion of HC, CO, and NO at 400 °C. The results of testing of the fresh catalyst samples (No. 1–3) and the samples aged at different conditions are given in Table 5.

According to DIESEL test, simulating the lean-burn operation conditions, the fresh catalysts containing Cu-ZSM-5 and titanium and cerium modifying agents in the washcoat ex-

TABLE 5

DIESEL testing of the cordierite based catalyst containing 4 % Ce/1 % Cu (80 % ZSM-5 + 10 % TiO₂ + 10 % Al₂O₃) in the washcoat

Catalysts	Conversion temperature (T_{50} %), °C		Conversion at 400 °C, %		
	HC	CO	HC	CO	NO
Fresh samples					
1	323	357	70	86	8
2	318	358	71	87	9
3	321	362	71	83	10
Samples aged					
in moist air at					
500 °C/4h	330	379	70	74	9
600 °C/4h	335	393	70	63	8
800 °C/4h	–	–	16	9	3
800 °C/7h, dry air	396	–	55	16	5

hibit rather low activity. At 400 °C, the average values conversion of hydrocarbons, CO and NO are 70, 85 and 9 %, respectively. When the catalyst is aged in moist air, the conversion of CO tends to decrease as the aging temperature rises from 500 to 600 °C. Note that the catalyst aging at the above conditions does not affect its activity with respect to HC and NO. As the temperature of aging in the moist air atmosphere increases to 800 °C, the catalyst completely loses its activity, the conversion of HC, CO, and NO decreases by a factor of 4, 9 and 3, respectively. When the catalyst was preliminary aged at 500 °C in the presence of water vapor and then additionally aged at 800 °C in dry air, the catalyst activity decreases by a factor of 1.3, 5.3 and 2 with respect to HC, CO and NO, respectively. Thus, the DIESEL test suggests that the catalyst is significantly deactivated at 800 °C. Note that water vapor enlarges the degree of catalyst deactivation.

It should be noted that thermal aging at 800 °C in the atmosphere of dry gas mixtures as 5 % H₂/N₂ and 5 % O₂/N₂ and hydrothermal aging at 500–600 °C in the presence of water vapor (to 10 % vol.) were observed for the bulk [22, 23] and monolith [24] Cu-ZSM-5 catalysts. Thus, the activity of the monolith Cu-ZSM-5 catalyst [24] decayed from 60 to 17 % during 70 h at 485 °C in the reaction mixture simulating the lean-burn gases at a flow rate of 30 000 h⁻¹.

DISCUSSION

The literature data [4, 25] permit one to suggest that isolated ions Cu²⁺ in Cu-ZSM-5 catalysts are responsible for reduction of NO_x with hydrocarbons. In the presence of water vapor, the zeolite is dealuminated [7, 18, 22] and the state of copper changes irreversibly [18, 26], which may result in following action of copper with Al₂O₃ [22, 23, 27, 28] formed upon dealumination. However, XRD data of this work and ref. [22] do not show changes in the crystallinity of ZSM-5. On long storage in air [1], Cu-ZSM-5 can undergo aging resulting in formation of the clustered copper as inactive CuO.

A stabilizing effect of cerium ions on the activity of Cu-ZSM-5 in the presence of water vapor can be attributed to the suppression of both formation of CuO-like clusters and dealumination of the zeolite. After removal of water vapor from the gas phase at temperatures below 500 °C, the initial activity of the cerium modified Cu-ZSM-5 catalyst [18] partially reduces. According to ref. [19] and our data, the catalyst activity restores completely. Note that as the concentration of cerium increases, its stabilizing effect in the presence of water vapor improves [18]. Increasing the concentration of copper in Cu-ZSM-5, it is also possible to slightly increase its stability [18]. Cerium doping of Cu-ZSM-5 probably hinders migration of Cu²⁺ to the zeolite surface and formation of CuO. A slowing down in the

formation of surface clusters CuO was confirmed by the absence of changes in the atomic ratio Cu/Si, which was observed by XPS of the modified Cu-ZSM-5 catalysts subjected to different treatments [18, 29].

On the other hand, water vapor (the reaction temperature is ~400 °C) is responsible for a decrease in the number of aluminum tetrahedrally coordinated cations at the expense of dealumination of the zeolite [3, 7, 18]. In this case, the zeolite crystal structure does not practically change. Ion Ce³⁺ partly situated on the ion-exchange positions interacts with ion Al³⁺ in its tetrahedral positions to hinder diffusion of aluminum from these positions into the octahedral positions as in the case of stabilization of low-temperature γ -Al₂O₃ [30]. In addition, the ion-exchanged cerium may lower the zeolite dealumination, caused by hydrolysis in the presence of water vapor. Similar effect of a decrease in the dealumination degree was observed in the case Cu-ZSM-5 in the presence of 2 % H₂O, compared to H-ZSM-5 [23].

Stability of the cerium modified zeolite catalyst in the presence of water vapor is apparently provided by two facts: occupation of the ion-exchange positions with cerium cations, which hinders the catalyst dealumination, and presence of the surface CeO₂ phase, which hinders formation of clusters CuO.

The titania modified zeolite catalysts are more resistant to sulfur poisoning [15, 31], which is probably associated with the fact that sulfation of the high disperse anatase is similar to that of copper and aluminum oxide yielding titanyl sulfate. We suggest that titanium oxide in the catalyst results in a decrease in the portion of sulfur interacting with copper cations in the zeolite. For this reason, the titanium modified zeolite catalysts are only partially stabilized in the presence of hydrogen sulfide. In contrast to TiO₂, the titanium oxide modified with a sulfate ion [32] exhibits a rather high activity on the selective reduction of NO with propane especially at a temperature range of 400–600 °C. This observation was attributed a change in the oxidation ability of TiO₂ with respect to hydrocarbons. Thus an increase in the stability of titania modified zeolite catalysts to sulfur poisoning can be also caused by

formation of sulfated TiO₂ contributing to the total catalyst activity on SCR NO_x with propane.

So, the composition of the modified monolith zeolite catalysts, synthesized by the ion exchange method described elsewhere [1, 2], provides their stable operation in the presence of water vapor and sulfur when the conditions of the reaction performance and catalyst treatment are properly chosen.

Acknowledgements

This work was supported by the NWO and INTAS 1044 grants. We are grateful to Dr. N. A. Rudina for electron microscopy studies of the samples and to V. A. Ushakov for XRD studies of the samples and Prof. R. A. Shkrabina for the discussion.

REFERENCES

- 1 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, L. T. Tsykoza *et al.*, *Kinetika i kataliz*, 42 (2001) 928.
- 2 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, L. T. Tsykoza *et al.*, *Ibid.*, 42 (2001) 935.
- 3 A. P. Walker, *Catal.Today*, 26 (1995) 107.
- 4 M. Iwamoto, H. Hamada, *Ibid.*, 10 (1991) 57.
- 5 C. N. Montreuil, M. Shelef, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) L1.
- 6 J. N. Armor, *Catal.Today*, 26 (1995) 99.
- 7 R. A. Grinstead, H.-W. Jen, C. N. Montreuil *et al.*, *Zeolites*, 13 (1993) 602.
- 8 R. Gopalakrishnan, P. R. Stafford, J. E. Davidson *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 165.
- 9 K. C. C. Kharas, *Ibid.*, 2 (1993) 207.
- 10 M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo *et al.*, *Appl. Catal.*, 69 (1991) L15.
- 11 G. Centi, S. Perathoner, B. Kartheuser *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) 129.
- 12 F. Figueros, B. Coq, G. Mobilon *et al.*, Proc. 11th ICC, Baltimore, M.D., USA, June 30–July 5, 1996, part A, p. 621.
- 13 G. Centi, S. Perathoner, B. Kartheuser, B. K. Hodnett, *Catal. Today*, 17 (1993) 103.
- 14 J. H. A. Kiel, W. Prins, W. P. M. Swaaij, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1 (1992) 13.
- 15 O. V. Komova, Ph. D. Thesis, Novosibirsk. 2000.
- 16 G. Delahay, B. Coq, E. Ensugue, F. Figueras, *Catal. Lett.*, 39 (1996) 105.
- 17 K. Rahkamaa, R. L. Keiski, T. Maunula *et al.*, Proc. 8th Intern. Symp. Heterogen. Catal., Varna, Bulgaria, 5–9 Oct. 1996, p. 365.
- 18 Y. Zhang, A. F. Sarofim, M. Flytzoni-Stephanopoulos, 1st World Congress Environ. Catal., Pisa, Italy, May 1–5, 1995, p. 271.
- 19 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, L. T. Tsykoza *et al.*, *Topics in Catalysis*, 16/17 (2001) 307.
- 20 P. Ciambelli, P. Corbo, M. Yambino, F. Migliani, Proc. CAPoC4, Brussels, Belgium, April, 1997, vol. 1, p. 109.

- 21 Z. S. Rak and H. J. Veringa, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 60 (1997) 303.
- 22 J. Y. Yan, G.-D. Lei, W. M. H. Sachtler, H. H. Kung, *J. Catal.*, 161 (1996) 43.
- 23 J. N. Armor, T. S. Farris, *Appl. Catal. B: Environ.*, 4 (1994) L11.
- 24 G. P. Ansell, S. E. Golunski, J. W. Hayes *et al.*, Proc. CAPOC-3, Amsterdam, 1994, vol. 1, p. 255.
- 25 W. Grunert, N. W. Hayes, R. W. Joyner *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 10832.
- 26 K. C. C. Kharas, H. J. Robota, D. J. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2 (1993) 225.
- 27 K. Suzuki, T. Sano, H. Shoji, T. Murakami, *Chem. Lett.*, (1987) 1507.
- 28 S. Matsumoto, K. Yokata, H. Doi *et al.*, *Catal. Today*, 22 (1994) 127.
- 29 E. S. Shpiro, W. Gruner, R. W. Joyner, G. N. Baeva, *Catal. Lett.*, 24 (1994) 159.
- 30 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, N. A. Koryabkina, *Catal. Today*, 47 (1999) 51.
- 31 V. R. Grinwald, Production of Gas Sulfur, Khimiya, Moscow, 1992.
- 32 H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Tabata *et al.*, *Chem. Lett.*, (1991) 2179.

Development of monolithic catalysts with low noble metal content for diesel vehicle emission control

S.A. Yashnik^a, V.V. Kuznetsov^a, Z.R. Ismagilov^{a,*}, V.V. Ushakov^a, N.M. Danchenko^b, and S.P. Denisov^b

^aBoreskov Institute of Catalysis, Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

^bUral Electrochemical Plant, Dzerzhinskogo st., 2, Novouralsk 624130, Russia

Monolith washcoated catalysts with potential for diesel emission control have been developed. Two types of catalysts have been prepared for further study: (1) MnO_x supported on granulated γ -Al₂O₃, (2) MnO_x supported on cordierite monolith washcoated with γ -Al₂O₃. Both catalysts have been calcined at 500 and 900 °C and subsequently modified by doping with 0.1–1.0 wt% of Pt or Pd. The influence of the concentration of both manganese oxide (0–10 wt%) and noble metals Pt and Pd in the range 0–1.0 wt% on the catalytic activity in methane oxidation has been studied. Comparison of the catalytic activity of MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x + Pt(Pd)/Al₂O₃ with that of a standard 1 wt%Pt/Al₂O₃ catalyst shows the existence of a synergetic effect. This effect is more pronounced for the samples calcined at 900 °C. The developed monolithic catalysts MnO_x + Pt(Pd)/Al₂O₃ demonstrate higher activity and thermal stability (up to 900 °C) compared to the commercial monolithic catalyst (TWC's).

KEY WORDS: manganese–alumina catalyst; multicomponent catalyst; washcoated catalyst; automotive exhaust purification; diesel emission control; catalytic combustion.

1. Introduction

Over the last several years the environmental legislation has imposed increasingly stringent limits for automotive exhaust gas emissions. There is a strong motivation for the development of new improved automotive catalysts. It is known that for practical applications the catalyst must be active at relatively low temperatures and show high selectivity to carbon dioxide. The catalyst must also be able to destroy effectively low concentrations of incomplete fuel combustion products (CO, hydrocarbons and VOCs) at very high flow rates with little or no deactivation, i.e. by keeping its thermal stability and resistance to poisons.

Supported Pt, Pd and Rh are most commonly used catalysts, TWC's, for the automotive exhaust gas purification [1,2]. Each of these noble metals has its own application area conditioned by its advantages and limitations. Palladium is more active for oxidation of carbon monoxide, and, possibly, unsaturated hydrocarbons [2,3], and methane [1,2]. Platinum is more suitable for oxidizing alkanes such as butane [3,4]. However, these noble metals are relatively expensive, and can be rapidly deactivated in the presence of sulfur compounds or other metals in the exhaust stream. Pd was said to be more resistant to thermal sintering in an oxidizing environment than Pt [4], whereas Pt was found to have higher sulfur resistance [5].

The second class of deep oxidation catalysts is based on metal oxides. Some of the most active ones are based on Mn, Cu, Co, which are a cheaper alternative to noble metals. Copper and manganese oxides have

sufficient catalytic activity in the reactions of CO and hydrocarbon oxidation [6,7], although they are less active than noble metals at low temperatures. They are sensitive to sintering at higher temperatures and less stable against sulfur poisoning than noble metals. In comparison with copper oxide, manganese oxides have a lower volatility at high temperatures in the presence of water vapor, and slightly interact with alumina forming MnAl₂O₄ spinel [8]. On the other hand, formation of high temperature compounds between Mn and Al, e.g. hexaaluminates of different composition, provides high stability of Mn containing catalysts in the case of supports made of alumina modified with La₂O₃, CeO₂ and MgO [7,9]. In addition, for some applications the higher overall loading of metal oxides in the catalysts makes them more tolerant to poisons than noble metals.

The deposition of a La₂O₃ modified Mn–Al–O catalyst on the surface of reticulated foam materials allows to obtain new and thermally more stable and efficient catalysts [9–11]. These catalysts outperform the known Pt/Al₂O₃ and La–Co–Al–O-containing catalysts [10] deposited in the same way on reticulated foam materials and exhibit higher thermal stability. The modified Mn–Al–O catalyst supported on the surface of highly porous reticulated foam materials may be used for automotive exhaust gas purification [10] and for high temperature oxidation of hydrocarbon fuel [9,11].

Multicomponent catalysts containing noble metals and copper or manganese oxides are known to exhibit a large synergetic effect and thermal stability in the oxidation of hydrocarbons [1,4,12,14–17], CO [13,16,17], and N-containing hydrocarbons [4]. So, partial or complete substitution of noble metals Pt, Pd

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: zri@catalysis.nsk.su

and Rh for transition metal oxides is one of the promising ways for the development of less expensive catalysts for diesel emission control.

The present work is directed to the development of a monolithic catalyst with low content of noble metals for neutralization of diesel engine exhaust gases, with high activity in low temperature oxidation of light and heavy hydrocarbons, and high thermal stability. The influence of the concentrations of both manganese oxide (0–10 wt%) and noble metals Pt and Pd (0–1.0 wt%), and calcination temperature on the catalytic activity in a model reaction of methane oxidation have been studied. BET, X-ray diffraction (XRD), X-ray microanalysis, and small angle X-ray scattering (SAXS) have also been used for catalysts characterization and understanding of the beneficial effect of the addition of manganese oxide.

2. Experimental

Two types of catalysts have been prepared for further study: (1) MnO_x supported on granulated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) MnO_x supported on cordierite monolith washcoated with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Both catalysts were treated at 500 or 900 °C and then modified with Pt or Pd.

Granulated alumina was prepared by hydrocarbon-ammonia moulding from pseudoboehmite aluminum hydroxide resulting from the thermal decomposition of gibbsite in a catalytic heat generator [18]. After calcination at 550 °C the granulated alumina contained 85–90% of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 10–15% of $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. The specific surface area of alumina was 170 m^2/g and the total pore volume was 0.5 cm^3/g .

The washcoated monolithic supports were synthesized via immersion of cordierite monoliths (Corning, cell density of 400 cpsi) in a slurry, containing 80% of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder and 20% of a binding agent (calculated for Al_2O_3) made from aluminum hydroxide with pseudoboehmite structure. The excess slurry was removed by blowing air through the channels. Several dips followed by drying at 110 °C were needed to obtain a washcoat loading of approximately 15 wt% of the total support weight. Finally, the cordierite monolith washcoated with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was calcined at 500 °C.

The manganese oxides were introduced by wet impregnation of the granulated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ washcoated cordierite monolith with a manganese nitrate solution followed by drying at 110 °C. Both catalysts were calcined at 500 and 900 °C for 4 h. The manganese loading was 5 or 10 wt% as MnO_2 of alumina weight.

The Pt or Pd was introduced by wet impregnation of both catalyst types, preliminary calcined at 500 and 900 °C, with a chloroplatinic acid or chloropalladic acid solution, drying at 110 °C and calcining at 500 °C. The noble metal loading was ranged from 0.1 to 0.5 wt% for

granulated catalysts and from 0.25 to 1.0 wt% for the washcoat, counted as Al_2O_3 .

To investigate the thermal stability of the catalysts, all unmodified and modified catalysts were calcined at 900 °C for 14 h and at 1200 °C for 4 h.

The catalytic activity of fresh and thermally treated catalysts was studied in the reaction of methane oxidation using a flow reactor in the temperature range 200–700 °C at a space velocity 1000 h^{-1} . The methane concentration in the initial gas mixture was 1 vol% in air. For testing 0.5 g of the granulated catalyst or 1 cm^3 of the monolith catalyst was used. The catalytic activity was characterized by the temperature of 50% methane conversion ($T_{50\%}$).

The monolithic catalysts were subjected to DIESEL tests at the Electrochemical Plant (Novouralsk, Russia). The space velocity was 50 000 h^{-1} , the temperature was 400 °C, and the gas mixture contained: 14.5 vol% O_2 , 300 ppm NO, 1900 ppm CO, 200 ppm C_3H_6 , 300 ppm C_3H_8 , 2500 ppm CO_2 , 2.5 vol% H_2O , nitrogen being the balance. Tests were performed on three replicate samples of the monolithic catalyst 25 mm in diameter and 75 mm in length. The alumina washcoat contained 5 wt% MnO_2 doped with 0.5 wt% Pd. The catalytic activity was characterized by an average value (for three replicate samples) of the temperature at which 50% conversion of hydrocarbons (HC) and carbon monoxide CO was obtained and by an average value (for three replicate samples) of HC, CO, and NO conversion at 400 °C. Three samples were aged at 800 °C for 7 h in dry air and examined in DIESEL tests at similar conditions.

XRD was performed using a HZG-4 diffractometer supplied with Cu K_α radiation. The observed diffraction patterns were identified using the JCPDS-data base [19]. The distribution of the main active components (Mn, Pt) on the catalyst surface was studied using a MAP-3 microanalyzer. $K_\alpha\text{Al}$, $K_\alpha\text{Mn}$, $K_\alpha\text{Pt}$ lines were analyzed.

3. Results and discussion

The effect of the alumina modification (γ -, $\gamma + \chi$ -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) on the catalytic performance of pure $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts has been discussed previously [9,11]. The phase composition of the used alumina support has practically no effect on the catalytic activity of manganese catalysts calcined at 900 °C. The phase composition of the support has significantly affected the catalytic activity of the above catalysts when the calcination temperature was sufficiently high (1100 and 1300 °C) [9]. The local catalyst overheating can only reach 800–900 °C at diesel engine operation. So, all studied alumina modifications are usable for the preparation of a multicomponent catalyst.

Table 1 presents data on the activity of granulated $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, unmodified and modified by

Table 1
Characteristics and catalytic performance of the granulated catalysts

No	Mn loading (as MnO ₂) and calcination temperature without noble metal		Noble metal loading (wt%)		T _{50%} CH ₄ (°C) after calcination at			
	Wt%	T (°C)	Pt	Pd	500 °C	900 °C	900 °C /14 h	1200 °C /4 h
Manganese–alumina catalysts								
1.	5	500	–	–	485	400	470 ^a	530
2.	10	500	–	–	480	420	490	525
Manganese–alumina catalysts modified with Pd								
3.	5	500	–	0.1	430	410	–	–
4.	5	500	–	0.2	430	400	–	–
5.	5	500	–	0.5	340	340	360	410
6.	5	900	–	0.5	370	340	375	400
7.	5	900	–	0.36	410	380	–	–
8.	5	900	–	0.2	410	420	–	–
9.	5	900	–	0.1	400	425	–	–
Manganese–alumina catalysts modified with Pt								
10.	5	500	0.5	–	430	430	400	460
11.	5	900	1.0	–	400	420	–	–
12.	5	900	0.5	–	390	380	405	450
13.	5	900	0.2	–	395	380	–	–
14.	5	900	0.1	–	405	400	–	–

^aCatalyst was calcined at 1100 °C for 4 h.

noble metals (Pt or Pd), in the reaction of methane oxidation. Unmodified MnO_x/Al₂O₃ catalysts calcined at 900 °C possess high efficiency in deep oxidation of methane, and their catalytic activity is higher than that for the catalyst calcined at 500 °C [7,9]. The temperature of 50% methane conversion (T_{50%}) is 480–485 and 400–420 °C for the catalysts calcined at 500 and 900 °C, respectively. This effect is well known: the catalytic performance (CO, *n*-C₄H₁₀, benzene and cumene oxidation [6]) of manganese oxides supported on alumina sharply increases after calcination at 900–1000 °C. As the manganese loading is increased from 5 to 10 wt%, a slight decrease in the activity of the catalysts calcined at 900 °C was observed. Thus, for the catalysts based on $\gamma + \chi$ -Al₂O₃ with a manganese loading of 5 and 10 wt% calcined at 900 °C, T_{50%} is 400 and 420 °C, respectively (samples 1 and 2, table 1). We used the manganese–alumina catalysts containing 5 wt% of MnO_x (calculated on the basis of MnO₂) and preliminarily calcined at 500 or 900 °C for further preparation of multicomponent catalysts. The influence of the noble metal (Pt or Pd) and its loading (0.1–0.5 wt%), the calcination temperature of the unmodified catalyst (500 and 900 °C) before noble metal introduction, and final thermal treatment conditions (temperature and duration) on the catalytic activity in methane oxidation have been studied.

It has been found that the addition of a noble metal (Pt or Pd) to supported MnO_x/Al₂O₃ catalysts preliminarily calcined at 500 and 900 °C results in an improvement of the catalyst performance. When the Pd loading in MnO_x/Al₂O₃ catalysts calcined at 500 °C was 0.1 and

0.2 wt% we observed a moderate promotion of the catalytic activity. The 50% methane conversion is achieved already at 430 °C in comparison with 485 °C on unmodified catalysts (samples 1, 3 and 4, table 1). However, calcination of these samples at 900 °C for 4 h leads to the disappearance of the Pd modification effect. The performance of these catalysts is similar to that of the unmodified catalyst calcined at 900 °C (T_{50%} is 400 °C). An increase of the Pd loading up to 0.5 wt% (sample 5, table 1) results in a considerable increase of the catalytic activity and thermal stability (up to 1200 °C) of unmodified catalysts calcined at 500 and 900 °C. T_{50%} is 340 °C on MnO_x/Al₂O₃ modified with 0.5 wt% Pd followed by calcination at 500 or 900 °C, and slightly rises (to 360 °C) for prolonged treatment at 900 °C for 14 h.

When Pd was introduced in MnO_x/Al₂O₃ preliminarily calcined at 900 °C (samples 6–9, table 1), we observed a tendency similar to the one reported above for the manganese catalyst with calcination temperature of 500 °C. The optimal Pd loading is also 0.5 wt%. In this case, the modified catalyst has high catalytic activity and thermal stability (sample 6, table 1). T_{50%} is 370 °C and does not change much after calcination at 900 °C for 14 h.

As the Pt loading was increased from 0.1 to 0.5 wt% in manganese catalyst preliminary calcined at 900 °C (samples 12–14, table 1), a slight improvement of its catalytic properties was observed. Further increase of the Pt loading up to 1 wt% did not influence the catalytic activity of the unmodified catalyst preliminarily calcined at 900 °C (samples 1 and 11, table 1).

The 50% methane conversion is achieved at 400 and 380 °C on catalysts unmodified and modified with 0.5 wt% Pt, respectively (samples 1 and 12, table 1). The catalytic activity of the modified platinum–manganese catalyst slightly increases when the final calcination temperature is risen to 900 °C. This effect is similar to the aforementioned effect observed for the unmodified manganese–alumina catalyst after high temperature calcination (900–1000 °C) [6] and the similar catalyst modified with Pt after hydrothermal treatment at 900 °C [14], although, in our case, this effect is very little. The manganese catalysts modified with 0.5 wt% Pt are characterized by high thermal stability irrespective of the preliminary calcination temperature (500 or 900 °C) of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. For instance, $T_{50\%}$ is 400–405 °C after prolonged calcination at 900 °C (14 h) and 450–460 °C after high temperature calcination at 1200 °C (4 h). However, it is noted that catalysts modified with Pd are thermally more stable than those modified by Pt.

The improvement of the catalytic activity by modification with a noble metal (Pt or Pd) is most apparent for monolithic washcoated catalysts. The methane conversion as a function of the catalytic bed temperature is shown in figure 1 for monolithic catalysts containing a unmodified $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ washcoat calcined at 500 and 900 °C, and for the latter modified with Pt or Pd. Comparison of the catalytic activity of $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_x+\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with standard 1 wt%Pt/ Al_2O_3 shows the existence of a synergetic effect (figure 1A). This effect is more pronounced for samples calcined at 900 °C. The temperature of 50% methane conversion for manganese catalysts calcined at 500 and 900 °C with added Pt is equal to 365 and

325 °C, respectively. In the case of Pd addition to manganese catalysts this effect is also presented (figure 1B). However, the monolithic catalyst with 1 wt%Pd/ Al_2O_3 in the washcoat is more active ($T_{50\%}$ is 350 °C) than manganese catalysts modified by 1 wt%Pd ($T_{50\%}$ is 390 °C).

As the noble metal loading in the washcoat is increased from 0.25 to 1 wt% we observed an improvement of the catalyst performance, which was more pronounced for Pt than for Pd. The optimal noble metal loading in the washcoat providing high catalytic activity and thermal stability of modified $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst are 1 wt% for both Pt and Pd.

The developed monolithic catalysts $\text{MnO}_x+\text{Pt(Pd)}/\text{Al}_2\text{O}_3$ demonstrated high thermal stability (up to 900 °C). Similar to the granulated catalyst, among the monolithic manganese catalysts with similar noble metal loading, the catalysts with Pd doping are thermally more stable than catalysts containing Pt. Besides, the calcination temperature of manganese catalysts before noble metal introduction influences the thermal stability of the modified catalysts. Calcination of manganese catalysts at 500 °C provides higher thermal stability of the modified catalysts as compared with those calcined at 900 °C. Thus, the 50% methane conversion for the modified monolith samples calcined at 900 °C is achieved at 380 °C (Pd) and 430 °C (Pt) when the noble metal is introduced to the unmodified catalysts calcined at 500 °C. When the manganese catalysts calcined at 900 °C were subjected to a modification with Pt or Pd, $T_{50\%}$ for the modified samples after calcination at 900 °C is quite different: 470 °C (Pt) and 520 °C (Pd). For comparison, $T_{50\%}$ for commercial Pt–Rh catalysts calcined at 900 °C is equal to 520 °C.

The monolith washcoated catalyst containing manganese oxides and palladium has been subjected to DIESEL test at Ural Electrochemical Plant. According to DIESEL test results presented in table 2, the fresh catalyst has a slightly higher light-off temperature than commercially available TWC catalysts (Pt,Rh/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ washcoated on cordierite) in hydrocarbon and carbon monoxide oxidation. Although at 400 °C the developed catalyst has a catalytic performance close to commercial TWC, the conversion of hydrocarbons and CO was 83% and 99.7%, respectively. Ageing of the developed catalyst in dry air at 800 °C shows that this catalyst has a thermal stability comparable to that of commercial TWC. The catalytic activity of the aged catalyst in CO and hydrocarbon oxidation was similar to that of the fresh catalyst and aged commercial TWC. Besides, when the developed catalyst was aged in dry air, we observed a substantial increase of NO conversion (from 12.8% to 27.3%).

The calcination temperature has a marked effect on the catalytic performance of both unmodified Mn-oxides or noble metal (Pt, Pd) supported catalysts and

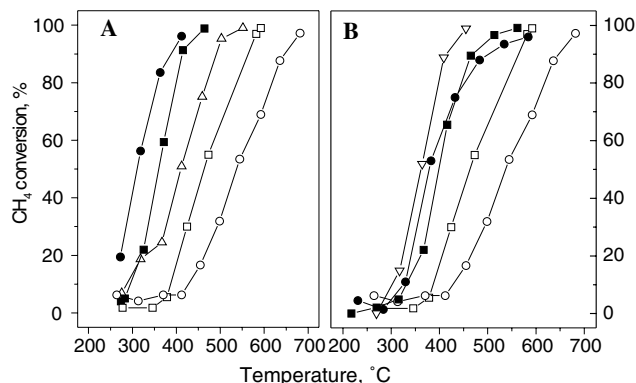


Figure 1. Temperature dependence of CH_4 conversion for monolithic catalysts with washcoat containing unmodified $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at 500 °C (A and B, (□)) and 900 °C (A and B, (○)), same catalyst modified with Pt (A, (■) and (●), respectively) or with Pd (B, (■) and (●), respectively). For comparison data on CH_4 conversion on monolithic catalysts with Pt/ Al_2O_3 (A, (△)) or Pd/ Al_2O_3 (B, (▽)) in washcoat are presented. Noble metal loadings in all catalysts are 1 wt% of the washcoat.

Table 2
Diesel testing of monolith catalyst containing Pd and Mn-oxide in alumina washcoat

	Conversion temperature T_x , (°C)				Conversion (%) at 400 °C		
	HC		CO		HC	CO	NO
	$T_{50\%}$	$T_{75\%}$	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$			
Pd–Mn (fresh)	242	384	212	246	83.0	99.7	12.8
Pd–Mn (aged)	255	398	218	251	77.2	99.7	27.3
TWC (fresh)	190	323	171	193	89.9	99.8	55.1
TWC (aged)	244	368	233	249	79.5	99.9	37.4

multicomponent (MnO_x –Pt and MnO_x –Pd) catalysts. Different physicochemical methods were used to understand this effect. XRD analysis was performed on fresh $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_x + \text{Pt}(\text{Pd})/\text{Al}_2\text{O}_3$ granular samples calcined at 500, 900 and 1200 °C. The formation of two manganese oxide phases, MnO_2 and β - Mn_2O_3 , was observed in Mn-containing catalysts calcined at 500 °C. As we discussed earlier [11], an increase of the manganese loading (to 10 wt%) results in the formation of a spinel-type solid solution close to $(\text{Mn},\text{Al})[\text{Al}]_2\text{O}_4$ with a lattice parameter $a \sim 8.115$ Å. The spinel-type structure in solid solution are better ordered when the calcination temperature is increased to 900 °C and then to 1200 and 1300 °C. Finally, an α - Al_2O_3 phase and a number of spinels from $(\text{Al},\text{Mn})[\text{Al}]_2\text{O}_4$ to partially converted spinels $(\text{Mn},\text{Al})[\text{Mn},\text{Al}]_2\text{O}_4$ are formed. The lattice parameter of the spinels is changed from $a \sim 8.078$ – 8.094 Å to $a \sim 8.275$ – 8.285 Å. We emphasize that the lattice parameter of both spinels diminishes slightly with increasing a manganese loading.

Multicomponent catalysts prepared by introduction of Pt or Pd to MnO_x supported catalysts after their calcination at 500 and 900 °C show diffraction patterns similar to those of unmodified MnO_x supported catalysts calcined at similar temperatures. The noble metals cannot be detected because of their low concentration in the samples. The multicomponent catalysts finally calcined at 900 °C also have diffraction patterns close to those of pure MnO_x supported catalyst calcined at 900 °C. When the calcination temperature of multicomponent catalysts is increased to 1200 °C, the formation of coarse-dispersed crystallized phases of Pt (metal) or PdO with particle size around 300 Å was observed. Besides, the catalysts calcined at 1200 °C also contain α - Al_2O_3 and manganese-alumina spinels. However, the latter has a smaller lattice parameter ($a \sim 8.060$ Å) than the one typical for manganese-alumina spinels formed in the unmodified manganese-alumina catalyst calcined at 1200 °C ($a \sim 8.078$ – 8.094 Å). The minor decrease of the lattice parameter of manganese-alumina spinels indicates probably an enhancement of the interaction between manganese oxides and γ - Al_2O_3 in $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ cata-

lysts calcined at 500 or 900 °C after impregnation with chloroplatinic or chloropalladic acid solution and following calcination.

The similarity of Al K_α and Mn K_α profiles in X-ray microanalysis observed for the modified manganese-alumina catalyst also indicates the interaction of Mn oxides with Al_2O_3 . It should be emphasized that the interaction of these components is strengthened in the catalyst calcined at 900 °C. X-ray microanalysis shows that after calcination at 500 °C distribution of the Pt compound (Pt K_α profiles) on the modified manganese-alumina granules is egg-shell and uniform when Pt was introduced in the manganese-alumina catalyst preliminary calcined at 500 and 900 °C, respectively. When the final calcination temperature of both modified catalysts was increased to 900 °C, the distribution of Pt was not changed, i.e. it was a egg-shell for $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at 500 °C and uniform for $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at 900 °C. Besides, the calcination at 900 °C of the latter catalyst results in a better dispersion of the manganese compound, and this catalyst shows higher catalytic performance in methane oxidation ($T_{50\%}$ is 380 °C) than the former one ($T_{50\%}$ is 430 °C). It should be noted that the Pt particle size in the modified catalyst obtained by SAXS was smaller (~ 13 Å) when Pt was introduced in $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ after calcination at 900 °C in comparison with the same sample preliminarily calcined at 500 °C (~ 50 Å).

It is known that the high catalytic activity in deep oxidation of a number of hydrocarbons as well as the thermal stability of Mn–Al–O catalysts can be explained by the formation of solid solutions based on the γ - Al_2O_3 structure at 500–900 °C due to the interaction between a manganese oxide and the catalyst support [7,11] or by the formation of imperfect Mn_3O_4 [6]. At 900 °C the interaction is more pronounced, and it results in the formation of a number of Mn- γ^* - Al_2O_3 solid solutions based on spinel structure of γ - Al_2O_3 . Crystallized manganese phases are not observed. A useful improvement of the catalytic performance of manganese-alumina catalysts has been observed after calcination at 900–1000 °C [6,7,11].

Methane is known to be more easily oxidized by PdO than by Pd metal [2]. A similar behaviour is likely

for PtO₂ and Pt, although the catalytic performance of Pt compounds in methane oxidation is poorly studied as a result of the high volatility of Pt–oxygen compounds. At present, the nature of the synergetic effect observed for manganese–alumina catalysts modified with Pt or Pd is unknown and invites further investigation. It is believed that the higher activity and thermal stability (to 900 °C) of manganese–alumina catalysts modified with noble metal is probably attributed to the inhibition of the decomposition of noble metal oxides (PtO_x or PdO) to Pt or Pd metal under the influence of manganese oxides. On the other hand, the high catalytic activity and thermal stability of modified catalysts could be explained by the strengthening of the MnO_x interaction with alumina and the dispersion of MnO_x (observed by XRD and X-ray microanalysis).

4. Conclusions

The performance of granulated and monolithic washcoated catalysts containing manganese oxides and calcined at 500 and 900 °C has been examined in methane oxidation. The catalyst improvement by adding small amounts of Pt or Pd has been investigated. Monolithic washcoated catalysts based on manganese oxide modified by platinum or palladium have high activity and thermal stability, characterized by test in the model reaction of methane oxidation. Introduction of Pt(Pd) additions (1 wt%) to MnO_x/Al₂O₃ catalyst leads to appearance of a synergetic effect of catalytic performance. This effect is more pronounced for samples calcined at 900 °C.

Structural and surface properties of MnO_x/Al₂O₃ and MnO_x+Pt(Pd)/Al₂O₃ catalysts have been examined. The high catalytic activity and thermal stability of modified catalysts could be explained by the strengthening of the MnO_x interaction with alumina and high dispersion of MnO_x, observed by XRD and X-ray microanalysis.

Acknowledgments

The authors are grateful to INTAS (Project 00-413) for support of this work. The authors also would like to thank Dr. I.A. Ovsyannikova for assistance with X-ray microanalysis, and Dr. V.N. Kolomiichuk for carrying out the SAXS experiments.

References

- [1] M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras and E. Bjornbom, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 141.
- [2] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly and E.M. Waterman, *Appl. Catal. A* 81 (1992) 227.
- [3] G.V. Chernich, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina and A.V. Kalinkin, *Proc. 3rd Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control*, Vol. 2 (Brussel, 1994) p. 245.
- [4] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, D.A. Arendarskii and N.V. Shikina, *Kinet. Katal.* 39 (1998) 653 (in Russian).
- [5] R.J. Farrauto and B. Wedding, *J. Catal.* 33 (1973) 249.
- [6] P.G. Tsyrlnikov, V.S. Salnikov, and V.A. Drozdov et al., *Kinet. Katal.* 32 (1991) 439 (in Russian).
- [7] L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina et al., *Proc. V.V. Popovskii Memorial Seminar*, (Novosibirsk, 2000) p. 276.
- [8] B.R. Strohmeier and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 4922.
- [9] L.T. Tsykoza, S.A. Yashnik, and Z.R. Ismagilov et. al. Russian Application No. 2185238 (2002).
- [10] S.A. Yashnik, L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov and V.A. Ushakov, in: *3rd European Workshop on Environmental Catalysis 'Environmental Catalysis. A Step Forward'*, eds. G. Centi and P. Ciambelli, (Maiori, 2001) p. 255.
- [11] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, and V.V. Ushakov et al., *5th Int. Workshop on Catalytic Combustion* (Seoul, 2002).
- [12] J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom and S. Jaras, *Appl. Catal. A* 155 (1997) 265.
- [13] K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.* 142 (1993) 655.
- [14] M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras and E. Bjornbom, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 153.
- [15] T. Halachev, E. Ruckenstein, *J. Catal.* 73 (1982) 171.
- [16] B.E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
- [17] Y.J. Mergler, J. Hoebink, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 167 (1997) 305.
- [18] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, *Catal. Today* 47 (1999) 51.
- [19] JCPDS X-ray Crystallography Database.

Characteristics of drying and active component distribution in alumina monoliths using $^1\text{H-NMR}$ imaging

Z.R. Ismagilov^{a,*}, S.A. Yashnik^a, A.A. Matveev^b, I.V. Koptug^b, J.A. Moulijn^c

^a *Borekov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Russia*

^b *International Tomography Center, Novosibirsk, Russia*

^c *Delft University of Technology, Delft, The Netherlands*

Abstract

The distribution of water in the impregnated monolithic substrates was visualized by $^1\text{H-NMR}$ imaging. The two-dimensional water content maps along the axial and radial directions have been collected for different monoliths at variation of the drying conditions. Using the blow-through air for drying of the substrate with coated external walls and with free access of air to external walls leads to the parabolic profile of water concentration along the axial direction of the sample. Drying of the monoliths with open external walls proceeds more uniformly in the radial and axial directions of the substrate. Characteristics of drying of alumina monoliths, calcined at 600, 900 and 1200 °C having differences in the pore structure and pore distribution, are studied.

During drying of the impregnated washcoated monolith the certain part of the introduced active component precursor (H_2PtCl_6 or H_2PdCl_4) is transported from the substrate macropores to the mesoporous washcoated layer which leads to enrichment of the washcoat of the final catalyst by active component. The non-destructive character of $^1\text{H-NMR}$ microimaging demonstrated its capability to visualize the water content maps in monoliths in the presence of Pt and Pd.

© 2005 Published by Elsevier B.V.

Keywords: $^1\text{H-NMR}$ imaging; Honeycomb monolith; Incipient wetness impregnation; Drying; Active component distribution

1. Introduction

The active component distribution in the impregnated honeycomb monolithic catalysts is usually formed at the drying stage. This is caused by redistribution of the impregnating solution containing the active component precursor in the pore space of the support during drying, which depends both on the properties of the impregnating solution and on the pore structure of the support. It is worth to note that we used this model keeping in mind that it applies only for “loosely” bound active component precursors.

There are two main groups of ceramic and oxide monolithic substrates [1,2]. The first group includes monoliths with well developed specific surface area (more

than 70–100 m^2/g) and pore structure: for example, substrates on the basis of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1,2], which are traditionally used for the synthesis of catalysts by the incipient wetness impregnation [1–3]. The second group consists of substrates with a surface area less than 10–20 m^2/g , for example supports on the basis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and various aluminosilicates (cordierite, mullite, etc.) [1,2], which are normally washcoated by γ -alumina for the catalyst preparation [1,4–6]. In practice, during the dry-curing and temperature treatment of the both types of impregnated monoliths in ambient atmosphere, without air circulation through channels, the intensive evaporation of the solvent from the external surface of the monolith takes place. As a result, the solution containing an active component precursor is driven to the external surface of a monolith by capillary forces, which results in a non-uniform distribution of the precursor and subsequently producing non-uniform monolithic catalyst. As one of measures to

* Corresponding author. Tel.: +7 3832 341 219; fax: +7 3832 397352.
E-mail address: ZRI@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

prevent this, we normally cover the impregnated monoliths by a polyethylene cloth to exclude concentration of an active component on the external surface. Another possibility is to apply the intensive circulation of air through the channels of a monolith during the dry-curing and thermal treatment.

For the preparation of an optimal catalyst, it is important to have the knowledge on the catalyst precursor solution dynamics during impregnation and drying in different sections of the pore space of a monolithic support, e.g., in the pores of both the bulk monolith substrate and of the washcoated layer.

The $^1\text{H-NMR}$ imaging technique allows one to monitor changes in the distribution of proton-containing liquids, including water, in the pore structure of various materials during drying [7,8]. We assume that the dissolved active component precursor does not strongly adsorb to the walls of the monolith channels, and its concentration in diluted aqueous impregnating solutions has negligible effect on the solution viscosity. On this assumption, the water mass transfer visualization by $^1\text{H-NMR}$ imaging also makes it possible to visualize the precursor distribution in the pore structure of a monolith. Earlier we have studied drying of a water-saturated alumina honeycomb monolith by purging the dry air through its channels [8]. The registration of one-dimensional projections of water content in axial direction during drying at a low flow rate of dry air has shown the importance of capillary forces, which redistribute the liquid throughout the pore structure of the sample.

In this paper, the $^1\text{H-NMR}$ imaging technique was used to study the dependencies of drying dynamics and the active component (Pt, Pd) precursor distribution in the bulk and washcoated honeycomb monoliths on the support pore structure and on the drying conditions. Two-dimensional $^1\text{H-NMR}$ images of water content in axial and radial directions of the monolith samples were registered, which makes it possible to visualize transient pictures of the water distribution in the monolith walls and to determine the main parameters affecting the drying dynamics, particularly the effects of the pore structure and drying conditions.

The three parameters were mainly varied: the space velocity of the dry air flow supplied to the lower cross section of a monolith vertically placed in the NMR cavity, uniformity of the air flow regulated by an air flow distributor placed below the lower inlet of a monolith, and accessibility of the external monolith walls to dry air flow.

2. Experimental

2.1. Preparation of honeycomb monoliths

The honeycomb structured monolithic substrates were prepared by the extrusion of molding masses containing $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder and aluminum hydroxide sol of pseudo-boehmite composition. The extruded monoliths were subjected to the dry-curing at room temperature for several

days, drying at 100 °C and calcination at selected temperatures (600, 900, 1200 °C).

The monoliths calcined at 1200 °C and composed of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ were used for the preparation of washcoated samples by the deposition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspension, according to an earlier described procedure [9]. The washcoated substrates were calcined at 600 °C. The washcoat content was 20 wt.%, with a thickness of about 60–80 μm .

The alumina monolithic substrates calcined at 600 °C were incipient wetness impregnated by H_2PtCl_6 or H_2PdCl_4 solutions of desired concentrations followed by calcination at 600 °C. The Pt (Pd) loadings measured by IPC-AES were 1 wt.%.

Total pore volume (V_{Σ} , cm^3/g) was determined by mercury porosimetry in the effective pore radius (r_{ef}) range from 4 to 10^5 nm using a Porosiger-9300 instrument. The volume of pores with radius less than 6000 Å ($V_{<6000\text{\AA}}$, cm^3/g) and specific surface area (S_{BET}) were determined from isotherm of nitrogen adsorption measured at 77 K using ASAP-2400. The main geometrical and physicochemical characteristics of the monoliths and catalysts are presented in Table 1.

2.2. $^1\text{H-NMR}$ imaging procedure

For the NMR experiments, the calcined piece of a monolith (diameter 17.5–19.8 mm; length 20 mm) was saturated with water by immersing into it for 8–10 min. Then, the sample was removed from water and blown-through by air to remove excess water droplets present in the monolith channels. The weight of the monolith was registered before and after saturation with water, and in all experiments the weight of adsorbed water corresponded to the pore volume of the monolith determined by mercury porosimetry (Table 1).

The $^1\text{H-NMR}$ imaging experiments were performed using a Bruker “Avance-300” NMR spectrometer equipped with a microimaging accessory capable of delivering gradient pulses of up to 100 G/cm. More experimental details can be found elsewhere [8,10].

In order to achieve the uniform air flow distribution in the whole cross section of the monolith sample, the sample holding vertical glass tube was modified: the air distributor was placed below the lower front of the monolith in the tube. This distributor was made of a porous reticulated foam material based on mullite-corundum ceramics with 15–20 ppi cell density, 20 mm diameter and 10 mm length.

After saturation with water, a wet sample was placed into the glass tube located in the cell, so that the lower front of the monolith was fixed 2–5 mm higher than the exit edge of the air distributor. Dry air was fed from below, passing through the air distributor and channels of a monolith with volumetric flow rates of 96.7 and 180 cm^3/s , which correspond to the linear velocities of 30.8 and 57.2 cm/s for the monoliths used.

Table 1
Physico-chemical properties of honeycomb monoliths

No.	Designation	Calcination temperature °C	Geometrical additives (D; L; wall, mm) (channel density, cps)	XRD composition	Mercury porosimetry		Nitrogen adsorption		ρ_{true} (g/cm ³)	ε (%)
					V_{Σ} (cm ³ /g)	R_{eff} (nm)	$V_{<6000\text{\AA}}$ (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)		
1	Al ₂ O ₃ (600)	600	(19.8; 20.0; 0.5) 100	90% γ -Al ₂ O ₃ , 10% α -Al ₂ O ₃	0.44	76	0.34	145	3.479	0.59
2	Al ₂ O ₃ (900)	900	(19.3; 20.0; 0.5) 100	θ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃	0.46	110	0.31	85	3.581	0.59
3	Al ₂ O ₃ (1200)	1200	(17.5; 20.0; 0.4) 156	α -Al ₂ O ₃	0.34	380	0.03	10	4.050	0.55
4	γ -Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (1200)	600	(19.8; 20.0; 0.5) 100	γ -Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃	0.33	235	0.1	41	3.936 ^a	0.57
5	1 wt.% Pt/Al ₂ O ₃ (600)	600	(19.8; 20.0; 0.5) 100	90% γ -Al ₂ O ₃ , 10% α -Al ₂ O ₃	0.44	76	0.34	143	—	—
6	1 wt.% Pd/Al ₂ O ₃ (600)	600	(19.8; 20.0; 0.5) 100	90% γ -Al ₂ O ₃ , 10% α -Al ₂ O ₃	0.43	76	0.34	144	—	—

Geometrical additives: D and L: diameter and length of monolith, respectively; cps: cell per square inch. Mercury porosimetry data: V_{Σ} : total pore volume, R_{eff} : effective pore radius. Nitrogen adsorption data: $V_{<6000\text{\AA}}$: pore volume with radii smaller 6000 Å, S_{BET} : surface area measured by BET. ρ_{true} : true density, ε : porosity.

^a Calculated value.

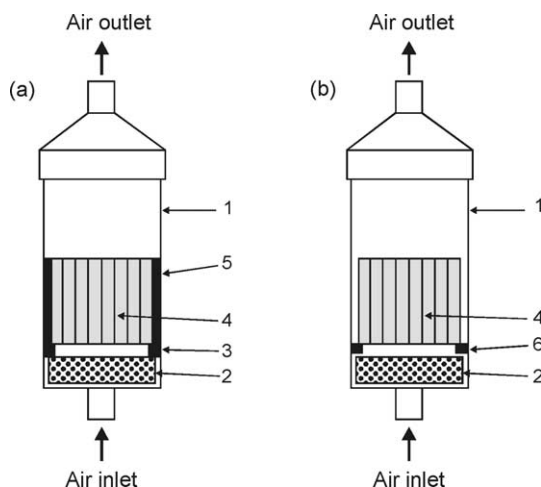


Fig. 1. Sample holder for ¹H-NMR imaging experiments. 1-teflon tubing, 2-ceramic air distributor, 3-teflon ring for sample holding, 4-monolith, 5-teflon film coating, 6-teflon shoulders for sample holding.

The drying dynamics was studied for two cases: first when the external walls of a monolith were open and accessible for the air flow, and second with the monoliths external walls covered by teflon film (Fig. 1). In the experiments for imaging the water content in the radial direction of the monolith, the thickness of the analyzed segment at the half of axial direction of the sample was 2 mm. The registration of a full image took 1.97 min. Forty two-dimensional water content maps in axial or radial direction were recorded during each experiment.

3. Results and discussion

3.1. Drying of bulk substrate monoliths.

In the case of incipient wetness impregnation, the active component precursors normally have a macroscopically uniform distribution in the bulk of a support, having the similar distribution map as the solvent–water. However, the distribution of dissolved precursor compounds in the pore structure is significantly changed during the drying, due to the characteristics of capillary transport of the solution. As a first approximation, which neglects the specific adsorption of a precursor compounds on the substrate material one can follow the processes of distribution and redistribution of precursors by registering the dynamics of water content distribution map.

The series of two-dimensional water content distribution maps along the radial and axial directions in the process of drying the alumina monolith preliminarily calcined at 600 °C and saturated by water are presented in Fig. 2. In these series of experiments, the external walls of monoliths were covered by teflon film and were not accessible to the air flow. The water content distribution maps along the sample radial and axial directions, registered upon the same drying duration in different experiments, are in good agreement

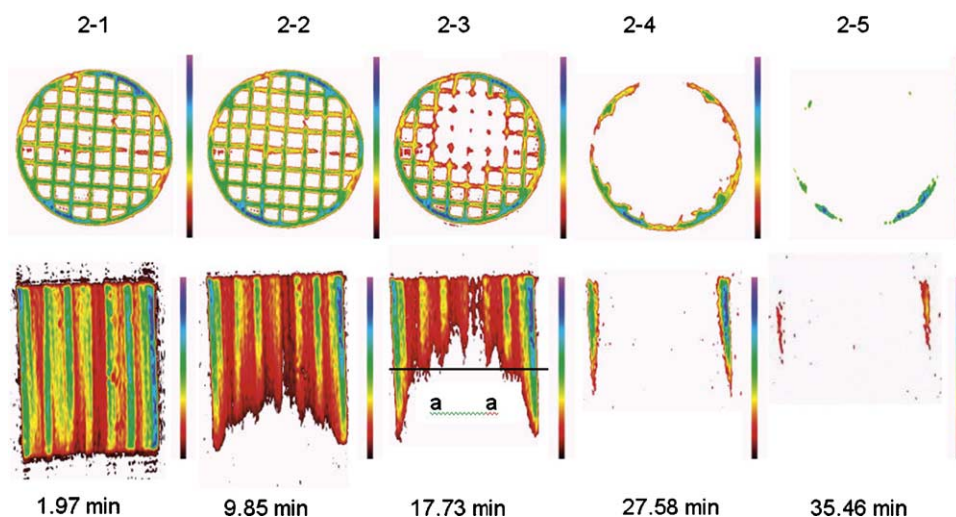


Fig. 2. Two-dimensional water content distribution maps recorded during drying of the alumina monolith calcined at 600 °C. The image registration time is 1.97 min. The air flow rate is 57.2 cm/s. The air does not have access to the external surface of the monolith. Values under the images are times when the image registration ended.

with each other. The first image 2.1 shows that the distribution of water in the sample is not uniform: there is more water in the external wall of the monolith (blue color) than in its central part (yellow-green color). The following images 2.2 and 2.3, registered after 9.85 min and 17.73 min of drying show that the water concentration in the central part of the sample decreases, as indicated by an increase of red and yellow colors in the water content distribution maps in both radial and axial directions. These parabolic profiles characterize higher water content in the external wall because this wall is isolated from external air flow. The images 2.4 (after 27.58 min) and 2.5 (after 35.46 min) characterize practically full drying of the monolith, with the external wall being the last one to dry.

Similar features, in particular fast drying of the central part of the monolith, and slow drying of the external wall were

also observed at a lower drying air flow rate (30.8 cm/s). In these experiments, upon decreasing of the drying air flow rate from 57.2 to 30.8 cm/s the drying time was longer: for the samples calcined at 600 °C, the time required for the arch of the water content parabolic curve to reach the half of axial direction of the monolith (a-a section, Fig. 2, image 2.3) increased from 18 to 27.5 min.

In the experiments with the open external wall of monoliths, the two-dimensional water content distribution maps along the radial and axial directions had demonstrated that in this case the drying profile was more uniform (Fig. 3). The drying of the monolith external wall proceeds with almost the same rate as that of the channel walls in the central part of the monolith. Note that for all the samples drying uniformity is improved when a higher dry air flow rate is used. Upon the air flow rate of 57.2 cm/s, the uniform

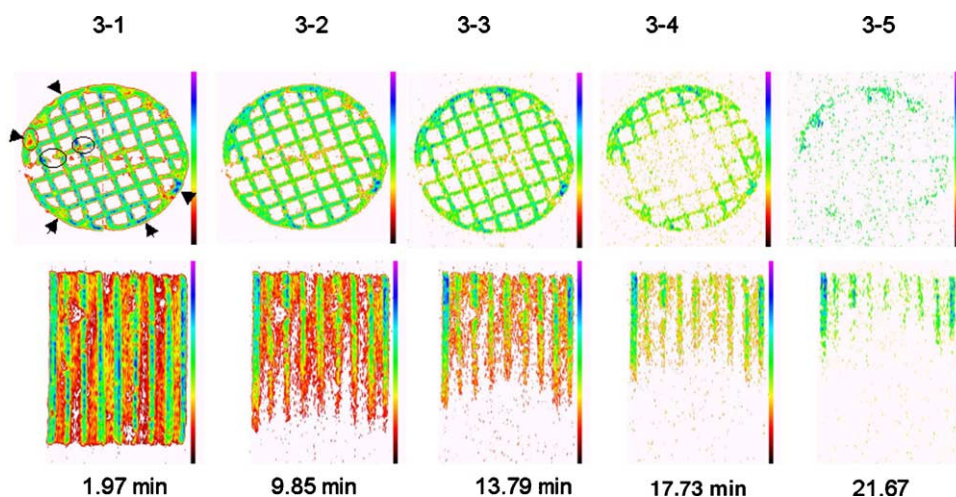


Fig. 3. Two-dimensional water content maps recorded during drying of the sample calcined at 600 °C. The image registration time is 1.97 min. The air flow rate is 57.2 cm/s. The air freely accesses to the external surface of the monolith. Values under the images are times when the image registration ended.

decrease of signal intensity along the sample radial direction is observed, and the parabolic profile along the sample axial direction is expressed weakly. However, despite the drying uniformity in general, the high concentration spots can be found in this case as well, mostly located in thicker segments of the external monolith wall.

Drying of the sample calcined at 1200 °C (Fig. 4B) is faster and more uniform than that of the samples calcined at 600 °C (Fig. 4A). The differences in the drying dynamics of samples upon the increasing of calcination temperature from 600 to 1200 °C are, most likely, due to the sintering of small pores, resulting in the decrease of the total pore volume from 0.44 to 0.29 cm³/g and growth of the predominating and effective pore radii from 45–50 to 380 Å and from 82 to 960 Å, respectively.

3.2. Drying of washcoated monolith

Several characteristic features observed during the study of the drying dynamics of α -Al₂O₃ monoliths washcoated by γ -Al₂O₃ can be distinguished during analysis of the two-dimensional water content distribution maps along radial and axial directions (Fig. 4C). The images 4C.1 and 4C.2 recorded at the beginning of drying process are characterized by the high intensity of ¹H-NMR signal in the center of the monolith walls in comparison with their surface. However, these data do not allow us to unambiguously affirm that there is more water in the wide pores of α -Al₂O₃ monolith than in the narrow pores of γ -Al₂O₃ washcoat, because the ¹H-NMR signal intensity in a liquid depends on a spin-lattice relaxation time, T_1 . The spin-lattice relaxation

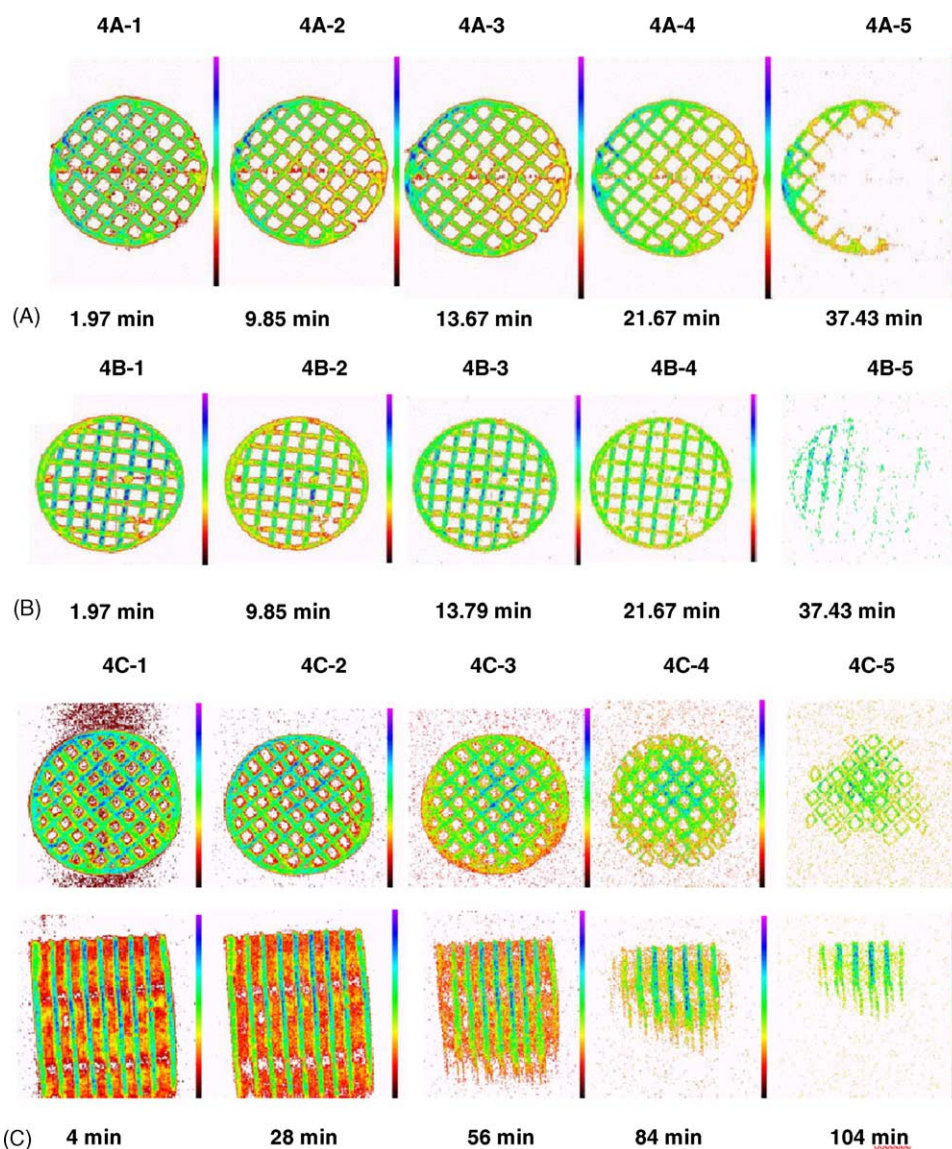


Fig. 4. Two-dimensional water content maps recorded during drying of the parent alumina monoliths calcined at 600 °C (A) and 1200 °C (B) and α -Al₂O₃ monolith washcoated by γ -Al₂O₃ (C). The image registration times are 1.97 min (A, B) and 4 min (C). The dry air flow rate is 30.8 cm/s. The drying air freely accesses the external surface of the monolith. Values under the images are times when the image registration ended.

time of a liquid in the large pores is longer than in the narrow pores. The drying process starts from the external surface of the monolith (maps 4C1–4C3). Then, the signal of the external monolith wall disappears (map 4C4), and the drying process moves to the central part of the monolith (map 4C5). Meanwhile, some water remains in the thin layer of washcoat (maps 4C4, 4C5). In addition, in all the maps one can easily see a “cellular” structure of the ^1H -NMR image of the washcoat, which is the last one to dry. The observed effect is due to the difference in pore size of the high-temperature $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate monolith wall and the washcoat, 380 and 45–50 Å, which results in the redistribution of water by capillary forces from the bulk of monolith walls to the washcoat, which dries by water evaporation from the surface of narrow pores.

The observed characteristics of the drying dynamics suggest that during the drying of impregnated washcoated monolith a certain part of the introduced active component precursor is transported from the substrate macropores to the mesoporous washcoating layer. In general, the precursor redistribution and, consequently the size of crystallites formed after drying significantly depend on the support pore structure, especially on the predominating pore radius and drying conditions.

It is important to note that the transfer of the impregnating solution from one end of the monolith to the other, together with the flow of drying air, may lead to the enrichment of the monolith edge face by the precursor. Therefore, to reach a uniform active component distribution along the monolith axial direction, it is necessary to provide the alternating air blow-through direction.

3.3. Spatial distribution of the active component in monoliths

The most interesting subject of the study by the ^1H -NMR imaging method is the spatial distribution of an active component precursor in the monolith pore space before and

after the heat treatment. The technique used for the determination of active component spatial distribution in the sample is based on the difference of proton nuclear spin relaxation time T_1 in a liquid contained in the sections of sample with the active component and without it. The ^1H -NMR signal intensity depends on the spin-lattice relaxation time T_1 . Various dissolved compounds may either increase the T_1 of liquids present in the pore volume of substrate (diamagnetic additives, e.g., PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} [8,11,12]), or, on the contrary, decrease it (paramagnetic additives, e.g., Fe^{3+} , Cu^{2+} [10]).

In the preliminary experiments aimed on the visualization of differences in the detection of water and impregnating solution in the pore space, the two-dimensional T_1 -weighed images were simultaneously registered for the two alumina half-monoliths impregnated with pure water and with the solution of active component precursor. The distribution of the impregnating solution in the pore space of a monolith substrate was studied using the aqueous solutions of H_2PtCl_6 (25 mg Pt/ml) and $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (5 mg Pt/ml), which correspond to 1 wt.% Pt and 0.25 wt.% Pt content in the dry catalysts. The signal intensity in the regions of substrate impregnated with Pt was found to be higher than in the case of the sample impregnated with water, due to difference in their spin-lattice relaxation time (Fig. 5). Registration of the active component spatial distribution maps shows that in the freshly impregnated substrate before drying, the active component is uniformly distributed. Note that the active component precursor concentration is slightly higher inside the channel walls than on the surface of the walls. One can also see that the intensity of ^1H -NMR signal from the half of the sample containing the active component grows with an increase of platinum precursor concentration in the solution (Fig. 5a and b) and is apparently independent on the type of a platinum precursor.

The distribution of active components, namely platinum and palladium oxides, in the honeycomb monolithic catalyst and their influence on the ^1H -NMR imaging were studied

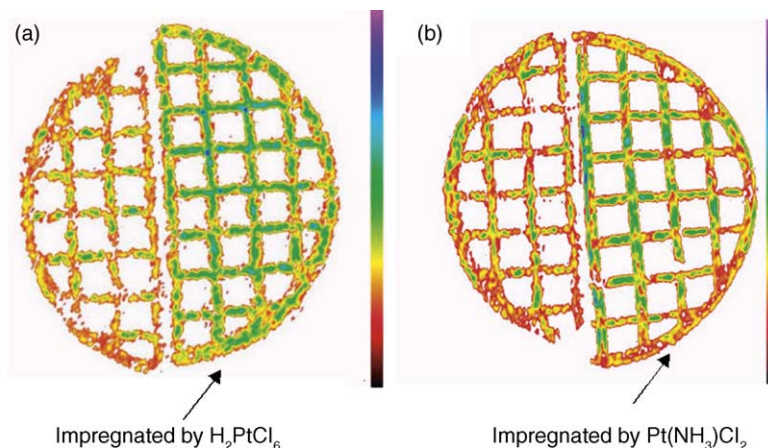


Fig. 5. Comparison of water content distribution maps of two halves of alumina monolith ($T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$) impregnated with water and with the active component precursor H_2PtCl_6 (25 mg Pt/ml) or $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (5 mg Pt/ml). The Pt loading calculated for dry catalyst was 1% Pt (a) and 0.25% Pt (b). Repetition time is 200 ms.

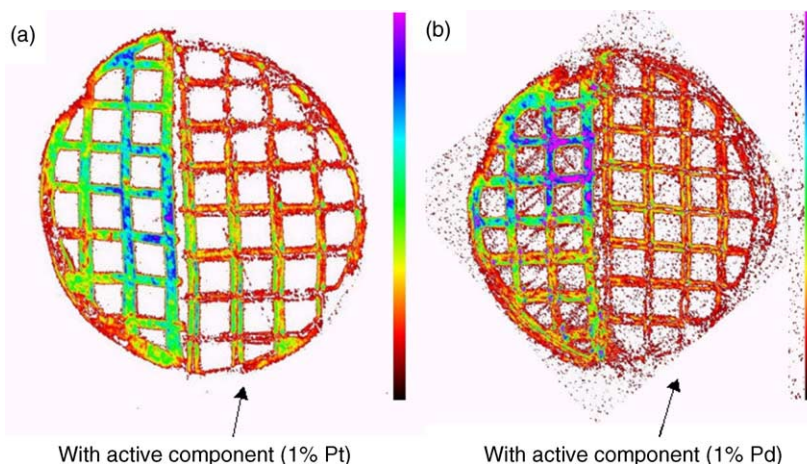


Fig. 6. Comparison of water content distribution maps of two halves of parent monolith ($T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$) impregnated by water and calcined ($T_c = 600\text{ }^\circ\text{C}$) catalyst containing 1% Pt (a) and 1% Pd (b) active component. Repetition time is 50 ms.

after the calcination of impregnated samples in air at $600\text{ }^\circ\text{C}$. In one experiment, the two halves of the monoliths: a half of the parent alumina substrate and a half of the monolith catalyst containing Pt or Pd active component ($\sim 1\text{ wt.}\%$), both saturated with water, were simultaneously placed in the tubular cell and the T_1 -weighted images were recorded (Fig. 6). The $^1\text{H-NMR}$ signal intensity was lower in the sample with the active component than in the sample without it, indicating that Pt and Pd oxides decrease the spin-lattice relaxation time. Note that both the parent alumina substrate and the monolith catalysts with active component, having the similar pore volumes and pore size distributions, were treated in water for the same time. This fact excludes the attribution of the observed effect to the smaller amount of liquid in the sample with the active component, and the effects of capillary liquid transfer from one half of the substrate to the other.

There is a sort of a sliced structure of the NMR signal intensity in the intersections of the internal walls of monolith channels and also in between the central and external part of the walls. Currently, available data is not sufficient for the assignment of these images to the egg-shell distribution of an active component in the walls of a monolith substrate. Although the obtained spatial T_1 maps are in good agreement with the Pt (Pd) distribution curves obtained by the X-ray microprobe method, we have to collect more experimental data and the work is in progress.

4. Conclusions

The drying dynamics of the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monolithic substrate and the washcoated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ monolith were visualized by $^1\text{H-NMR}$ imaging.

Distribution of water in the impregnated substrate is not uniform, there is more water in the external wall of the monolith than in its central part. During drying of the substrate with covered external walls by blow-through air,

the water content in the central part of sample decreases faster both along the sample's radial and axial directions. The two-dimensional water content distribution maps have a parabolic profile.

Drying of the monoliths with open external walls proceeds more uniformly both in radial and axial directions.

The drying of the sample calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) is faster and more uniform than that of the samples calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) due to a difference in the pore structure and pore distribution.

During drying of impregnated washcoated monoliths, a certain part of the introduced precursor is transported from the substrate macropores to the mesoporous washcoating layer and leads to enrichment of the washcoat of the final catalyst by an active component.

The non-destructive character of $^1\text{H-NMR}$ microimaging demonstrated its capability to visualize the water content maps in monoliths in the presence of Pt and Pd.

Acknowledgement

This work was supported by the Grants INCO-COPERNICUS contract no. ICA2-CT-1999-10028, INTAS-00413, NWO-RFBR 047.015.012.

References

- [1] A. Cybulski, J.A. Moulijn, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (2) (1994) 179.
- [2] J.L. Williams, Catal. Today 69 (2001) 3.
- [3] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, N.V. Shikina, I.P. Andrievskaya, S.R. Khairulin, V.A. Ushakov, I.A. Ovsyannikova, J.A. Moulijn, I.V. Babich, Chem. Sustainable Dev. 11 (2003) 75.
- [4] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, Chem. Eng. J. 82 (2001) 149.
- [5] T.A. Nijhuis, M.T. Kreutzer, A.C.J. Romijn, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 823.
- [6] S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, V.V. Ushakov, N.M. Danchenko, S.P. Denisov, Top. Catal. 30–31 (2004) 293.

- [7] I.V. Koptug, R.Z. Sagdeev, L.Yu. Khitrina, V.N. Parmon, Appl. Magn. Reson. 18 (2000) 13.
- [8] I.V. Koptug, L.Yu. Ilyina, A.V. Matveev, V.N. Parmon, R.Z. Sagdeev, Khim. Fizika 21 (2002) 68 (in Russian).
- [9] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, D.A. Arendarskii, N.V. Shikina, Kinet. Katal. 39 (1998) 600 (in Russian).
- [10] I.V. Koptug, S.I. Kabanikhin, K.T. Iskakov, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 1559.
- [11] L.Yu. Khitrina, I.V. Koptug, N.A. Pakhomov, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 1966.
- [12] B. Boddenberg, B. Beerwerth, J. Phys. Chem. 93 (1989) 1440.

Formation of textural and mechanical properties of extruded ceramic honeycomb monoliths: An ^1H NMR imaging study

S.A. Yashnik^a, Z.R. Ismagilov^{a,*}, I.V. Koptug^b, I.P. Andrievskaya^a,
A.A. Matveev^b, J.A. Moulijn^c

^aBoreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, 630090, Russia

^bInternational Tomography Center, Novosibirsk, Russia

^cTechnical University of Delft, The Netherlands

Abstract

The effects of the nature of oxide component and binder, and thermal treatment temperature (100 °C and from 600 to 1300 °C) on textural and physicochemical properties of honeycomb monoliths based on alumina, titania and aluminosilicates have been studied.

The main regularities of the texture formation have been revealed using ^1H NMR imaging, SEM, XRD, adsorption technique and others. It has been shown that the textural changes of monolith samples at different preparation stages from extrusion to thermal treatment are mostly caused by removal of capillary water (20–100 °C), sintering of small pores and consolidation of oxide particles (100–700 °C), and phase transformation of the oxide component or the binder (900–1300 °C).

© 2005 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Honeycomb monolith catalyst; ^1H NMR imaging; Extrusion; Texture; Pore structure; Mechanical strength

1. Introduction

Today monolith supports with honeycomb structure and catalysts on their basis are widely used in various branches of industry [1–4]. Most actively monolithic catalysts are applied for purification of automobile exhaust gases [1,5] and waste gases of chemical, metallurgical and energy producing plants [2,3] from pollutants, such as hydrocarbons, carbon monoxide, nitrogen oxides, hydrogen sulfide, volatile organic compounds, etc. The development of monolithic catalysts increases their technical merit due to ease of operation and regeneration owing to low pressure drop, small dust and attrition sensitivity [1,2,5].

Extrusion on vacuum presses is the most widely used method for preparation of honeycomb monolithic supports. The production of honeycomb monolithic substrate includes

the following technological stages: preparation of the forming mass, its extrusion through a die, dry-curing, drying and thermal treatment [5].

The rational compositions of the extrusion mass containing the main oxide component, the binder and the plasticizer are selected to provide both optimum rheological properties of the mass and optimum physicochemical properties of the final monolithic substrate. Various oxide powders, such as titania, zirconia, silica and alumina [2], mullite, spodumene, cordierite [1,2,5], kaolin, montmorillonite, halloysite clays [2] and their compositions, are widely used. A binder and a plasticizer varying in concentration and preparation method are added to the forming mass to give them plasticity [1,5,6]. Clays from different deposits, kaolin, montmorillonite, and the product of thermal dispersion of alumina hydrate are usually used as the binder.

The thermal treatment is the final stage in the production of honeycomb monoliths, which determines their operational properties [1,2], such as mechanical strength, specific

* Corresponding author. Tel.: +7 3833 306219; fax: +7 3833 397352.
E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

surface area and pore structure. Chemical and phase transformations and sintering processes forming the support texture and physicochemical properties can take place during the thermal treatment of ceramic supports. Therefore, it is important to have detailed information on the formation of the above properties at each technological stage.

In the current study, the formation of the textural and physicochemical properties of ceramic monoliths based on alumina, titania and aluminosilicates has been investigated by ^1H NMR microimaging in combination with a number of traditionally used methods (XRD, SEM, mercury porosimetry and others) during dry-curing, drying and thermal treatment. The non-destructive character of the ^1H NMR microimaging method is attractive because it makes possible visualization of the dynamics of the substrate texture formation at various preparation stages, which is important for optimization of the technology for synthesis of substrate with desired operational characteristics.

2. Experimental

2.1. Preparation of monoliths

The masses for extrusion were composed by mixing Al_2O_3 , TiO_2 or clay powders with aluminum hydroxide sol having pseudoboehmite structure or Ca-form of montmorillonite (Tagan deposit) in a Z-shape mixer. The water content of the extrusion masses was 33–35%. The masses had the following compositions (calculated for the dry products):

- alumina: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (60 wt.%), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10 wt.%) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ or Ca-montmorillonite (30 wt.%);
- titania: anatase (60 wt.%), rutile (10 wt.%) and Ca-montmorillonite (30 wt.%);
- aluminosilicate: clay (75 wt.%) and Ca-montmorillonite (25 wt.%).

Honeycomb monoliths were extruded using a pneumatic press with a vertical piston and dies with diameter of 11 and 21 mm. The extruded monoliths were dry-cured for 2–5 days, dried at 100 °C for 4–8 h and calcined at desired temperatures (600–1300 °C) for 4 h.

Depending on the composition and the calcination temperature, the wall thickness was 0.3–0.5 mm, the channel density was 169–225 cpsi and 100–135 cpsi for monoliths extruded using 11 and 21 mm dies, respectively.

2.2. ^1H NMR microimaging technique

^1H NMR imaging experiments were performed using a Bruker “Avance-300” NMR spectrometer equipped with a microimaging accessory capable of delivering gradient pulses of up 100 G/cm. Experimental details can be found elsewhere [7].

2.3. Determination of monolith shrinkage

The shrinkage of monoliths along the diameter and length was determined after dry-curing, drying and thermal treatment of the samples relative to their “raw” state right after extrusion:

- Along the diameter: $S_d = (D_0 - D_t)/D_0 \times 100\%$, where D_0 and D_t are monolith diameters after extrusion and thermal treatment, respectively.
- Along the length: $S_l = (L_0 - L_t)/L_0 \times 100\%$, where L_0 and L_t are monolith lengths after extrusion and thermal treatment, respectively.

2.4. Physicochemical methods

XRD analysis of the samples was carried out using a HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik) diffractometer with monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ irradiation. The phase compositions were determined using diffraction patterns recorded in the 2θ range 4–40° with 1°/min scanning rate.

Specific surface area (S , m^2/g) of the samples was determined using thermal desorption of argon. Total pore volume (V_Σ , cm^3/g) was determined by mercury porosimetry in the effective pore radius (R_{ef}) range from 4 to 10^5 nm using a Porosiger-9300 instrument. True density (ρ , g/cm^3) of the samples was measured using a helium Autopicnometer-1320.

Porosity was calculated as follows: $\varepsilon = V_\Sigma / (V_\Sigma + 1/\rho) \times 100\%$, where ε is the sample porosity, %, V_Σ is the total pore volume according to the mercury porosimetry data, cm^3/g , and ρ is the true density of the sample, g/cm^3 .

Crushing mechanical strength was determined using an MP-9C instrument. The method is based on the measurement of the force required for crushing of a monolith between two parallel plates. Mechanical strength of the sample along the generatrices was calculated using the following formula: $P_g = p/S = p/(d \times L)$, where P_g is the sample strength, kg/cm^2 , p is the value on the instrument indicator, kg, S is the cross-section area of the monolith, cm^2 , d is the “effective” sample diameter, cm, L is the sample height, cm. The “effective” sample diameter was accepted to be equal to the monolith diameter (D_t) minus the size of the sum of internal opening (channels).

The physicochemical properties of honeycomb monoliths based on alumina, titania and aluminosilicate are presented in Tables 1–4.

The support morphology was studied using a REM 100-U scanning electron microscope. The accelerating voltage was 20 kV.

3. Results and discussion

The most important properties of air-dry ceramic supports, such as pore structure, specific surface area,

Table 1
Physicochemical properties of alumina monolith with pseudoboehmite as binder

$T_{\text{calc.}}$ (°C)	XRD composition	S (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	Total pore volume, V_{Σ} (cm ³ /g) and R_{ef} (Å)	True porosity ε (%)	Mechanical strength, P_{g} , (kg/cm ²)	Shrinkage, S_{d} (%) / S_1 (%)
100	Pseudoboehmite γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃	140	–	$V_{\Sigma} = 0.38$ $R_{\text{ef}} = 70$	–	–	4/3.5
600	γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ (trace)	156	–	$V_{\Sigma} = 0.37$ $R_{\text{ef}} = 72$	–	17	5/4.5
800	γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ (trace)	115	–	–	–	17.5	–
900	θ -Al ₂ O ₃ (70%) α -Al ₂ O ₃ (30%)	95	–	$V_{\Sigma} = 0.41$ $R_{\text{ef}} = 110$	–	9.0	7/6
1000	θ -Al ₂ O ₃ (50%) α -Al ₂ O ₃ (50%)	50	3.762	$V_{\Sigma} = 0.36$ $R_{\text{ef}} = 160$	59	21	–
1100	θ -Al ₂ O ₃ (40%) α -Al ₂ O ₃ (60%)	25	–	$V_{\Sigma} = 0.33$ $R_{\text{ef}} = 240$	–	17	–
1200	α -Al ₂ O ₃	9	4.043	$V_{\Sigma} = 0.26$ $R_{\text{ef}} = 735$	54	37	17/15.5
1300	α -Al ₂ O ₃	7	3.902	$V_{\Sigma} = 0.24$ $R_{\text{ef}} = 1290$	48	52	20/18.5

Mass composition, wt. %: 60% γ -Al₂O₃ + 10% α -Al₂O₃ + 30% pseudoboehmite, Fe content < 0.05 wt. %.

Table 2
Physicochemical properties of alumina monolith with Ca-montmorillonite as binder

$T_{\text{calc.}}$ (°C)	XRD composition	S (m ² /g)	Total pore volume V_{Σ} (cm ³ /g) and R_{ef} , (Å)	Mechanical strength, P_{g} (kg/cm ²)	Shrinkage, S_{d} (%) / S_1 (%)
100	Ca-montmorillonite γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃	150	$V_{\Sigma} = 0.34$ $R_{\text{ef}} = 72$	–	8.5/8
600	γ -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ (trace) Ca _{0.2} (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ *4H ₂ O α -SiO ₂ (trace)	146	$V_{\Sigma} = 0.34$ $R_{\text{ef}} = 76$	32	9/8.5
900	γ^* -Al ₂ O ₃ α -Al ₂ O ₃ (trace) α -SiO ₂ (trace) amorphous SiO ₂ (trace) Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (trace, mullite)	81	$V_{\Sigma} = 0.34$ $R_{\text{ef}} = 95$	43	10/9
1100	α -Al ₂ O ₃ δ -Al ₂ O ₃ (trace) SiO ₂ and α -SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) MgSiO ₃	33	$V_{\Sigma} = 0.33$ $R_{\text{ef}} = 210$	39	11.5/10
1200	α -Al ₂ O ₃ (main) SiO ₂ (main) and α -SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) MgSiO ₃ (trace)	7	$V_{\Sigma} = 0.32$ $R_{\text{ef}} = 540$	42	12/11
1300	α -Al ₂ O ₃ (main) SiO ₂ (main) and α -SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) MgSiO ₃ (trace)	6	$V_{\Sigma} = 0.29$ $R_{\text{ef}} = 1170$	60	14/12

Mass composition (wt. %): 60% γ -Al₂O₃ + 10% α -Al₂O₃ + 30% Ca-montmorillonite, Fe content ~0.3 to 0.4 wt. %.

Table 3
Physicochemical properties of titania monolith with Ca-montmorillonite

$T_{\text{calc.}}$ (°C)	XRD composition	S (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	Total pore volume, V_{Σ} (cm ³ /g) and R_{ef} (Å)	True porosity ε (%)	Mechanical strength, P_g (kg/cm ²)	Shrinkage, S_d (%) / S_1 (%)
100	Anatase (70 Å) Rutile (trace) Montmorillonite α -SiO ₂ (trace)	185	–	$V_{\Sigma} = 0.44$	–	–	12/8.5
700	Anatase (300 Å) Rutile (trace) Montmorillonite α -SiO ₂ (trace)	72	–	$V_{\Sigma} = 0.41$ $R_{\text{ef}} = 160$	–	17	13/9.5
800	Anatase (400 Å) Rutile Amorphous SiO ₂ α -SiO ₂ (trace)	20	–	$V_{\Sigma} = 0.26$ $R_{\text{ef}} = 265$	–	23	–
900	Anatase (400 Å) Rutile (500 Å, 10%) Amorphous SiO ₂ α -SiO ₂	16	3.258	$V_{\Sigma} = 0.08$ $R_{\text{ef}} = 400$	19.8	63	30/27
1200	Putile (1000 Å) Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) MgSiO ₃ α -SiO ₂ (trace)	0.01	3.073	$V_{\Sigma} = 0.11$ $R_{\text{ef}} = 9180$	25.0	66	30/27
1300	Putile (>1000 Å) Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈ α -SiO ₂ (trace)	0.01	3.115	$V_{\Sigma} = 0.23$ $R_{\text{ef}} = 27400$	42.0	74	18/22

Mass composition (wt.%): 60% anatase + 10% putile + 30% Ca-montmorillonite; Fe content ~0.3 to 0.4 wt.%.

texture, mechanical strength, density, water resistance, etc., are known to be formed during their thermal treatment [3]. The results of the investigation of physicochemical properties of monolith supports on the basis of alumina, titania and aluminosilicate dried at 100 °C and calcined at temperatures from 600 (700) to 1100–1300 °C indicate that independent

of the type of the oxide an increase of the calcination temperature results in changes of the monolith geometric sizes (diameter, length, channel density), decrease of the total pore volume and specific surface area, which generally lead to an increase of the ceramic support mechanical strength (Tables 1–4).

Table 4
Physicochemical properties of aluminosilicate monolith with Ca-montmorillonite as binder

$T_{\text{calc.}}$ (°C)	XRD composition	S (m ² /g)	ρ (g/cm ³)	Total pore volume, V_{Σ} (cm ³ /g) and R_{ef} (Å)	True porosity, ε (%)	Mechanical strength, P_g (kg/cm ²)	Shrinkage, S_d (%) / S_1 (%)
100	α -SiO ₂ Kaolin Montmorillonite (trace)	59	–	$V_{\Sigma} = 0.12$	–	–	8.5/7.5
700	α -SiO ₂ Montmorillonite (amorphous)	37	–	$V_{\Sigma} = 0.12$ $R_{\text{ef}} = 300$	–	22	9/8
800	α -SiO ₂ Amorphous SiO ₂	0.8	–	$V_{\Sigma} = 0.18$ $R_{\text{ef}} = 8850$	–	31	–
900	α -SiO ₂ Amorphous SiO ₂	0.4	2.584	$V_{\Sigma} = 0.11$ $R_{\text{ef}} = 9220$	22	39	10.5/10
1000	α -SiO ₂ SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite)	0.3	2.631	$V_{\Sigma} = 0.18$ $R_{\text{ef}} = 18975$	32	47	10.5/10
1100	α -SiO ₂ Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (mullite) MgSiO ₃	0.3	2.495	$V_{\Sigma} = 0.14$ $R_{\text{ef}} = 14960$	26	49	10.5/10

Mass composition (wt.%): 75% clay + 25% Ca-montmorillonite, Fe content ~1.6 to 1.8 wt.%.

3.1. Alumina honeycomb monoliths

The effects of the dry-curing (25 °C, 0–72 h) and thermal treatment conditions on the formation of the pore structure of alumina monoliths have been studied by ^1H NMR imaging method.

Fig. 1 presents two-dimensional images of the water content in alumina monoliths as a function of the dry-curing time. One can see that the ^1H NMR signal intensity goes down during the dry-curing. The maximum (3-fold) decrease of the ^1H NMR signal was observed during the first 24 h of dry-curing (Fig. 2). The ^1H NMR imaging data are in a good agreement with the data on the drying loss in the sample at 110 °C determined by thermal gravimetric analysis. The value of drying loss for the “raw” sample found to be 30 wt.% and goes down to 10 wt.% after dry-curing for 24 h and to 3 wt.% in the following 48 h of dry-curing.

During the experiments it has been shown that the samples subjected to dry-curing of different duration are characterized by different relaxation times T_1 and T_2 . During the first 24 h of dry-curing the T_1 and T_2 values decrease most significantly (more than 4-fold, Fig. 2). On the base of ^1H NMR imaging fundamentals, we conclude that water molecules are rather free in the pore structure of the “raw” monolith at high water content, but during dry-curing most of “free” water is removed and remaining molecules are bonded to the walls of pores stronger than molecular to molecular binding in free water [8].

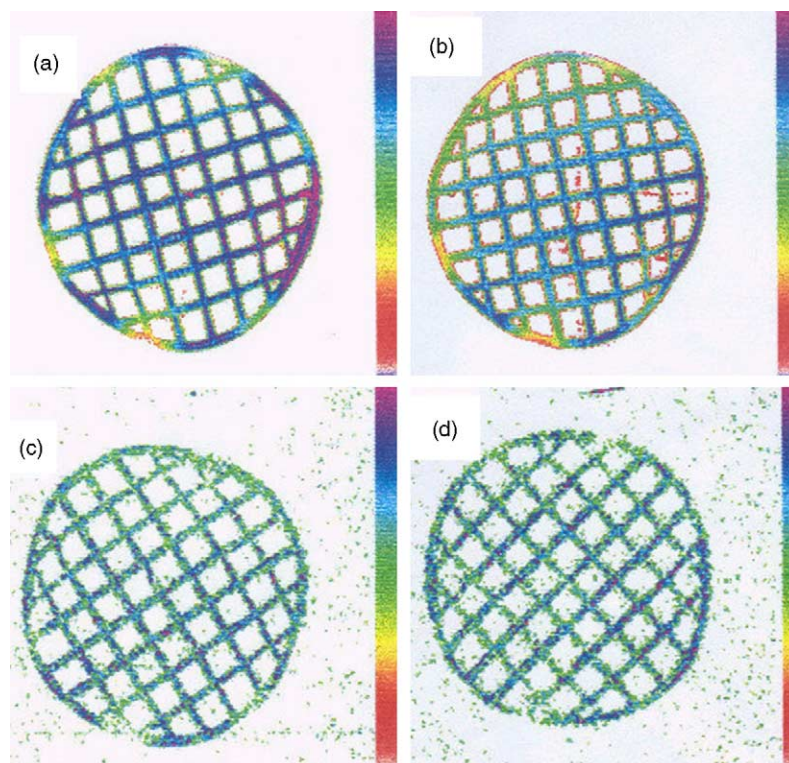


Fig. 1. Two-dimensional ^1H NMR images of water content in a alumina monolith depending on dry-curing time: (a) 0 h; (b) 24 h; (c) 48 h; and (d) 72 h.

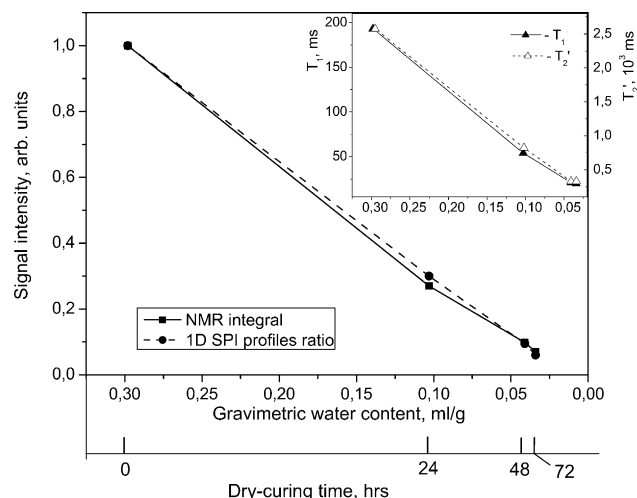


Fig. 2. Correlation of the ^1H NMR signal intensity with the gravimetric water content in the alumina monolith during the dry-curing procedure.

The maximum drying loss during the sample dry-curing is accompanied by a decrease of its geometric dimensions (diameter and length, Table 1). The sample shrinkage during the first 24 h is about 4%. It should be noted that shrinkage of the alumina monoliths with the temperature growth from 100 to 900 °C is $\sim 6.5\%$ and sharply increases up to 17% after calcination at 1200 °C.

The pore structure of air-dry samples (100 °C) is biporous according to the mercury porosimetry data (Fig. 3). It is composed of small pores with the radii ~ 45 to 50 Å and

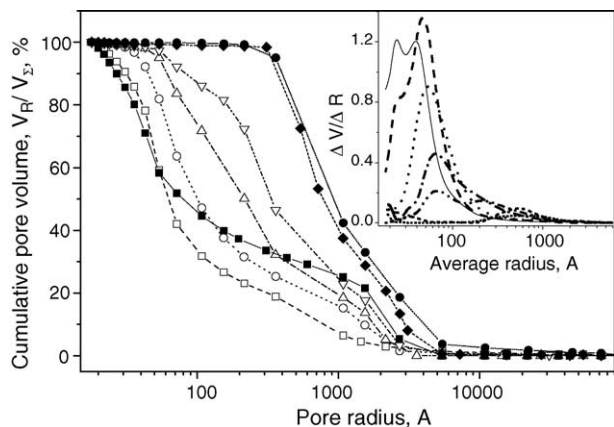


Fig. 3. Cumulative pore volume as V_R/V_Σ in % (a) and derivative pore volume (b) curves for alumina monoliths calcined at 100 (■, $V_\Sigma = 0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$); 600 (□, $V_\Sigma = 0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$); 900 (○, $V_\Sigma = 0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$); 1000 (△, $V_\Sigma = 0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$); 1100 (▽, $V_\Sigma = 0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$); 1200 (◆, $V_\Sigma = 0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$); and 1300 °C (●, $V_\Sigma = 0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$).

large pores with the radii 200–1500 Å. For alumina samples, an increase of the calcination temperature is accompanied by changes of textural characteristics. Calcination at 600 °C leads to the increase of the fraction of small pores (from 50 to 60%) and growth of their average radius to 75–80 Å. Meanwhile, the fraction of pores with the 200–1500 Å radii slightly decreases. According to the mercury porosimetry data, further increase of the calcination temperature from 600 to 1300 °C leads to the pore volume decrease from 0.44 to 0.24 cm^3/g accompanied by an increase of the predominating pore radius from 75–80 to 700–1000 Å. At calcination temperatures above 900 °C, the sharpest decrease is observed for volume of pores with the radii

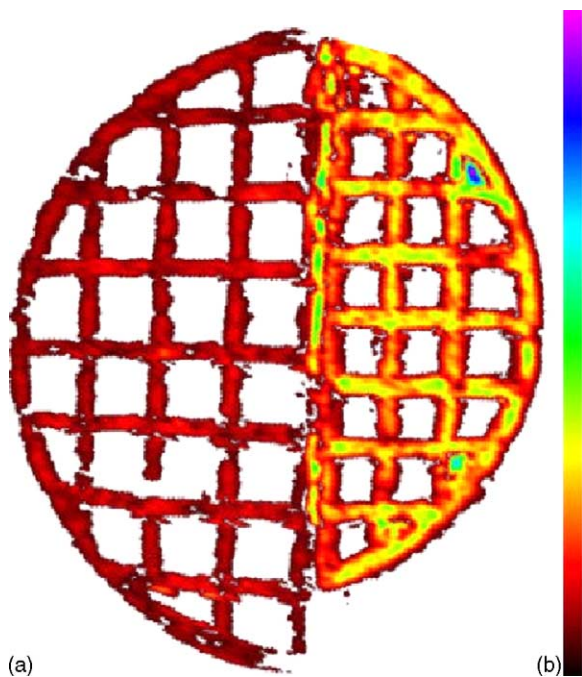


Fig. 4. ^1H NMR images of two alumina half monolith samples calcined at 600 °C (a) and 1200 °C (b) after their saturation with water.

smaller than 100–200 Å. Pores with the radii of 100–200 Å are absent in the samples calcined at 1200–1300 °C, whereas the fraction of pores with the radii smaller than 400 Å does not exceed 5–8%. Meanwhile, the volume fraction of pores with the radii of 500–5000 Å significantly increases (to ~90%).

^1H NMR imaging method made it possible to visualize the differences in the pore structure of alumina monoliths formed after calcination at different temperatures. Fig. 4 presents two-dimensional maps of water content in two adjacent halves of alumina monoliths calcined at temperatures 600 °C and 1200 °C, the pore space of which was initially filled with water. One can see that the ^1H NMR signal intensity in the monolith half calcined at 1200 °C is higher (yellow and orange colors) than in the monolith half calcined at 600 °C (vinous color) whereas the pore volume is almost two times lower. This phenomenon may be explained by different radii of predominating pores. The relaxation times of adsorbed liquid are known to be usually short in small pores (for example, in zeolite crystallites [9]). As a result, ^1H NMR signal corresponding to the water content in the zeolite channels may not be observed in the experiments. In the sample calcined at 1200 °C the major fraction of the pore space consists of large pores with the radii of 500–3000 Å where water practically does not experience the effect of the monolith walls (free water). Meanwhile, small pores with the radii ~45 to 80 Å predominate in the sample calcined at 600 °C. This results in a decrease of the relaxation times and ^1H NMR signal intensity.

The textural changes of alumina monoliths were regularly accompanied by changes of the other physico-chemical properties (Fig. 5). In the calcination temperature range 600–900 °C the specific surface area, pore volume, porosity and mechanical strength of the samples changed smoothly. A sharp decrease of the surface area and total pore volume, and significant increase of the mechanical strength were observed at higher calcination temperatures (1000–

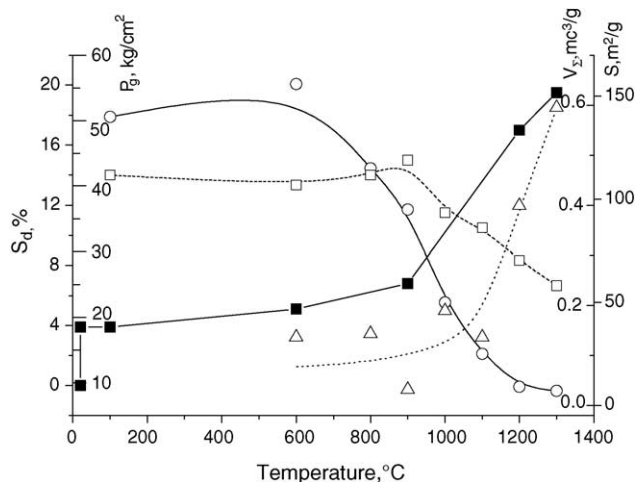


Fig. 5. Changes in the surface area, S , m^2/g (○); pore volume, V_Σ , cm^3/g (□); shrinkage, S_d , % (■); and mechanical strength, P_g , kg/cm^2 (△) of the alumina monolith depending on calcination temperature.

1300 °C). For instance, specific surface area of samples calcined at 600 and 1300 °C was 156 and 7 m²/g, respectively (Table 1). The sample porosity went down from 60 to 48%. Meanwhile, the mechanical strength grew from 17 to 52 kg/cm² (Table 1).

Changes of the geometrical parameters of the monoliths correlate with the changes of the pore volume (Fig. 5). This fact makes it possible to suggest that shrinkage of alumina monoliths is primarily caused by changes of their pore space. The pore structure formation of monoliths prepared by extrusion of a well-milled oxide material with a binder may be split into several stages. During preparation of the extrusion mass the binder is uniformly distributed between the solid oxide particles. In this case, aluminum hydroxide sol is distributed between the particles of γ -Al₂O₃ powder. Intensive mixing results in thixotropic peptization of the binder, and the mass acquires connectedness, plasticity and, consequently, formability.

The pore structure of the samples at dry-curing and drying stages is determined by two factors acting in opposite directions: the value of capillary forces compressing the structure and the degree of its resistibility to compression. The first factor depends on the paste humidity before forming, mechanical densification of the mass in the mixing device and surface tension of the intermicellar liquid [10]. The second factor is determined by the particle size and strength of primary crystallites inside a particle [10]. During drying, hydroxyl groups of aluminum hydroxide sol and solid γ -Al₂O₃ particles condense to form colloid bridges, which accounts for the formation of strong bonds and results in the structure contraction. This contraction leads to a decrease of the capillary radii and, consequently, an increase of the water connectedness in them, which is observed by ¹H NMR imaging as a decrease of relaxation times T_1 and T_2 in the samples during dry-curing.

The pore structure of the samples during thermal treatment at different temperatures (600–1300 °C) is determined by sintering of the pores and phase transformations. The following conclusions were made on the basis of pore size distributions measured by mercury porosimetry and data on the particle sizes observed by SEM. Changes of the pore structure and specific surface area in the temperature range of 600–900 °C are mostly caused by sintering of small pores and consolidation of alumina particles, that was earlier observed for granulated alumina [10–12]. The sintering of small pores results in a slight decrease of the total pore volume and has practically no effect on the geometrical sizes of the samples. On the contrary, a sharp decrease of the total pore volume observed after calcination at 1000–1300 °C leads to a significant decrease of the geometrical dimensions of the samples. Changes of the pore structure in the temperature range of 1000–1300 °C are caused by reconstruction of alumina structure, which ends at 1200 °C with the formation of α -Al₂O₃. According to the XRD data (Table 1), alumina samples calcined at 600 °C contained \sim 90% γ -Al₂O₃ and

\sim 10% α -Al₂O₃ introduced into the extrusion mass. The appearance of additional α -Al₂O₃ was observed at 900 °C (\sim 30% α -Al₂O₃ and \sim 70% θ -Al₂O₃), and its concentration increased to 100% after calcination at 1200 °C.

So, changes of the geometric dimensions of alumina monoliths may be tentatively split into three temperature regions. In the temperature range of 20–100 °C, i.e. during dry-curing and drying of the samples, the sample shrinkage takes place due to removal of the capillary water from the alumina pore space. During calcination of the sample at 600–900 °C changes of the geometrical parameters of the monoliths are related to changes of their textural properties, namely, pore volume and radius. The shrinkage observed after calcination of the samples at temperatures above 900 °C is caused by the reconstruction of the γ -Al₂O₃ structure, which ends at 1200 °C with the formation of α -Al₂O₃.

The formation of the pore structure of monoliths prepared by extrusion is also affected by the nature of the binder and changes of its texture at different technological stages. The use of Ca-montmorillonite instead of aluminum hydroxide sol as a binder results in a more significant change of the geometrical dimensions of alumina monoliths at the dry-curing stage. For extrusion masses of the same composition, the monolith shrinkage along the diameter at the dry-curing stage was 4 and 9% for samples prepared using aluminum hydroxide sol and Ca-montmorillonite, respectively (Tables 1 and 2). Montmorillonite has a layered structure, and its swelling in water is due to introduction of water molecules into the layers of the silica framework and corresponding increase of the interlayer spacing. The water removal during dry-curing leads to a decrease of the interlayer spacing, appearance of three-dimensional strains in the material, and, correspondingly, strong contraction of the product pore space. After calcination in the temperature range of 600–1200 °C changes of the pore volume, and, consequently, geometrical size of alumina monoliths prepared using aluminum hydroxide sol and montmorillonite were close to each other (Tables 1 and 2), being caused by similar processes.

3.2. Titania honeycomb monoliths

An investigation of the texture formation of honeycomb monoliths on the basis of titania by ¹H NMR imaging is restricted because the presence of paramagnetic Fe³⁺ (\sim 0.4 wt.%) ions leads to a decrease of the water spin relaxation time T_1 and T_2 . The latter causes poor resolution of ¹H NMR imaging. For titania monoliths calcined at temperature range of 100–1200 °C it was possible to distinguish three temperature zones of physicochemical properties changing, that was discussed above for alumina monoliths.

In the temperature range of 100–700 °C the phase composition and pore volume (\sim 0.41 to 0.44 cm³/g) of the titania monoliths do not change. As a result, this range of

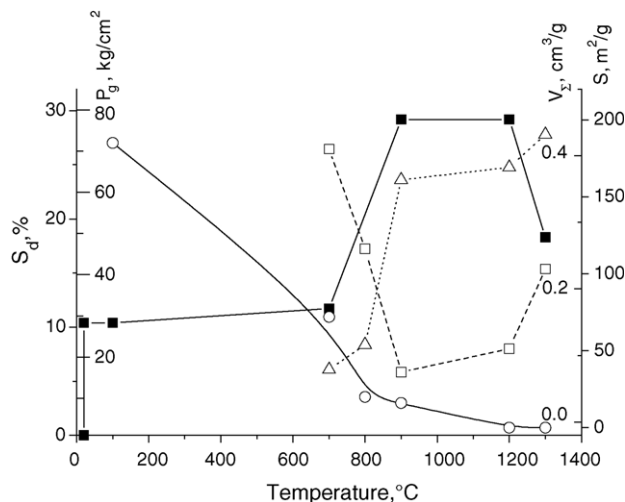


Fig. 6. Changes in the surface area, S , m^2/g (○); pore volume, V_{Σ} , cm^3/g (□); shrinkage, S_d , % (■); and mechanical strength, P_g , kg/cm^2 (△) of the titania monolith depending on calcination temperature.

calcination temperature has a minor effect on the geometrical dimensions of the samples (Fig. 6). The decrease of the specific surface area from 185 to 72 m^2/g (Fig. 6) observed after the temperature increase from 100 to 700 °C is due to sintering of small pores and growth of anatase particles. According to the XRD data, their average size grows from 70 to 300 Å (Table 3).

At 900 °C a sharp decrease of the total pore volume (from 0.41 to 0.08 cm^3/g) and surface area (from 72 to 16 m^2/g), as well as significant growth of the monolith strength (from 17 to 63 kg/cm^2) are observed (Fig. 6). The change of the sample texture is primarily caused by continuous sintering of small pores, which is indicated by an increase of the predominating pore radius from 160 to 400 Å and anatase particle size to 400–500 Å (Table 3). The change of the pore structure is also connected with beginning of the anatase phase transformation to rutile that ends at temperatures about 1050 °C (Table 3). A significant decrease of the pore volume leads to a sharp decrease of the sample geometrical dimensions down to 28–30% (Fig. 6).

At the temperature range of 1000–1200 °C the textural characteristics, geometrical dimensions and phase composition (rutile) of titania monoliths remain constant (Fig. 6).

A calcination temperature increase from 1200 to 1300 °C leads to an increase of the total pore volume (to 0.23 cm^3/g), predominating pore radii (to 2.7 μm) and, surprisingly, also increases geometrical dimension of titania samples and their mechanical strength (Fig. 6). Taking into account that the anatase to rutile phase transformation ends at 1050–1100 °C resulting in the formation of large rutile particles (~ 1000 Å) characterized by low surface area (~ 5 m^2/g), the textural changes of titania monolith are likely to be caused by decomposition of the Ca-montmorillonite binder. The montmorillonite melting temperature is about 1100 °C [13], and Ca or Mg

silicates are the main products of its decomposition during high-temperature calcination. Apparently, the pore volume increase and the surface area decrease are caused by montmorillonite foaming during its decomposition with formation of a rigid glazed skeleton. The above supposition is in a good agreement with the XRD (Table 3) and SEM data.

3.3. Aluminosilicate honeycomb monoliths

The ¹H NMR technique is unacceptable for study of aluminosilicate monolith because the high concentrations of paramagnetic Fe^{3+} (~ 1.6 wt.%) ions lead to a strong diminution of the water spin relaxation time T_1 and T_2 . In this case, we investigated the main physicochemical properties observed for aluminosilicate monoliths and on the basis of comparison with data for titania, we concluded that the texture formation regularities for these two substrates are similar. The calcination temperature increase of aluminosilicate monoliths from 700 to 900 °C is accompanied by a surface area decrease (from 37 to 0.4 m^2/g , Fig. 7) and a mechanical strength growth (from 22 to 39 kg/cm^2 , Fig. 7). The pore volume of aluminosilicate monoliths does not practically change when the calcination temperature is increased from 700 to 1100 °C (Fig. 7), whereas the predominating pore radii grow from 300 to 1.5 μm (Table 4). A significant change in the geometrical dimensions of aluminosilicate monoliths about 8.5% along the sample diameter and length is observed at the dry-curing stage (Fig. 7). Practically no changes in the sizes of the studied monoliths (from 8.5 to $\sim 10\%$) are observed after the following increase of the calcination temperature to 900–1100 °C (Fig. 7). Changes in the sample porosity are also insignificant (from 22 to 26%, Table 4).

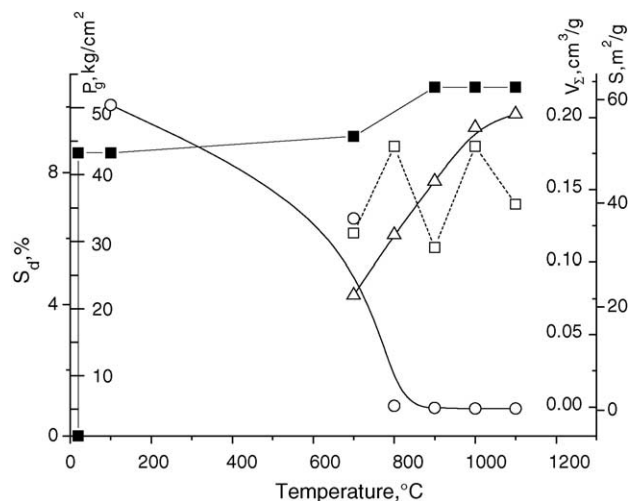


Fig. 7. Changes in the surface area, S , m^2/g (○); pore volume, V_{Σ} , cm^3/g (□); shrinkage, S_d , % (■); and mechanical strength, P_g , kg/cm^2 (△) of the aluminosilicate monolith depending on calcination temperature.

4. Conclusions

The main regularities of formation of honeycomb monoliths (alumina, titania and aluminosilicates) texture have been revealed using ^1H NMR imaging, SEM, XRD, adsorption technique, and others. The texture changes may be tentatively subdivided into several temperature regions.

At the temperature range of 20–100 °C, i.e. during dry-curing and drying of the samples, changes of the texture of the samples are related to removal of capillary water from the pore space of the material. Then the interaction of the hydroxyl groups of the binder (aluminum hydroxide sol or montmorillonite) with solid particles of the oxide material ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, anatase, clay, etc.) leads to the strong bonds formation, which results in contraction of the structure. The contraction degree depends on the nature of the binder and is high for montmorillonite.

At the low-temperature calcination region (100–700 °C) changes in the texture of honeycomb monoliths take place due to sintering of small pores and consolidation of the oxide material particles, whereas no phase transformations are observed. The total pore volume does not practically change at this temperature range. Consequently, the geometrical dimensions of the sample are not changed. The upper limit of this temperature range is different for alumina, titania and aluminosilicate monoliths and corresponds to the phase transformation temperature.

At the high-temperature calcination region (above 900 °C) textural changes are related to phase transformations of the oxide component and the binder. Significant changes in volume and radius of pores accompanied by

substantial changes of dimensions are observed in this temperature region.

Acknowledgements

This work was supported by INCO—COPERNICUS contract no ICA2-CT-1999-10028, INTAS-00413, NWO-RFBR 047.015.012.

References

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic air pollution control, in: Commercial Technology, VNR, New York, 1995, p. 206.
- [2] A. Cybulski, J.A. Moulijn, Catal. Rev. -Sci. Eng. 36 (2) (1994) 179.
- [3] F. Kapteijn, J. Heiszwolf, T. Nijhuis, J. Monlijn, Cat. Tech. 3 (1) (1999) 24.
- [4] Z.R. Ismagilov, Abstract Book of Internet. Seminar “Monolith honeycomb supports and catalysts”, St. Petersburg, Russia, 1995, p. 9.
- [5] I. Lachman, J. Williams, Catal. Today 14 (1992) 317.
- [6] V.Yu. Prokofyev, A.P. Ilyin, Yu.G. Shirokov, E.N. Yurchenko, Zhurnal Prikladnoi Khimii 68 (1995) 781.
- [7] I.V. Koptuyug, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3090.
- [8] S. Davies, M.Z. Kalam, K.J. Packer, F.O. Zelaya, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3171.
- [9] P.J. Prado, B.J. Balcom, M. Jama, J. Magn. Reson. 137 (1999) 59.
- [10] V.A. Dzisko, A.P. Karnaukhov, D.V. Tarasova, Physicochemical Bases for Synthesis of Oxide Catalysts, Nauka, Novosibirsk, 1978, p. 278 (in Russian).
- [11] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, Catal. Today 47 (1999) 51.
- [12] D.I. Trimm, A. Stanislaus, Appl. Catal. 21 (1986) 215.
- [13] V.I. Perelman (Ed.), Chemist's Short Dictionary, Khimiya, Moscow, 1964, p. 280 (in Russian).

CHAPTER 5

**Catalytic methods for conversion of sulfur compounds: direct oxidation of hydrogen sulfide, raw oil hydrofining, catalytic synthesis of thiophene.
Creation of a industrial plant for direct oxidation of hydrogen sulfide**

RKCL2042

STUDIES OF SUPPORTED OXIDE CATALYSTS IN THE DIRECT
SELECTIVE OXIDATION OF HYDROGEN SULFIDE

M.V. Batygina, N.M. Dobrynkin, O.A. Kirichenko,
S.R. Khairulin and Z.R. Ismagilov

Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, Russia

Received February 20, 1992

Accepted April 2, 1992

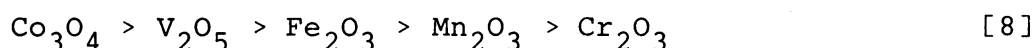
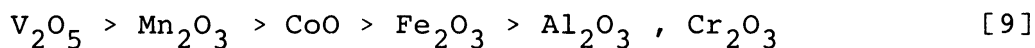
Catalytic activity of oxide catalysts (Fe, Mn, Co, Cr, V) supported on spherical $(\gamma, \alpha, \gamma+\chi)\text{Al}_2\text{O}_3$ has been studied in the reaction $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 1/n \text{S}_n + \text{H}_2\text{O}$. Experiments were carried out at 423-573 K in a flow vibrofluidized catalyst bed reactor with a stoichiometric mixture $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$.

Исследована каталитическая активность оксидных катализаторов (Fe, Mn, Co, Cr, V), нанесенных на сферические $(\gamma, \alpha, \gamma+\chi)$ оксиды алюминия в реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 1/n \text{S}_n + \text{H}_2\text{O}$. Эксперименты проводились при 423-573 К в проточной установке с виброожиженным слоем катализатора, со стехиометрической смесью $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$.

The reaction of direct selective oxidation of H_2S by oxygen in the presence of oxide catalysts has been studied insufficiently. This problem is, however, of great interest as to its application in the solution of several technological and ecological problems that arise in processing and neutralization of various H_2S -containing gases. Various oxide catalysts have been offered for industrial oxidation of the mixtures with a low concentration of H_2S (5 vol.%) [1-5].

Oxidation of gases with high concentrations of H_2S can be carried out in fluidized catalyst bed reactors [6]. Therefore, it is necessary to elaborate new highly stable catalysts for the direct oxidation of H_2S that would have sufficient activity and selectivity to realize industrial scale processes.

A highly stable spherical support $\gamma-Al_2O_3$ has been suggested [7] for processes with a fluidized catalyst bed. Catalytic activity of transition metal oxides has been studied previously [8,9] in selective oxidation of H_2S to sulfur. Among them the most active are V, Mn, Co and Fe oxides and the least active is Cr_2O_3 . Mn and Cr oxides are the most selective. But the activity sequences reported in Refs [8,9] differ considerably



The supporting of transition metal oxides on $\gamma-Al_2O_3$ can change the above activity sequences, which was observed for supported oxide catalysts in the complete oxidation of methane [10].

The aim of the present study was to examine oxide catalysts supported on highly stable substrates in the direct selective oxidation of H_2S to sulfur.

EXPERIMENTAL

Catalysts were prepared by saturating the water capacity of supports (Table 1) with water solution of Co, Fe and Mn nitrates, CrO_3 and VOC_2O_4 with subsequent drying (368-378 K, 1 h) and calcination (823 K, 4 h). Concentrations of supported oxides were ranging within 0.1-6.0 wt.%. Catalytic activity was determined in a flow vibro-fluidized catalyst bed reactor. Gas mixtures before and after the reactor were analyzed on a Tsvet-530 Chromatograph. The main experiments were carried out at $T = 428-573$ K with stoichiometric H_2S/O_2 mixtures ($C_{H_2S} = 15-20$ vol.%) and $\tau_{contact} = 0.5$ s.

Table 1
 Characteristics of supports applied

Support	S_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	P (MPa)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	226	0.46	49
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	11	0.16	83
$(\gamma+\chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	0.59	31

RESULTS AND DISCUSSION

Temperature dependences of H_2S conversion and selectivity towards the formation of sulfur for the system $\text{Fe-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ are illustrated in Fig. 1. As is seen, at $T = 523\text{--}573$ K the conversion rises and the selectivity decreases, whereas, the concentration of the catalyst active component increases. Selectivity of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported samples is independent of Fe concentration and amounts to 99% at the above temperatures, whereas H_2S conversion rises with increasing concentration of iron oxide. The high selectivity of supported iron oxides compared to pure oxide catalysts in H_2S oxidation at $473\text{--}548$ K is known [11] and, apparently, is due to changes (increase) in the bond energy of surface oxygen in supported systems. It decreases oxygen activity, which leads to the predominance of partial oxidation of H_2S and the decreased yield of SO_2 . A similar interpretation of selectivity variations in partial oxidation of hydrocarbons over oxide catalysts has been suggested previously [12].

Co-oxide catalysts

$\text{Co-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts have the highest catalytic activity and in this case the dependence of H_2S conversion on the concentration of catalyst active components is a curve with a maximum peak at 0.5 wt.% Co (Fig. 2). A similar type of catalytic activity curves for supported Co-oxide catalysts having a low (beneath 3 wt.%) concentration of Co, has been observed previously in oxidation of carbon monoxide over $\text{Co-O}/\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

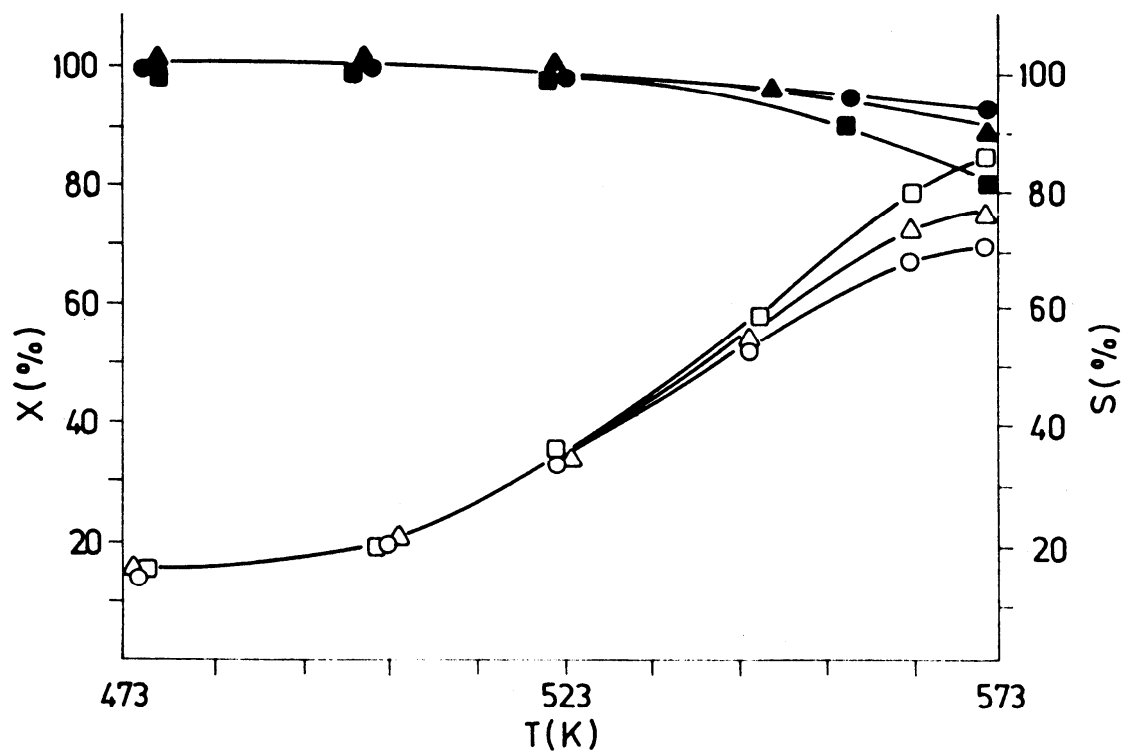


Fig. 1. Temperature dependence of H_2S conversion and selectivity towards sulfur for $Fe-O/\alpha-Al_2O_3$

X_{H_2S}		S	
—□—	1.3 wt.% Fe	—■—	
—△—	0.9 wt.% Fe	—▲—	
—○—	0.8 wt.% Fe	—●—	

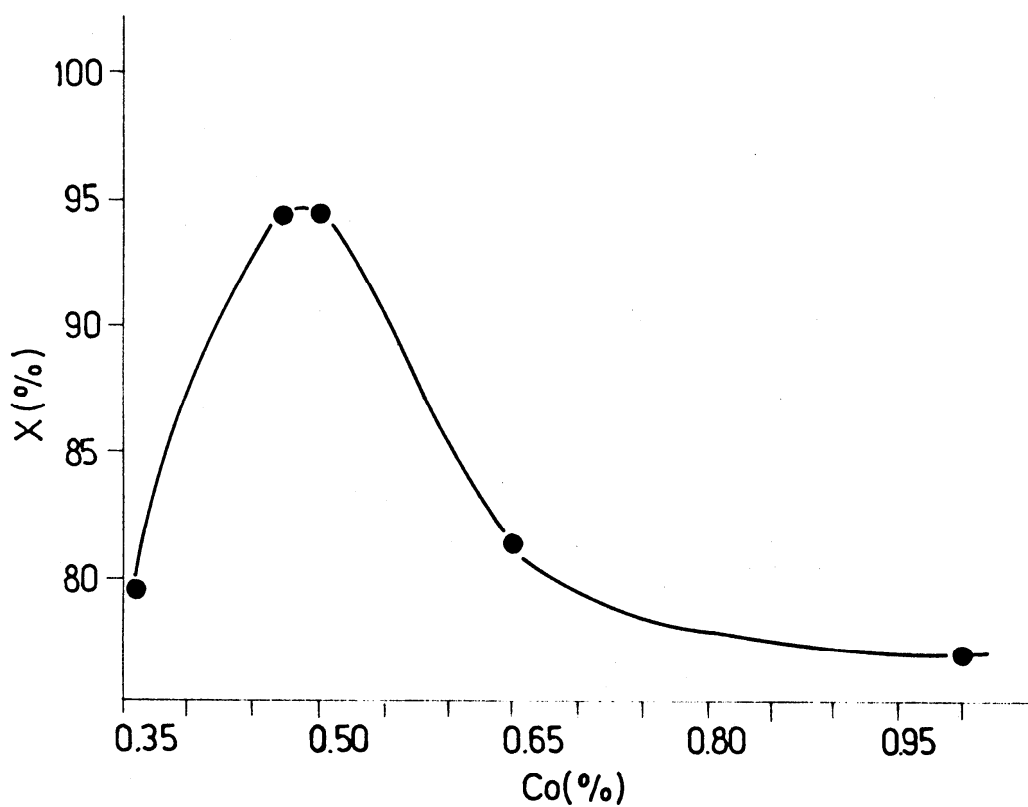


Fig. 2. H₂S conversion over Co-O/ γ -Al₂O₃ at T = 573 K as a function of cobalt concentration

The existence of the external dependence is, apparently, due to interaction of the active component with the support. Previously studies [15-18] of supported Co-oxide catalysts depending on the preparation procedure and calcination temperature have shown the existence of cobalt ions in the states $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$, $\text{Co}_{\text{Td}}^{3+}$, $\text{Co}_{\text{Oh}}^{3+}$ and also as Co_3O_4 and CoAl_2O_3 phases. Apparently, in the case of H_2S oxidation over Co-containing catalysts the reaction as involves several types of active centers, whose ratio depends on the active component concentration and calcination temperature.

When the system $\text{Co-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is substituted by $\text{Co-O}/(\gamma+\chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, the catalytic activity greatly decreases. For example, the maximum conversion of H_2S over $\text{Co-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is as high as 60%, whereas the selectivity equals 98-99% for $\text{Co-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and only 80% for $\text{Co-O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\text{Mn-O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ system is characterized by a high (99% and above) selectivity towards the direct oxidation of H_2S . The samples examined have, however, low activity and H_2S conversion remains practically unchanged with increasing Mn concentration and equals 40-60% at $T = 573\text{ K}$.

The specific feature of V-oxide catalysts is their high activity at relatively low temperatures. For example, the maximum degree of conversion for 3.5 wt.% $\text{V-O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is 92% at $T > 473\text{ K}$, whereas for the other metal oxide catalysts examined H_2S conversion at 473 K is as high as 20% and only at $T > 523\text{ K}$ does it achieve its maximum value.

Selectivity of V-containing catalysts is sufficiently high and equals 98-99% at $T = 573\text{ K}$.

H_2S conversion over Cr-containing catalysts is independent of the active component concentration and equals 80% at $T = 523\text{-}573\text{ K}$. Only when the chromium concentration becomes lower than 0.05 wt.% does H_2S conversion decrease and at $T = 573\text{ K}$ it is equal to only 50%. Selectivity of Cr-containing catalysts at the above temperatures equals 99-100%.

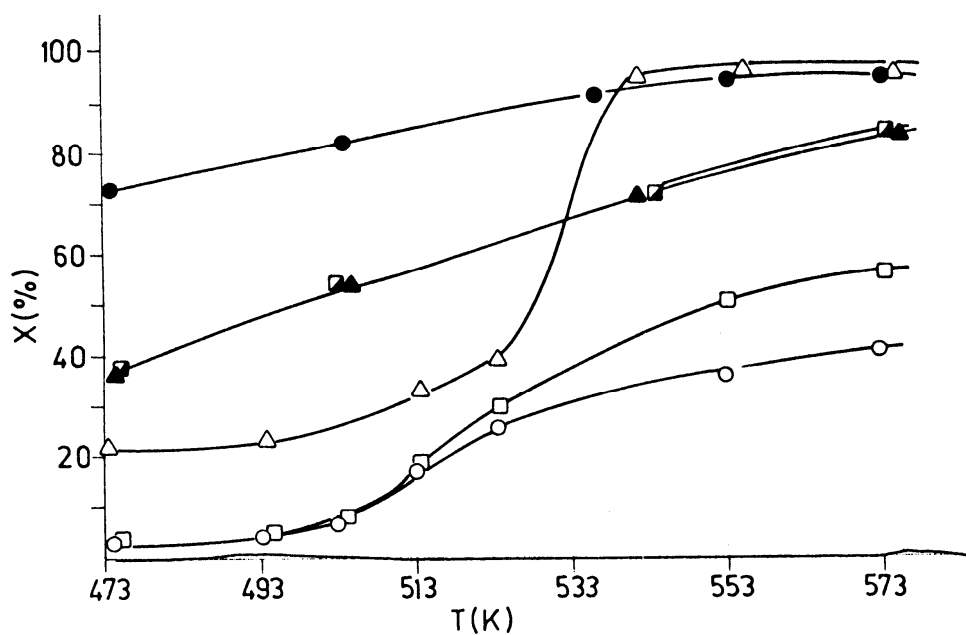
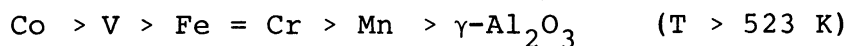


Fig. 3. Temperature dependence of H₂S conversion over M-O/γ-Al₂O₃ (where concentration of M corresponds to the maximum conversion for each type of catalysts):

- | | | | |
|-----|------|-----|------------------------------------|
| -△- | M=Co | -▲- | M=Cr |
| -●- | M=V | -□- | M=Mn |
| -■- | M=Fe | -○- | M=γ-Al ₂ O ₃ |

For comparison, temperature dependence of H₂S conversion over the most active catalysts (M-O/ γ -Al₂O₃) are given in Fig. 3.

The results indicate that the activity of γ -Al₂O₃ supported catalysts decreases in the following sequence:



REFERENCES

1. German Application 3,332,563
2. Soviet Patent 1,21114,583
3. US Patent 4,444,742
4. US Patent 4,576,925
5. GB Patent 2,164,867
6. T.G. Alkhazov, I.M. Mirzoev: Kinetics of H₂S Oxidation by Oxygen, Soviet-French Seminar on Catalysis, June 18-21, 1990, Novosibirsk.
7. Z.R. Ismagilov, M.N. Shepeleva, R.A. Shkrabina, V.B. Felonov: Appl. Catal., 69, 65 (1991).
8. T.G. Alkhazov, N.S. Amirgulyan: Proc. Soviet-Japanese Seminar on Catalysis, July 1983, Novosibirsk, p. 239.
9. V.I. Marshneva, V.R. Mokrinskii: Kinet. Katal., 29, 239 (1988).
10. R.W. Anderson, K.C. Stein, J.J. Feenan, L.J.E. Hater: Ind. Eng. Chem., 53, 809 (1961).
11. T.G. Alkhazov, N.S. Amirgulyan: Kinet. Katal., 23, 1130 (1982).
12. G.K. Boreskov: Heterogeneous Catalysis. Nauka, Moskva 1986.
13. N.M. Popova, D.V. Sokolskii: Problems of Kinetics and Catalysis, vol. 18, p. 133. Nauka, Moskva 1981.
14. D.V. Sokolskii, G.K. Alekseeva, G.N. Kotova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Kaz. SSR, Ser. Khim., 2, 46 (1974).

15. V.A. Nivarov, D.R. Agzamhodzhaeva, V.N. Vorobjev, M.F. Abidova, K.H. Radikov: Kinet. Katal., 26, 1446 (1985).
16. O.V. Krylov, L.Ya. Margolis: Kinet. Katal., 11, 432 (1970).
17. A.V. Ramaswamy: J. Catal., 42, 107 (1976).
18. E. Garbowski, M. Guenin, M.C. Marion, M. Primet: Appl. Catal., 64, 209 (1990).

Direct selective catalytic oxidation of H₂S

Most established methods of hydrogen sulphide removal simply isolate acid components, usually in combination with multi-staged processes. At Russia's Boreskov Institute of Catalysis a method of hydrogen sulphide direct catalytic oxidation has been developed which has no restrictions on H₂S concentration.

Z R Ismagilov M A Kerzhentsev S R Khairulin
Boreskov Institute of Catalysis

V N Karakutz F R Ismagilov
Novoil Refinery

Natural gas resources with a high content of hydrogen sulphide today play an important role in the world energy balance. Examples are the sour gas fields in Alberta, Canada; in Louisiana, USA, and the vast gas fields on the territory of the former Soviet Union, such as Astrakhan and Tengiz.

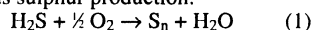
It is well known that enterprises treating these gases, as well as refineries, are the main sources of pollution of atmosphere, soil and water by sulphuric compounds. These are emitted during well-drilling, extraction, transportation and the processing of gas and oil. Yet hydrogen sulphide is an important raw material for elementary sulphur production.

Sulphur, in its turn, is a starting material for sulphuric acid synthesis. That is why the problem of developing environmentally friendly technologies in the utilisation of hydrogen sulphide-containing gases has been a challenge.

There are many methods of H₂S removal from different gaseous mixtures. Those most developed up to now are based on the use of different sorbents, such as DEA, MEA and artificial zeolites. Despite wide experience in this field, and fairly high efficiency, all these methods only isolate components (H₂S and CO₂), and have to be used in combination with installations for sulphur production, usually with conventional Claus plant.

The Claus process is the most widely recognised technology at present for sulphur production. It has many stages together with some environmental drawbacks, because sour gas flame combustion results in the formation of COS, CS₂

and nitrogen oxides. At present the efforts of many companies are directed to the improvement of different stages of the conventional Claus process: the use of oxygen as an oxidiser (Cope process), improved catalysts (CRS-31 Rhone-Poulenc catalyst) and installation at a Claus plant of tail-gas purification systems (whose costs account for 40 per cent of the total investment), such as Scott, Superclaus, and so on. Another group of methods is based on direct catalytic oxidation of hydrogen sulphide to elementary sulphur, which is an efficient way to solve the problem of purification of gaseous streams from H₂S with simultaneous sulphur production:



This process has the following advantages:

1. It is continuous.
2. It leads directly to sulphur formation.
3. The operating conditions are very "soft", providing the possibility to oxidise hydrogen sulphide in natural gases without noticeable conversion of the hydrocarbon part of these gases.

However, since reaction (1) is exothermal ($\Delta H = -221 \text{ kJ/mole}$) a number of technological problems arise making the application of this technology limited by H₂S concentration below 15 vol%.

There are a few methods based on direct oxidation of H₂S to sulphur – like Modop, Catasulf, and so on – and they are applied in special, limited problems, particularly for cleaning tail gases of Claus units.

The technology of hydrogen sulphide direct catalytic oxidation, which has no restrictions on H₂S concentration, was developed a few years ago at the

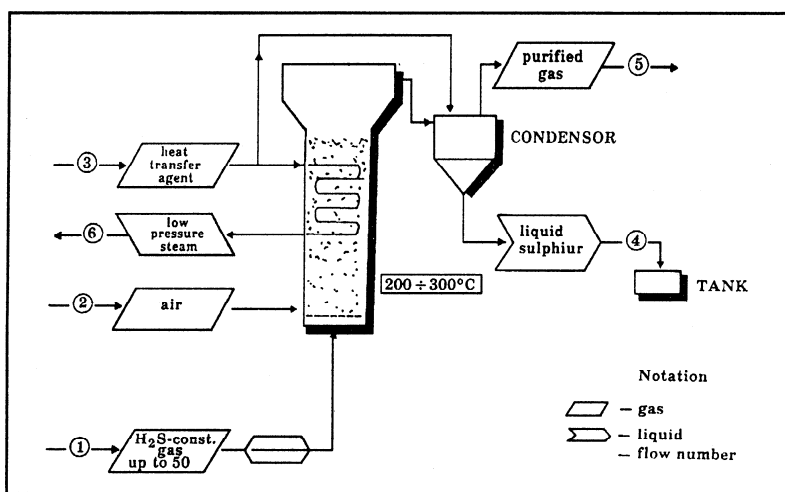


Figure 1. Flow diagram of the process for hydrogen sulphide oxidation to elemental sulphur in a reactor with a fluidised catalyst bed.

“Sulphur . . . is a starting material for sulphuric acid synthesis. That is why the problem of developing environmentally friendly technologies in the utilisation of hydrogen sulphide-containing gases has been a challenge.”

Boreskov Institute of Catalysis, in Novosibirsk, Russia. A flow diagram of the process is shown in Figure 1.

A raw hydrogen sulphide-containing gas is supplied to the reactor with a fluidised bed of catalyst; simultaneously, oxygen is fed into the catalyst bed by a separate flow. First, the catalyst bed is heated in order to initiate the catalytic reaction. The excessive heat of the exothermal reaction of H₂S oxidation is removed by a heat-exchanger immersed in the fluidised bed. The bed temperature is controlled by the regulation of the amount of heat removed from the bed with a heat-exchange agent.

The main advantages of the process of H₂S oxidation in a fluidised catalyst bed (as compared to the conventional Claus process) are:

1. No restrictions on H₂S concentration.
2. Reduction of the number of apparatuses by a factor of 2–4.
3. Reduction of the metal weight by a factor of 10–20.
4. Reduction of the total catalyst loading by a factor of 5–7.
5. Complete absence of toxic compounds COS, CS₂, NO_x and CO, resulting from flame combustion in the conventional Claus process.

The development of active, selective and strong catalysts resistant to severe mechanical stress in a fluidised bed is of prior importance in this technology. A series of metal oxide catalysts were studied on a laboratory setup with a fluidised catalyst bed at 150–300°C using a stoichiometric mixture of hydrogen sulphide (20vol%) and oxygen; the residence time was 0.5sec. Oxides of Mn, Co, Fe, Cr and V were used as the active components. Spherical catalysts were prepared

Characteristics of alumina supports

Phase composition	SBET, m ² /g	Pore volume cm ³ /g	Crushing strength, MPa
γ-Al ₂ O ₃	230	0.46	30
α-Al ₂ O ₃	10	0.16	83
(γ+χ)-Al ₂ O ₃	200	0.59	25
2%MgO/Al ₂ O ₃	210	0.35	45

Table 1.

via incipient wetness impregnation of alumina support (granule diameter 1–3mm) of various phase composition (α-, γ-, (γ+χ)-Al₂O₃) followed by drying (95–105°C for one hour) and calcination (550°C for four hours). Main characteristics of supports used for catalyst preparation are given in Table 1.

The temperature dependencies of H₂S conversion for the most active catalysts (a system MeO/γ-Al₂O₃) are shown in Figure 2.

On the basis of the data obtained, the catalytic activity of catalysts supported on γ-Al₂O₃ can be arranged in the following sequences:

At T > 250°C:

Co-O > V-O > Fe-O = Cr-O > Mn-O > γ-Al₂O₃.

At T < 250°C:

V-O > Fe-O = Cr-O > Co-O > Mn-O > γ-Al₂O₃.

New possibilities extending the range of the application of this technology are provided by monolithic honeycomb catalysts recently designed for this process, which possess several technological advantages over granulated catalysts (the most important being low pressure drop), especially for the gases with low excessive pressure (tail gases) and for

purposes when the pressure loss is unacceptable. Possible objects for honeycomb monoliths application are: tail-gases of Claus units, geothermal steam and oil-associated gases.

Catalytic systems chosen on the basis of laboratory study were tested at pilot plants at various gas fields (Astrakhan gas, 27vol% of H₂S; Orenburg gas, 5vol% of H₂S) at geothermal gas sources and at oil and gas processing plants. The main results of the pilot and semi-commercial tests are shown in Table 2.

The process of Claus unit tail gas purification using honeycomb catalysts was tested at semi-commercial plant in Novoil refinery, at Ufa, Russia. Conditions of the tests are as follows:

Gas supply to the plant, Nm³/h – up to 7000.

H₂S concentration, vol% – 0.2–3.0.

SO₂ concentration, vol% – 0.1–0.3.

Catalyst loading, t – 3.

The efficiency of H₂S removal was up to 95–98 per cent.

The experience of one year's testing of the plant has shown that the catalyst retains its structural and mechanical properties (mechanical strength changes

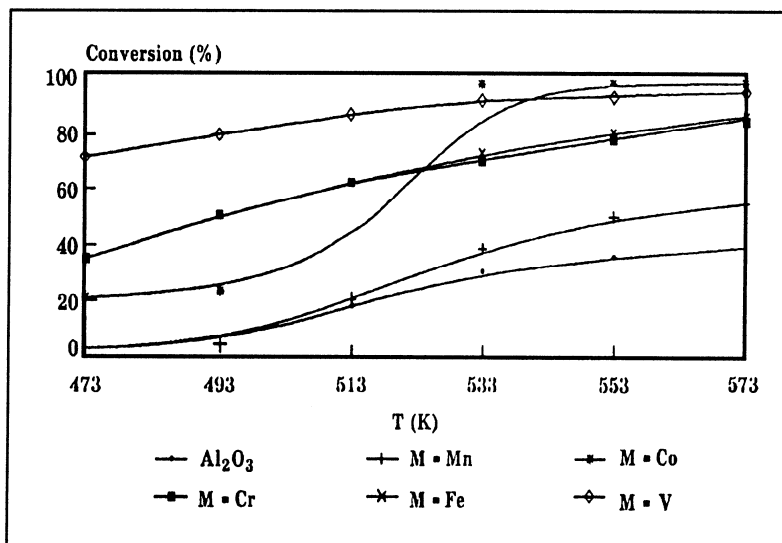


Figure 2. Conversion of hydrogen sulphide versus temperature over oxide catalysts.

“New possibilities extending the range of the application of this technology are provided by monolithic honeycomb catalysts recently designed for this process, which possess several technological advantages over granulated catalysts, the most important being low pressure drop. . .”

Chronology of the one-step H ₂ S removal project development				
Place	Operation conditions	Year	H ₂ S conversion, %	Remarks
Object	a) type of the plant b) gas supply			
Astrakhan sour gas field natural gas H ₂ S - 27% vol	Fluidised bed up to 50Nm ³ /h	1987 1988- 1991	98	
Tuapse Refinery fuel gas H ₂ S - 1.5% vol	Fluidised bed up to 50Nm ³ /h	1989	98	
Ufa Refinery tail gas of Claus process H ₂ S - 2% vol	Fixed bed up to 20Nm ³ /h	1989- 1990	98	
Ufa Refinery HDS gas H ₂ S - 70% vol	Fluidised bed up to 100Nm ³ /h	1990	98	
Kamchatka peninsula geothermal steam H ₂ S < 1% vol H ₂ S > 99%	Fixed bed up to 0.5t steam/h P up to 1.0 MPa	1989- 1990	99.9	2500h of continuous work
Astrakhan GPP (*) tail gases of Claus process H ₂ S - 2% vol	Fixed bed up to 20Nm ³ /h	1989- 1990	98	
Orenburg GPP gases of zeolites regeneration RSH - 5% vol	Fixed bed up to 20Nm ³ /h	1989- 1990	98	
Ufa Refinery tail gas of Claus process H ₂ S - 2% vol	Fixed bed industrial 7000Nm ³ /h	1993	Set into service	
Shkapovo GPP acid gas H ₂ S - 65% vol	Fluidised bed industrial up to 350Nm ³ /h	1993	Set into service	

Table 2.

from 48.0 to 46.2kg/cm²). The activity measured under standard conditions (300°C, V=7200h⁻¹) is decreased only by 8-11 per cent for samples taken from various parts of the reactor.

Based on the experience obtained, the following modifications of the plant were made: a protective layer was installed before the catalyst bed was installed, and a gas distributing unit was provided before the protective layer to make the gas flow uniform.

At present, the plant is in continuous industrial operation. We believe promising fields for the implementation of the developed technologies to be:

- In well-testing procedure, purification of the gas emitted on the initial blowing of the well

- H₂S removal from off-gases in gas processing plants and refineries
- Purification of oil-associated gases
- Purification of H₂S-containing natural gas.

Finally, we believe that in the near future this technology will become an efficient alternative to conventional Claus plants. □

Z R Ismagilov, M A Kerzhentsev and S R Khairulin work at the Borskov Institute of Catalysis at Novosibirsk, Russia.

V N Karakutz and F R Ismagilov are employed at the Novoil Refinery at Ufa, Russia.

ПРЯМОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕМЕНТНУЮ СЕРУ

С.Р. Хайруллин, З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев

Сера является важнейшим сырьевым продуктом химической промышленности. В настоящее время до 75% общего количества выпускаемой серной кислоты производится из элементарной серы, остальное – из пирита и другого сырья. Однако в связи с истощением запасов самородной серы в общем балансе данного продукта возрастает доля так называемой регенерированной серы, т.е. получаемой из сероводорода [1].

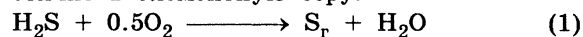
Источником сероводорода является H_2S , входящий в состав природного газа (Оренбургское и Астраханское газоконденсатные месторождения), или сероводород, образующийся при гидрообессеривании нефтяных фракций [2].

К базовым предприятиям по производству регенерированной серы в России относятся Оренбургский и Астраханский газоперерабатывающие заводы, проектные мощности которых составляют 1600 и 2450 тыс.т/год соответственно, а также нефтеперерабатывающие заводы. Несмотря на имеющиеся различия (сырье, содержание сероводорода в исходном газе и т.д.), практически все предприятия, производящие элементарную серу как в России, так и за рубежом, оснащены однотипными технологическими линиями и в основе их эксплуатации лежит процесс Клауса (рис. 1).

Как правило, установки для получения серы по способу Клауса включают:

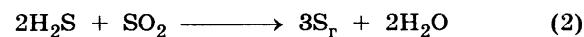
1) Факельную печь, где исходный сероводород при взаимодействии с кислородом

воздуха превращается в диоксид серы и частично в элементарную серу:



Процесс протекает при температуре выше $1000^\circ C$, соотношение сероводород:кислород – стехиометрическое. Побочными продуктами являются серооксид углерода, дисульфид углерода, монооксид углерода и оксиды азота.

2) Две или три последовательные каталитические ступени, где происходит взаимодействие с диоксидом серы, образующимся на первой ступени, при температуре $200-350^\circ C$:



3) Стадия доочистки хвостовых газов.

В настоящее время в мире применяется множество разнообразных методов, направленных на подавление образования вредных соединений хвостовых газов процесса Клауса. Однако в России используется лишь технология Sulfreen, разработанная фирмами SNEA (Франция) и Lurgi (Германия) [3].

Процессу Клауса и разработанным на его основе модификациям, в частности, процессу COPE с использованием чистого кислорода как окислителя, присущи характерные недостатки: высокие капитальные и эксплуатационные затраты, что отражается на стоимости конечного продукта – элементарной серы; неудовлетворительная экологическая безопасность, что связано с наличием в тех-

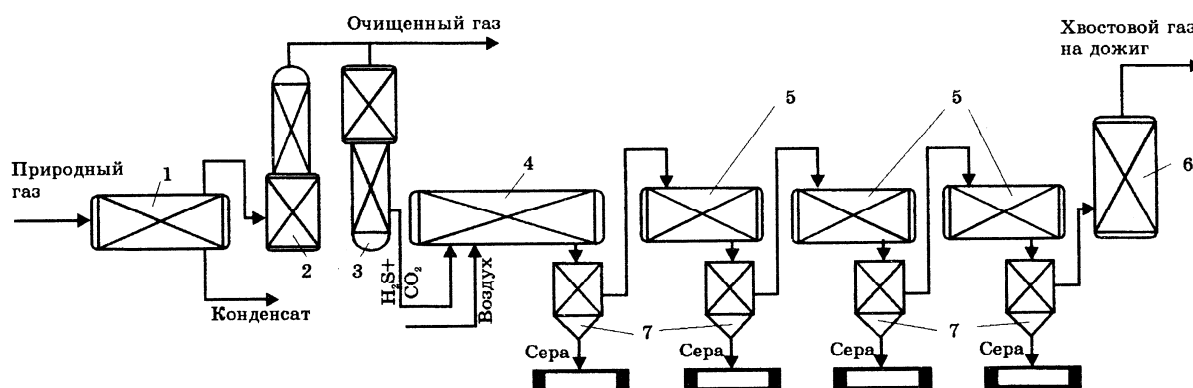


Рис. 1. Традиционная схема переработки сернистых газов с использованием процесса Клауса:

1 – сепаратор; 2 – абсорбер; 3 – десорбер; 4 – высокотемпературная печь; 5 – каталитические конвертеры; 6 – установка доочистки; 7 – конденсаторы серы.

нологической цепи высокотемпературной печи – источника образования токсичных побочных компонентов.

Лидирующие отечественные предприятия оснащены зарубежным оборудованием; в реакторы загружают импортные катализаторы, что делает их чрезвычайно зависимыми от поставок по импорту.

Проведенный технико-экономический анализ [4] показал, что перспективным для получения серы из сероводорода является процесс прямого гетерогенного окисления H_2S , когда реакция (1) проводится в слое специального катализатора, обеспечивающего конверсию сероводорода в элементную серу с высокой селективностью. Этот процесс характеризуется рядом преимуществ, основными из которых являются: исключение из технологической цепи высокотемпературной стадии и, как следствие, отсутствие токсичных компонентов в хвостовых газах; одностадийность и непрерывность процесса; возможность проведения процесса в мягких условиях ($t = 220\text{--}280^\circ\text{C}$) благодаря использованию высокоактивного катализатора.

До настоящего времени ни один из процессов, основанных на реакции прямого гетерогенного окисления сероводорода в неподвижном слое катализатора, таких, как Catasulf фирмы BASF, BSR/Selectox фирмы Unocal, Modor фирмы Mobil Oil и т.д., не рассматривался как альтернативный процессу Клауса, и прежде всего потому, что все они имеют строгие ограничения по концентрации сероводорода в исходном газе – не выше 5–10% (об.) – в зависимости от разновидности применяемого метода. Эти ограничения связаны с тем, что реакция (1) протекает со значительным выделением тепла (при превращении 1% сероводорода температура слоя катализатора повышается на $50\text{--}60^\circ$) [5].

Однако сырьевой газ установок Клауса содержит, как правило, от 20% (для "бедных" кислых газов) до 90% сероводорода (для газов гидроочистки). В этом случае слой катализатора разогревается до $800\text{--}1200^\circ\text{C}$, что неизбежно приводит к спеканию катализатора, падению селективности за счет протекания реакции в газовой фазе по цепному механизму, и основным продуктом будет являться диоксид серы [6].

В Институте катализа СО РАН на основе положительного опыта по разработке высокоэкзотермичных процессов, в частности, каталитического сжигания органических топлив в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора [7, 8], была предложена новая технология утилизации концентрированных

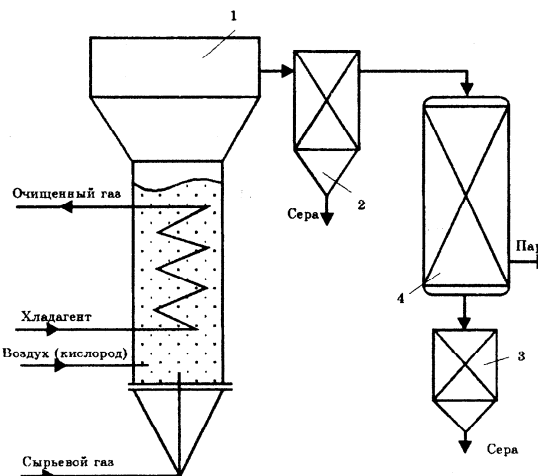


Рис. 2. Технологическая схема переработки сернистых газов с использованием процесса прямого окисления сероводорода (ИК СО РАН):

1 – реактор с кипящим слоем катализатора; 2 и 3 – конденсаторы серы; 4 – установка доочистки.

по сероводороду газов [9, 10].

Согласно этой технологии (рис. 2), сырьевой газ, поступающий после стадии аминовой очистки, либо природный газ непосредственно после стадии низкотемпературной сепарации конденсата поступает в реактор, заполненный сферическими гранулами катализатора. Одновременно в реактор отдельным потоком направляют воздух или кислород. Таким образом, смешение исходного газа и окислителя происходит непосредственно в псевдооживленном слое катализатора, что чрезвычайно важно с точки зрения пожаровзрывобезопасности процесса. Габариты реактора и размер гранул выбирают таким образом, чтобы организовать устойчивое состояние псевдооживления катализатора в условиях протекания процесса. Воздух или кислород подают в реактор в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение сероводород: кислород по реакции (1) в исходной газовой смеси. Избыточное тепло реакции частичного окисления сероводорода утилизируется с помощью теплообменных поверхностей, размещенных непосредственно в псевдооживленном слое катализатора. Благодаря этому устраняются ограничения по концентрации сероводорода в исходном газе.

Особенности процесса определяют ряд требований к катализатору, и основным из них является повышенная механическая прочность. Работы, проведенные в лаборатории КГТ Института катализа, позволили установить, что требуемая механическая прочность

гранул катализатора ($> 100 \text{ кг/см}^2$) [11, 12] достигается при использовании специальных упрочненных носителей на основе оксида алюминия. Такие носители разработаны, организовано их промышленное производство (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика носителей на основе оксида алюминия

Фазовый состав	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Прочность гранул (средняя), МПа
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230	0.46	30
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	0.16	83
$(\gamma+x)+\text{Al}_2\text{O}_3$	200	0.59	25
2% $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210	0.35	45

В качестве активных компонентов катализаторов в реакции прямого окисления сероводорода используются оксиды переходных металлов, например, оксиды ванадия, кобальта, хрома и т.д. [13]. Таким образом, процесс приготовления катализаторов включает две основные стадии: 1) пропитка упрочненных носителей солями активных компонентов; 2) прокалка их в токе воздуха при температуре $500\text{--}800^\circ\text{C}$.

Приготовленные катализаторы были испытаны на лабораторной установке в следующих условиях:

Концентрация H_2S , % (об.)	20–100
Соотношение $\text{O}_2:\text{H}_2\text{S}$	0.5
Объемная скорость, ч^{-1}	3600–12000
Температура, $^\circ\text{C}$	150–300

По результатам лабораторных испытаний были выбраны оптимальные каталитические системы, обладающие высокой активностью, селективностью в целевой реакции при очистке концентрированных по H_2S газов и механической прочностью.

Существует также проблема очистки низкоконтрированных по H_2S хвостовых и вентиляционных газов, обладающих низким избыточным давлением, и, кроме того, очистки энергоносителей, таких как нефтяные попутные газы и геотермальный пар, где потери давления крайне нежелательны.

Для решения этих задач было предложено проводить реакцию (1) в реакторе с блочным катализатором сотовой структуры. Такие катализаторы обладают рядом преимуществ, в частности, низким газодинамическим сопротивлением и высоким соотношением внешней поверхности к объему [14, 15].

Были созданы пилотные установки как с псевдооживленным, так и блочными катализаторами. Они прошли успешные испытания на различных предприятиях нефтегазоперерабатывающего и энергетического комплекса России.

Характеристика основных объектов и результаты испытаний приведены в табл. 2. Таблица 2. Результаты испытаний пилотных установок на различных предприятиях

Место испытаний, объект	Условия испытаний (тип установки, расход газа, рабочее давление)	Год проведения испытаний	Степень конверсии, H_2S в серу, %
Астрахань (ГКМ), природный газ	Кипящий слой, до $50 \text{ нм}^3/\text{ч}$, атмосферное	1987 1988 1991	98.0 98.0 98.0
Туапсинский НПЗ, топливный газ	Кипящий слой до $50 \text{ нм}^3/\text{ч}$, атмосферное	1989	98.0
Ново-Уфимский НПЗ, хвостовые газы процесса Клауса	Неподвижный слой, до $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$, атмосферное	1989– 1990	98.0
Уфимский НПЗ, газы гидроочистки $\text{C}(\text{H}_2\text{S})$ –до 70%	Кипящий слой, до $50 \text{ нм}^3/\text{ч}$, атмосферное	1990	98.0
Камчатка,* геопар	Неподвижный слой, до 0.5 т пара/ч, до 1.0 МПа	1989– 1990	99.9
Астрахань ГПЗ, хвостовые газы процесса Клауса	Неподвижный слой, до $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$, атмосферное	1991	98.0
Оренбург ГПЗ, газы регенерации цеолитов $\text{C}(\text{RSH})$ –5%, $\text{C}(\text{H}_2\text{S})$ –1%	Неподвижный слой до 20 $\text{нм}^3/\text{ч}$, до 5.0 МПа	1990– 1991	по RSH: 99.0 по H_2S 85.0

* Непрерывная эксплуатация в течение 2500 часов.

Опыт, накопленный при разработке технологий прямого окисления сероводорода в элементарную серу, позволил создать опытно-промышленные установки. Схема одной из них с загрузкой блочного катализатора 2 м^3 , построенной на Ново-Уфимском НПЗ, представлена на рис. 3.

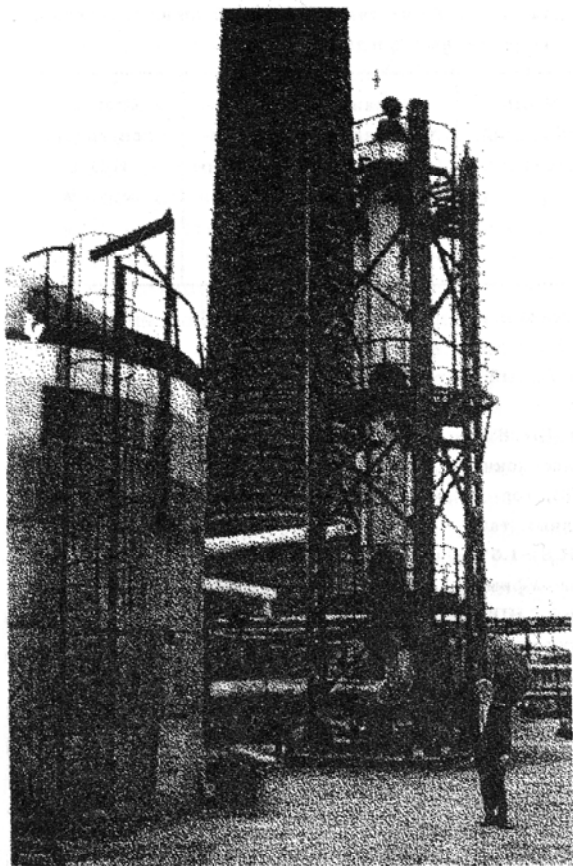


Рис. 3. Опытно-промышленная установка очистки отходящих газов процесса Клауса производительностью до $7000 \text{ м}^3/\text{ч}$ (Ново-Уфимский НПЗ).

Библиографический список

1. Wenzel J.M., Werner //J. Can. Petroleum Technology. 1989. V. 28. № 6. С. 83.]
2. Авдеева А.А. Получение серы из газов. М.: Metallurgiya, 1977.
3. Coward R.S., Barron J.G. //Oil and Gas Journal. 1983. V. 81. № 35. P. 54.
4. Гриценко А.И., Галанин И.А., Зиновьев Л.М., Мурич В.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. М.: Недра, 1985.
5. Grekel Howard B. //Oil and Gas Journal. 1959. V. 57. № 30. С. 76.
6. Gamson B.W., Elkins R.H. //Chem. Eng. Progr. 1957. V. 49. № 4. С. 203.
7. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. //Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 1. С. 43.
8. Ismagilov Z.R., Kerzgentsev M.A. [Catal. Rev.-Sci.Eng. 1990. V. 32. С. 51.
9. Пат 4886649 США.
10. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Khairuln S.R. et. al. [Hydrocarbon Technology International Quartely. 1994/1995. Winter Issue. С. 59.
11. Шепелева М.Н., Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. //Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. Вып. 2. С. 455.
12. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Шепелева М.Н. и др. //Материалы 2-го Всесоюз. совещ. "Проблемы дезактивации катализаторов" (23-27 мая 1989 г. Уфа/ Под ред. Р.А. Буянова и Р.М. Масагутова. Новосибирск, 1989. С. 111.
13. Алхазов Т.Г., Амиргүлян Н.С. //Материалы 7-го Советско-Японского Семинара по катализу (2-7 июня 1983. г. Иркутск). С. 238.
14. Исмагилов З.Р. //Материалы Международного семинара "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры" (19 322 сентября 1995. г. Санкт-Петербург). /Под ред. З.Р. Исмагилова, Новосибирск, 1995. Ч. 1. С. 9.
15. Исмагилов Ф.Р., Баранник Г.Б., Исмагилов З.Р. и др. //Там же. Ч. 11. С. 206.

Институт Катализа СО РАН

УДК 542.973:546.654

Одностадийные каталитические методы очистки кислых газов от сероводорода

З. Р. ИСМАГИЛОВ, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ, С. Р. ХАЙРУЛИН, В. В. КУЗНЕЦОВ

Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 20.04.1999; после доработки 12.07.1999)

Аннотация

Рассмотрены одностадийные каталитические методы очистки кислых газов от сероводорода, физико-химические особенности реакции прямого гетерогенно-каталитического окисления сероводорода до элементарной серы и основные типы катализаторов, используемые в этой реакции. Приведены результаты экспериментального исследования окисления сероводорода на оксидных катализаторах. Показано, что катализатор $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется высокой активностью и селективностью в интервале температур 200–300 °С. Введение углеводородов в смесь сероводорода с воздухом не приводит к их деструкции в условиях процесса и к дезактивации катализатора. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием изучена адсорбция сероводорода на поверхности оксидных катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и предложен механизм реакции окисления сероводорода. Комплекс выполненных научно-исследовательских работ позволил разработать одностадийную технологию очистки газов с высоким (> 5 %) содержанием сероводорода, основанную на окислении сероводорода до элементарной серы в кипящем слое катализатора $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процесс прошел успешные испытания при очистке реальных сероводородсодержащих газов на пилотных установках на ПО "Астраханьгазпром" и Уфимском НПЗ, а также на опытно-промышленной установке на Шкаповском ГПЗ.

ВВЕДЕНИЕ

Среди наиболее токсичных веществ – загрязнителей экосферы сероводород занимает одно из "лидирующих" мест. Он попадает в атмосферу и воду в основном в результате техногенных процессов, таких как добыча и переработка сернистых нефтей, газификация углей, переработка биомассы. Наибольшее загрязнение среды происходит в результате разработки и освоения месторождений сернистых природных газов, которые играют заметную роль в топливно-энергетическом комплексе многих стран мира, в том числе Астраханского и Оренбургского газоконденсатных месторождений (Россия), Тенгизского нефтегазоконденсатного месторождения (Казахстан), месторождений Жиу-Жилян (Китай) и Бэрберри (Канада).

В то же время в связи с истощением запасов самородной серы сероводород – это единственный источник для получения элементар-

ной серы, годовая потребность в которой для мировой химической промышленности составляет несколько десятков миллионов тонн.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗВЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ СЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Некоторые данные, характеризующие наиболее мощные из разведанных месторождений природного газа с высоким содержанием сероводорода, приведены ниже [1, 2]:

Месторождение	Объемная доля, %
Лак (Франция)	16,0
Варнхорн (ФРГ)	22,4
Хармэттан (Канада)	53,5
Бэрберри (Канада)	90
Пэнтер Ривер (Канада)	70–80
Смэкуокер (США, Миссисипи)	25–45
Оренбург (Россия)	2–5
Астрахань (Россия)	25–30
Тенгиз (Казахстан)	35–40
Жиу-Жилян (Китай)	60–90

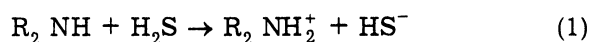
Если некоторые из этих источников известны достаточно давно (“старые” месторождения на западе Канады, во Франции, Германии, Оренбургское месторождение в России), то другие месторождения высокосернистых газов только осваиваются и лишь недавно вовлечены в переработку (Астрахань, Тенгиз). Отмечено, что разведанные запасы сернистого газа превышают запасы так называемого “чистого” газа (объемная доля сероводорода < 0.2 %). Так, при глубоком бурении осадочных пород в бассейне р. Миссисипи (США, штат Луизиана) обнаружены значительные залежи горючих газов с высоким содержанием сероводорода. В результате активных разведочных работ на шельфе Баренцева моря (месторождение Каверочкино) и на Сахалине вскрыты огромные запасы высокосернистого природного газа, содержание сероводорода в котором колеблется от 5 до 20 % по объему. В последние несколько лет интенсивно растет добыча сернистых природных газов на Ближнем Востоке (Саудовская Аравия, месторождения Берри, Шедгум и Утманьях). Вовлечение этих источников в переработку позволит увеличить производство регенерированной (газовой) серы только на этих месторождениях до 4000 т/сут.

В настоящее время на долю добываемого и перерабатываемого сернистого природного газа приходится ~ 100 млрд м³/год, что составляет 10–15 % от общемировой добычи

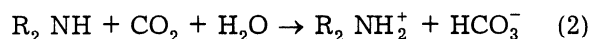
природных газов. При этом из сероводорода, выделяемого из этих газов, производится до 60 % всей добываемой в мире серы и наблюдается устойчивая тенденция к росту доли регенерированной серы в общемировом балансе производства элементарной серы [3].

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА

В настоящее время можно выделить три основные группы методов очистки газов от сероводорода: а) абсорбционные, б) адсорбционные, в) каталитические. “Мокрая” очистка газов от сероводорода чаще всего реализуется следующим образом: сероводород на первой стадии в абсорбере отмывают в растворе поглотительного агента, после чего последний, уже насыщенный, направляется на стадию термической регенерации (рис. 1). В качестве поглотителя используют растворы карбоната калия или аминов, прежде всего моно- и диэтанолamina. Сущность протекающих химических процессов можно выразить следующим уравнением реакции:



Одновременно идет связывание диоксида углерода – неперемного “спутника” сероводорода при очистке природных и нефтяных попутных газов – по реакции



Таким образом, происходит взаимодействие слабого основания и слабой кислоты (сероводород, диоксид углерода) с образованием водорастворимой соли. Описанные реакции (1) и (2) легко протекают в обратном направлении, и при этом (стадия регенерации) при нагревании получают исходные растворы этанолamines и смесь газообразных сероводорода и диоксида углерода.

В последнее время исследуются абсорбционные системы на основе органических сорбентов, в частности метанола. Например, во Французском институте нефти разработан процесс IFPEXOL, позволяющий комплексно перерабатывать сероводородсодержащие природные газы с одновременным фракционированием углеводородных и кислых компонентов [4].

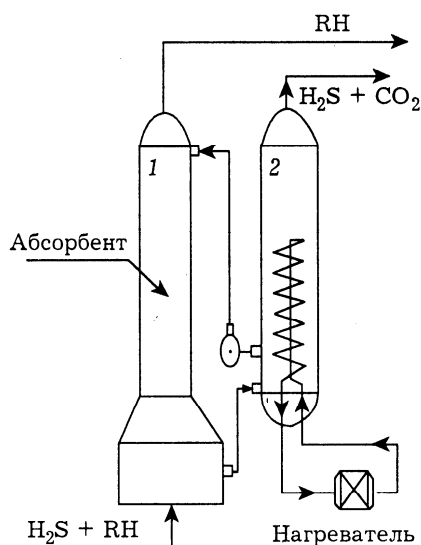
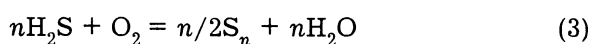


Рис. 1. Сорбционная схема очистки газа от сероводорода: 1 – абсорбер, 2 – десорбер.

Адсорбционная (сухая) очистка газов от сероводорода используется достаточно давно (установки очистки промышленных газов от сероводорода с помощью гидрата оксида железа применялись в Великобритании еще в середине прошлого столетия) [5–7]. Однако лишь сравнительно недавно (1980-е гг.) начаты поиски новых эффективных формул адсорбентов, которые, наряду с традиционными адсорбентами, такими как активированный уголь, применяются для очистки сернистых газов. Особенно перспективны поглотители на основе оксидов марганца и цинка (известны, например, многокомпонентные поглотители, включающие оксиды цинка, меди, никеля, кобальта, каолин и графит [8]), а также на основе искусственных цеолитов. Применение твердых адсорбентов имеет ряд несомненных достоинств: нет необходимости в громоздких аппаратах и в использовании коррозионно-опасных жидких реагентов; кроме того, многие из адсорбентов (искусственные цеолиты, активированный уголь), будучи высокоэффективными катализаторами прямого окисления в элементарную серу, могут применяться в процессе сероочистки по схеме адсорбция – окисление – получение элементарной серы.

Общий недостаток сорбционных методов заключается в том, что такие способы выделения сероводорода из исходного газового сырья представляют собой первичную ступень общей технологии сероочистки и их использование само по себе не приводит к получению полезной продукции.

Практически все способы получения серы из сероводорода сводятся к окислению сероводорода кислородом, что может быть представлено в виде брутто-уравнения химической реакции



где n – число атомов в молекуле серы, равное 2 ... 8.

В различных процессах эта реакция может осуществляться разными способами, могут протекать самые различные реакции, но суммарная брутто-реакция окислительной конверсии сероводорода в элементарную серу остается неизменной. Из известных процессов можно выделить три основные группы.

Наиболее известен процесс Клауса – фазельное сжигание сероводорода на первой ступени с последующим взаимодействием H_2S и диоксида серы в двух или трех последовательных каталитических конверторах. Этот процесс активно применяется во всем мире в течение последних пятидесяти лет, разработано большое количество его модификаций, в частности процесс $\text{COPE}^{\text{®}}$ с использованием чистого кислорода как окислителя. Однако для всех них характерны такие недостатки, как многостадийность, высокие капитальные и эксплуатационные затраты (что отражается на стоимости конечного продукта – элементарной серы), недостаточная экологическая безопасность (что связано с наличием в технологической цепи высокотемпературной печи – источника образования токсичных побочных компонентов).

В связи с этим наиболее перспективны процессы одностадийной переработки кислых газов в серу, к которым относятся следующие:

- жидкофазное окисление сероводорода;
- прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода.

Помимо процессов, описываемых суммарным уравнением (1), в последнее время разрабатываются технологии получения элементарной серы, основанные на различных способах осуществления реакции



Наиболее известны плазмохимический [9], термический [10], фотохимический [11] и электролитический [12] способы разложения сероводорода. Однако на сегодняшний день ни один из них не достиг промышленного уровня, т. е. реальное индустриальное применение находят процессы окислительной переработки сероводорода.

ПРОЦЕССЫ ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Одним из направлений переработки сероводорода в составе различных газов является его окисление до элементарной серы кислородом в растворах комплексных соединений металлов при широкой вариации кислотности среды. Процесс идет с заметной скоростью в широком интервале температур и дав-

лений и обеспечивает высокие степени очистки газов от сероводорода [13]. Особенно следует отметить процессы ARI – Lo-Cat-I® (фирма Wheelabrator Clean Air Systems, Inc.) и ARI – Lo-Cat-II® (фирма Shell Oil Co.), основанные на реакциях прямого окисления сероводорода в растворе хелатных комплексов Fe(III). В процессе SulFerox® концентрация соединений железа существенно выше, чем в процессах ARI – Lo-Cat-I®, ARI – Lo-Cat-II®, и этим фактом, по-видимому, объясняется более широкое внедрение последних в практику газопереработки. В литературе имеются сведения о создании единичных технологических комплексов для одновременной очистки газов с получением элементарной серы вместо использования схемы аминовой очистка – процесс Клауса [14]. Из отечественных технологий выделим разработанный Всероссийским институтом углеводородного сырья процесс ВНИИУС-6, в котором в качестве каталитического компонента также используются растворы солей трехвалентного железа [15]. В последние годы активно развиваются процессы, в которых регенерация растворов солей железа после стадии адсорбции сероводорода проводится с использованием бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. Отмечается, что в ряде случаев применение такого метода оправданно, особенно для очистки малодобитных потоков с невысоким содержанием сероводорода [16].

Несмотря на кажущиеся очевидными преимущества этих методов, имеются и существенные недостатки: высокая металлоемкость применяемых аппаратов, вспенивание при высоких скоростях подаваемого газа, проблема выделения образовавшейся серы на специальных фильтрах, “отравление реагентов” при переработке содержащих CO₂ газов вследствие его абсорбции, образование полиотионовых кислот – чрезвычайно агрессивных в плане коррозии основного технологического оборудования.

Как показывает анализ литературных источников, для всех перечисленных способов характерен такой существенный недостаток, как низкая экологическая надежность. Во многом свободны от этого недостатка методы, основанные на процессе прямого гетерогенно-

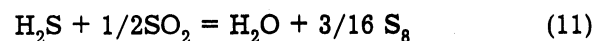
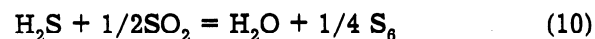
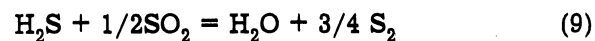
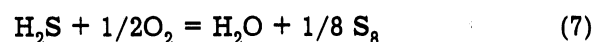
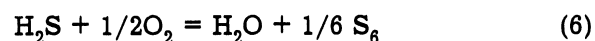
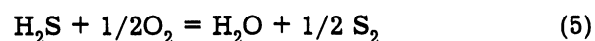
го окисления H₂S, когда реакция (3) проводится в слое специального твердого катализатора, обеспечивающего конверсию сероводорода в элементарную серу с высокой селективностью. Этот процесс обладает двумя существенными достоинствами:

- одностадийность и непрерывность;
- “мягкие” условия реализации ($T = 220\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$) за счет использования высокоактивных катализаторов, что позволяет окислять сероводород непосредственно в составе углеводородных газов.

ПРОЦЕССЫ ПРЯМОГО ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

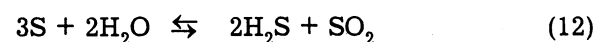
Физико-химические особенности

В процессе парциального окисления сероводорода возможны следующие реакции:



В табл. 1 приведены тепловые эффекты и константы равновесия реакций (5)–(11) при температурах 25 и 727 °С. Видно, что все реакции окисления сероводорода кислородом термодинамически необратимы.

Аллотропная форма серы S₂ устойчива в интервале температур 100–900 °С. Характерная температура осуществления реакции прямого окисления сероводорода обычно составляет 100–300 °С, сера в этом диапазоне присутствует в виде S₆ и S₈ и образуется согласно уравнениям реакций (6) и (7). Окисление сероводорода сопровождается протеканием так называемой обратной реакции Клауса:



Термодинамический анализ системы (H₂S – O₂) позволил оценить влияние этой реакции на целевой процесс, которое определяется как температурой процесса, так и термодинами-

ТАБЛИЦА 1
Тепловые эффекты и константы равновесия
реакций (5)–(11)

Номер реакции	–ΔH, ккал/моль, при		K _p при	
	25 °С	727 °С	25 °С	727 °С
(5)	37.6	64.1	6.31 · 10 ²¹	6.63 · 10 ⁸
(6)	48.7	152.03	2.69 · 10 ³³	4.27 · 10 ⁸
(7)	51.7	145.8	2.60 · 10 ⁴⁰	7.08 · 10 ⁸
(8)	123.8	1149.3	2.88 · 10 ⁸⁷	3.18 · 10 ²⁶
(9)	–11.1	10.8	2.23 · 10 ^{–4}	5.65 · 10 ^{–1}
(10)	22.4	42.6	6.46 · 10 ¹²	14.91 · 10 ^{–1}
(11)	–25.6	13.7	1.31 · 10 ¹⁰	1.26 · 10 ³

чески-стабильной формой образующейся серы. Так, при пониженных температурах, характерных для прямого окисления, образуются преимущественно цепочки серы из 6 и 8 атомов. При повышении температуры до 800 °С наблюдается обратная картина: окисление сероводорода протекает в основном с образованием серы в виде S₂.

В температурном диапазоне 25–727 °С константа равновесия реакции окисления сероводорода кислородом до элементарной серы в среднем на 10 порядков выше, чем при окислении диоксидом серы. Следовательно, вероятность образования элементарной серы по реакциям (5)–(7) выше, чем по реакциям (9)–(11).

Классические теоретические исследования термодинамических особенностей реакции прямого окисления сероводорода выполнены авторами [17], которые обобщили все процессы, протекающие в системе, в виде температурной зависимости (рис. 2). Как видно, реакция прямого окисления сероводорода может протекать с селективностью в отношении целевого продукта ~ 100 % в низкотемпературной области, а с повышением температуры более 200 °С селективность существенно снижается. Из схемы, кроме того, видно, что химическое равновесие определяется реакцией Клауса – единственной обратимой реакцией системы. При этом если на некотором катализаторе скорость реакции (5) существенно выше скоростей реакций (11) и (8), то при определенных значениях времени контакта выход серы превышает равновесный.

Если подобрать катализатор, обладающий высокой активностью в отношении реакции (5) и практически не влияющий на скорость реакции Клауса (11), то можно получить сверхравновесный выход серы (~100 %) [18]. Поэтому неоправданным и неэффективным представляется использование в этом процессе активных в реакции Клауса катализаторов на основе TiO₂ и Al₂O₃, что иногда происходит на практике (в особенности это касается титаноксидных катализаторов).

Увеличение давления в системе благоприятно влияет на выход элементарной серы и приводит к увеличению селективности даже при повышенных температурах.

Основные типы катализаторов

К катализаторам процесса прямого гетерогенного окисления сероводорода предъявляются специфические требования, связанные с особенностями реакции. При подборе катализаторов для селективного окисления сероводорода до элементарной серы следует учитывать термодинамику процесса, а также возможность гомогенного протекания процесса по цепному механизму при повышении температуры и конденсации серы – при снижении.

В литературе имеется большое число работ, посвященных прямому каталитическому окислению сероводорода, однако круг каталитических систем для этого процесса довольно ограничен. Это прежде всего активированный уголь и искусственные цеолиты [19, 20], а также традиционные для этого процесса при-

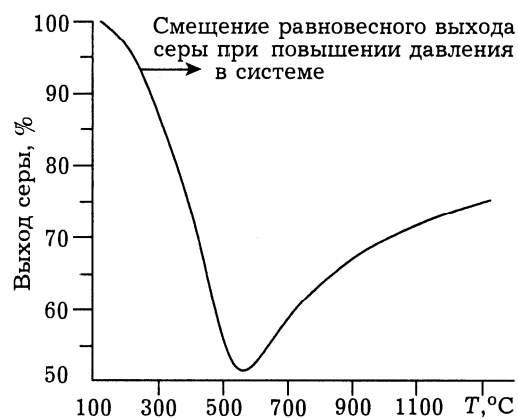


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода серы от температуры в реакции прямого окисления сероводорода при атмосферном давлении.

родные бокситы [21]. Однако в настоящее время наиболее перспективны, безусловно, индивидуальные оксиды, а также смеси оксидов переходных металлов, с их очевидными достоинствами, такими как высокая механическая прочность, термостабильность и относительная дешевизна, причем оксиды используются как в массивной форме, так и в нанесенном виде. Подтверждением этому служит тот факт, что все промышленные процессы получения элементарной серы из сероводорода с использованием реакции прямого окисления, такие как Catasulf[®] фирмы BASF, BSR/Selectox[®] фирмы Unocal, Modop[®] фирмы Mobil Oil и т. д., основаны на применении гетерогенных многокомпонентных оксидных катализаторов [22].

Активированный уголь. Высокая эффективность активированного угля при адсорбции сероводорода известна более ста лет. Работы же по исследованию каталитического окисления сероводорода в присутствии кислорода начаты сравнительно недавно. Так, в работе [23] показано, что в температурном интервале 65–100 °С катализатор на основе активированного угля в первые несколько часов эксплуатации эффективно окисляет сероводород до элементарной серы, которая осаждается на катализаторе. Со временем активность катализатора падает до постоянного уровня, что обусловлено существенным изменением текстуры катализатора при осаждении серы и блокированием активных центров. Образовавшаяся сера может быть удалена повышением температуры более 120 °С, т. е. в технологическом процессе должна быть предусмотрена стадия регенерации.

Авторы [24] изучали окисление сероводорода при низких концентрациях на активированном угле при температурах 24–200 °С. Они установили, что конверсия сероводорода снижается симбатно с увеличением количества осажденной на катализаторе серы. Особенно интенсивно активность образцов падает при температурах ниже 100 °С. После 3-часовой эксплуатации при температуре 118 °С конверсия сероводорода достигает стационарного значения. При этих же условиях количество серы достигает постоянного значения, т. е. сера удаляется по мере ее образова-

ния с током газа даже при температурах более низких, чем точка росы – 200 °С [24, 25].

В работе [26] описаны результаты исследования реакции окисления сероводорода в избытке кислорода на активированном угле в диапазоне температур 100–160 °С и при парциальном давлении сероводорода 0.4–3.8 мм рт. ст. Показано, что активность активированного угля зависит не только от температуры и концентрации реагентов, но и от способа предварительной активации катализатора. Установлено, что активность образца, обработанного в токе кислорода, значительно выше, чем для активированного в диоксиде углерода.

При окислении сероводорода в диапазоне температур 120–240 °С показано, что активность катализатора зависит не столько от площади поверхности, сколько от числа ненасыщенных центров на поверхности углерода, образующихся при удалении связанного кислорода с поверхности углерода (СО₂-комплекс) во время откачки и повышении температуры [27]. В результате реакции образуется сера, которая фиксируется на ненасыщенных центрах или осаждается на поверхности.

Таким образом, активность катализатора существенно зависит от температуры, количества осажденной серы и в значительной мере от влажности [27]. Поскольку в процессе эксплуатации катализатор достаточно быстро теряет активность, для ее восстановления требуется регенерация при повышенных температурах. Следует отметить, что необходимость в низкотемпературном режиме эксплуатации углеродсодержащих катализаторов обусловлена тем, что при температуре выше 200 °С в окислительной среде возможна деструкция материала катализатора с образованием моно- и диоксида углерода. Авторы работы [28] установили, что оседающая в порах катализатора сера сама по себе активна в реакции прямого окисления сероводорода. Анализируя данные, полученные с помощью ЭПР, исследователи предположили, что радикалы серы являются центрами хемосорбции кислорода. Изучая кинетику процесса, они доказали, что адсорбция сероводорода имеет диссоциативную природу.

Отметим, что в зависимости от природы процесса, протекающего на активированном

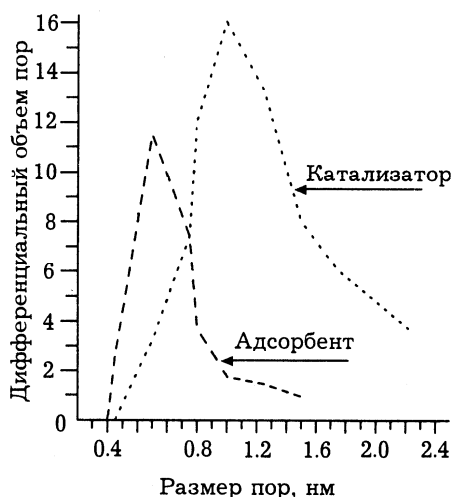


Рис. 3. Зависимость дифференциального объема пор от их размера для активированного угля.

угле во время очистки, меняются требования к его пористой структуре.

Для адсорбционного процесса требуются угли с узкими порами, поверхность которых должна обладать минимальной каталитической активностью. В процессах каталитического окисления сероводорода при низких температурах используется широкопористый уголь с возможно большим суммарным объемом пор и, естественно, высокой каталитической активностью (рис. 3). Крупные поры необходимы для накопления образующейся серы, масса которой может достигать 120 % от массы угля [29].

Цеолитные катализаторы. В качестве адсорбентов, обладающих каталитическими свойствами в реакции окисления сероводорода молекулярным кислородом, могут применяться цеолиты [30–32]. При небольших концентрациях сероводорода активность цеолитов NaX, NaY, NaA со временем падает, достигая по истечении определенного времени (времени стабилизации) постоянного значения. Время стабилизации тем меньше, чем ниже концентрация сероводорода в газе, и не зависит от температуры процесса. При температурах ниже 300 °С степень превращения H₂S не зависит от его исходной концентрации.

В работе [33], авторы которой наиболее подробно исследовали окисление сероводорода на различных типах цеолитов, рассмотрено протекание реакции прямого окисления сероводорода на катализаторе в виде натриевой формы фожазита. Показано, что при подаче

импульса кислорода на активированный цеолит NaX, на котором предварительно адсорбирован сероводород, образец становится интенсивно парамагнитным, а методом ЭПР зафиксирован бирадикал серы *S—(S)_n—S*. Приведенные в работе результаты по измерению каталитической активности показали, что натриевый фожазит – эффективная каталитическая система для прямого каталитического окисления сероводорода до элементарной, частично парамагнитной серы. В ходе реакции степень удаления сероводорода из исходного газового потока постепенно падает и достигает постоянного значения. Уровень стационарной активности тем выше, чем выше температура проведения процесса, причем эта тенденция сохраняется до температур ~150 °С, далее происходит интенсивное образование нежелательного побочного продукта – диоксида серы.

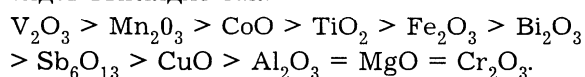
Оксиды переходных металлов. В процессах прямого окисления сероводорода данная группа катализаторов в силу указанных ранее причин применяется наиболее широко.

Есть сведения об использовании в качестве катализатора газофазного окисления сероводорода до элементарной серы оксида железа (III), нанесенного на оксид алюминия, или оксида алюминия с добавками оксида титана (массовая доля 5,0–15,0 %). Эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в интервале температур 160–230 °С, суммарная конверсия сероводорода в серу и диоксид серы составляет 80–100 % в зависимости от температурного интервала проведения реакций [34].

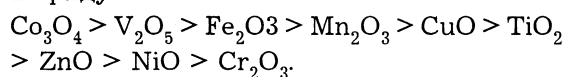
В практике газофазного окисления сероводорода кислородом воздуха до элементарной серы описан [35] случай применения в качестве катализатора оксида титана в виде смеси его рутильной (массовая доля 5–50 %) и анатазной (массовая доля 50–95 %) модификаций. В присутствии катализатора указанного состава при следующих условиях: объемная скорость газового потока 3000 ч⁻¹, температура 230–280 °С, объемная доля H₂S в исходной газовой смеси 3 %, стехиометрическое соотношение компонентов – удается обеспечить конверсию сероводорода ~98–100 %. Однако катализатор указанного состава обладает чрезвычайно низкой механиче-

ской прочностью. Введение упрочняющих добавок оксида магния (0,3–1,0 % по массе) и оксида алюминия незначительно повышает механическую прочность: скорость истирания уменьшается в 2 раза. Более значительное упрочнение (в 4–6 раз) достигается при нанесении активного компонента на фаянсовый алюмосиликатный носитель.

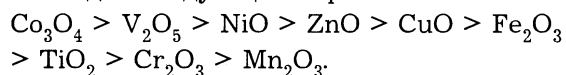
Наиболее полные кинетические данные, относящиеся к окислению сероводорода до элементарной серы на оксидах, приводятся в работе [36], авторы которой исследовали свыше двадцати индивидуальных оксидов при следующих стандартных для всех образцов условиях: $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, объемные доли реагентов: $\text{H}_2\text{S} = 0,5\%$, $\text{O}_2 = 0,25\%$. Было показано, что при протекании реакции в кинетической области ряд активности индивидуальных оксидов выглядит так:



Приведенный ряд активности существенно отличается от подобного ряда, приведенного авторами [37], которые изучали каталитические свойства оксидов металлов IV периода с целью выбора оптимального катализатора парциального окисления сероводорода. По их данным, каталитическая активность индивидуальных оксидов в реакции прямого селективного окисления сероводорода до элементарной серы при температуре $290\text{ }^\circ\text{C}$ убывает по ряду:



Одновременно приводятся данные, отражающие поведение указанных оксидов в реакции “глубокого” окисления сероводорода до диоксида серы, при этом ряд активности выглядит следующим образом:



К сожалению, судить о причинах расхождения результатов не представляется возможным, так как в работе [37] не приводятся абсолютные значения удельных скоростей и условия проведения экспериментов: соотношение реагентов, размер зерна катализатора и т. д.

Сопоставление каталитической активности и селективности с учетом стабильности оксидов позволило авторам [37] установить, что

оксид железа в качестве катализатора реакции окисления сероводорода до элементарной серы наиболее эффективен. Массивные железоксидные катализаторы обладают высокой активностью при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$, обеспечивая практически 100 %-ю конверсию сероводорода при достаточно высокой селективности [38]. Также было показано, что способ получения оксида железа не оказывает существенного влияния на конверсию сероводорода и селективность процесса. Исследовалось влияние добавок K, Cr, Ag, Ti, V, Mn и анионов Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} в исходный катализатор в количестве 1–5 % по массе на каталитические свойства. Установлено, что введение, в частности, ионов хрома приводит к снижению активности, а ионов ванадия и SO_4^{2-} – к уменьшению селективности. Особенностью изученных катализаторов является их способность окислять сероводород в присутствии углеводородов природного газа, не вовлекая последние в реакцию. Большим достоинством данного катализатора является его способность селективно окислять сероводород при сверхстехиометрических количествах кислорода.

Увеличения селективности железоксидного катализатора при повышенных температурах можно добиться путем нанесения активного компонента на алюмооксидный носитель. Наиболее активен при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ катализатор следующего состава: активный компонент (Fe_2O_3)/носитель (Al_2O_3) = 0,5 % [39]. В качестве катализатора парциального окисления сероводорода исследовалась смешанная каталитическая система, в состав которой входят оксиды железа (III) и титана (анатазная модификация). Предложено использовать эту систему в процессе двустадийного окисления сероводорода (при объемной доле сероводорода $> 5\%$). При проведении процесса в интервале температур $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ удается повысить степень удаления сероводорода в виде элементарной серы до 98–99 % [40].

Необходимо особо отметить работы по созданию катализатора для процесса прямого окисления сероводорода, выполненные в Нидерландах [41–44]. Общая цель этих работ – создание эффективного и высокоселективного катализатора процесса прямого окисления

сероводорода – достигается при использовании в качестве носителя оксида алюминия с низкой удельной поверхностью (α -модификация). Экспериментально установлено (рис. 4), что селективность железистого катализатора, нанесенного на α - Al_2O_3 , выше селективности катализатора, нанесенного на γ -модификацию, даже в условиях существенного избытка кислорода в реакционной смеси по сравнению со стехиометрией. Авторы объясняют наблюдаемые закономерности тем, что при использовании оксида алюминия (α -модификация) удается синтезировать катализатор, активный компонент которого равномерно покрывает поверхность носителя и препятствует диффузии реагентов к поверхности оксида алюминия. Последний, как было показано, активно ускоряет протекание обратной реакции Клауса – взаимодействие серы и паров воды с образованием сероводорода и диоксида серы. Катализатор специально разрабатывался для созданного процесса Superclaus®.

Теми же авторами [45] предприняты интересные попытки создания эффективных каталитических систем на основе различных композиционных систем, и в частности сплавов типа Hasteloy-X и Incomel с наполнителями, в качестве которых применялись промышленные катализаторы процесса Superclaus® (добавка не превышала 2 % по массе). Предложено одновременно использовать подобные материалы как в качестве катализаторов, так и для изготовления из них обечаек реакторов, т.е. совмещать конструкционные

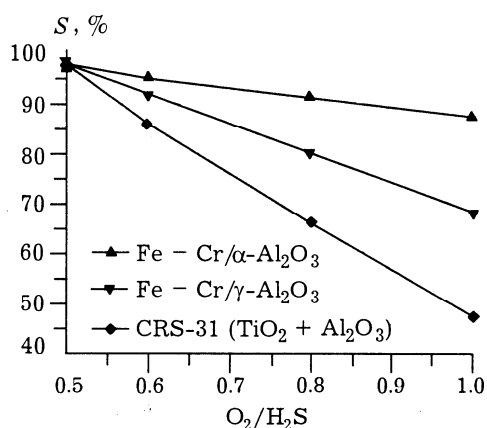


Рис. 4. Зависимость селективности S процесса прямого окисления сероводорода до серы от соотношения реагентов в исходной смеси (0.5 – стехиометрия).

и каталитические свойства. Показано, что подобные системы могут в будущем составить серьезную конкуренцию классическим реакторам с насыпным катализатором. Особенно подчеркивается возможность использования таких конструкций (совмещенный реактор-катализатор) для проведения процесса окисления сероводорода при повышенном содержании H_2S . Этому способствуют высокие теплотехнические характеристики разработанных материалов, однако указывается, что для эффективной работы этих систем содержание сероводорода не должно превышать 10 % по объему.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРОЦЕССЕ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Процесс Catasulf® (фирма BASF, ФРГ) [46, 47] основан на проведении реакции окисления кислого газа, содержащего 5–15 % H_2S (I), в трубчатом реакторе (рис. 5). Трубное пространство реактора 1 заполнено специальным высокоселективным катализатором (смесь оксидов алюминия, никеля и ванадия), а межтрубное пространство охлаждается высококипящим жидким кремнеорганическим теплоносителем (II), который, циркулируя, отдает снятое тепло в холодильник 2. Газы (III), выходящие из реактора 1, охлаждаются в конденсаторе серы 3 и подаются в адиабатический реактор 4, где происходит дальнейшее взаимодействие сероводорода с диоксидом серы. Образующаяся сера отделяется во втором последовательном конденсаторе 5. Извлечение серы на первой стадии составляет 94 %, после адиабатического реактора – до 97.5 %. Утверждается, что, увеличивая число стадий, можно довести степень извлечения серы до 99.99 %. На нефтеперерабатывающем заводе г. Людвигсхафен (ФРГ) эксплуатируется единственная на сегодняшний день промышленная установка Catasulf®.

Процесс Catasulf®, пожалуй, единственная действующая крупнотоннажная технология для получения серы из сероводорода, основанная на реакции прямого окисления сероводорода. Другие подобные промышленные процессы разработаны исключительно для очистки отходящих газов существующих

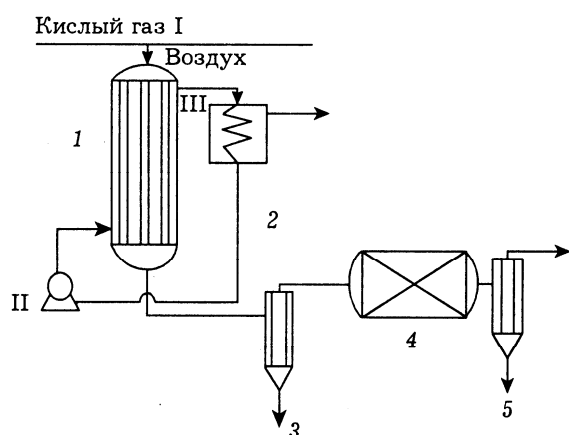


Рис. 5. Схема процесса Catasulf®. Обозначения см. в тексте.

установок получения серы. Одним из наиболее распространенных способов является BSR/Selectox® (фирмы Unocal и Ralph M. Parsons, США). В этом процессе отходящие газы установки Клауса восстанавливаются в каталитическом реакторе синтез-газом, который получают в специальном генераторе при паровой конверсии природного газа. Затем полученный газ охлаждается и смешивается с воздухом, после чего сероводород подвергается селективному окислению до серы при температуре 200–230 °С. Применение специального ванадийоксидного катализатора Selectox-67 позволяет достигать селективности окисления ~ 100 %. В процессе Beavon-Selectox степень извлечения серы достигает 98,5–99,5 % при стоимости установки 50–60 % от стоимости установки Клауса [48]. Первая такая установка была запущена в 1978 г. в ФРГ.

Несколько позже были разработаны и другие технологии, аналогичные процессу Beavon-Selectox®. Среди них наиболее известны Modop® (фирма Mobil Oil Corp.) [49, 50] и Superclaus® (фирма Comprimo BV) [51, 52]. Они отличаются от процесса Beavon-Selectox применением других катализаторов (CRS-31 для Modop® и специальный высокоселективный железооксидный катализатор для процесса Superclaus®), а также тем, что окисление сероводорода может вестись в две стадии. Кроме того, в процессе Superclaus® предусматривается возможность использования стадии прямого окисления H₂S без стадии гидрирования за счет того, что в самой установке Клауса процесс ведут при избытке сероводорода (это позволяет, помимо всего прочего,

защитить катализатор в реакторах Клауса от сульфатации). Эти процессы обеспечивают суммарную степень извлечения серы 99,3–99,5 %. Первые две установки Modop введены в эксплуатацию в ФРГ в 1983 и 1987 гг. и две установки Superclaus® в 1988 г. в ФРГ и в 1989 г. в Нидерландах [53].

Достоинство описанных процессов состоит в том, что воздух для окисления сероводорода можно подавать в небольшом избытке по сравнению со стехиометрией, что упрощает управление процессом в условиях колебания состава и расхода реакционной смеси.

Совокупность данных, накопленных в мировой научно-технической литературе, позволяет сделать следующие выводы:

- несмотря на большое количество экспериментальных данных, до настоящего времени не сформировалось однозначного научного подхода к изучению реакции прямого окисления сероводорода;

- практически не изучены физико-химические закономерности протекания реакции прямого каталитического окисления сероводорода при высоком (> 5 %) его содержании в исходной газовой смеси;

- в недостаточной мере разработаны гибкие (экологически надежные) одностадийные промышленные методы утилизации сероводорода, позволяющие перерабатывать кислые газы различного геологического и техногенного происхождения и основанные на реакции прямого окисления сероводорода.

МЕТОДИКИ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Лабораторная установка

Кинетические параметры реакции определялись в условиях соблюдения стехиометрии на проточной установке с виброожиженным слоем катализатора (рис. 6). Смесь сероводорода с азотом либо с углеводородами подавали из баллона на узел смешения, где она разбавлялась воздухом. Соотношение реагентов H₂S/O₂ варьировали в зависимости от задач эксперимента в интервале 0,3–2,0. Объемная скорость подачи сероводородсодержащей смеси 1 л/ч, воздуха – в соответствии с заданным соотношением реагентов. Объемная

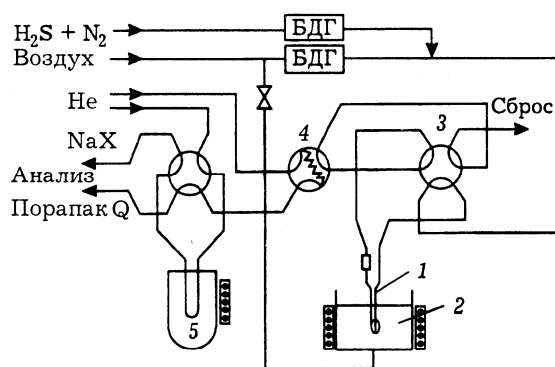


Рис. 6. Схема лабораторной установки для изучения кинетических параметров реакции прямого окисления сероводорода: 1 – реактор; 2 – печь с кипящим слоем кварцевого песка; 3, 4 – 6-ходовые краны; 5 – ловушка с жидким азотом.

доля сероводорода в исходной смеси изменялась от 5 до 20 %. Анализ смеси проводился на газовом хроматографе “Цвет-500”, в качестве детектора использовался катарометр, ток детектора $I = 150$ мА, объемная скорость подачи газа-носителя (гелия) составляла 30 мл/мин. Разделение компонентов смеси происходило на двух колонках с сорбентами NaX и “Порapak Q”. Колонка с NaX (1 м × 3 мм) использовалась при $T = 20^\circ\text{C}$ для разделения O_2 , N_2 , (CO, CH_4) ; колонка с “Порapak Q” – при $T = 150^\circ\text{C}$ для разделения (CO_2) , H_2S , SO_2 и H_2O . Реакция проводилась в следующих условиях: $T = 140\text{--}300^\circ\text{C}$, время контакта $\tau = 0.1\text{--}3.0$ с.

Концентрация исходных веществ и продуктов реакции определялась методом абсолютных калибровок.

Суммарная конверсия сероводорода рассчитывалась по формуле

$$X = \frac{C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}} - C(\text{H}_2\text{S})_{\text{кон}}}{C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}}} \Delta \cdot 100 \%$$

где $C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}}$ и $C(\text{H}_2\text{S})_{\text{кон}}$ – объемные доли H_2S до и после реактора соответственно, %; Δ – относительное изменение объемной скорости смеси после реакции в результате осаждения серы и конденсации части паров воды.

Изменение объема рассчитывали по разности концентраций азота в газовой смеси. Объем подаваемого воздуха рассчитывали по формуле

$$W_{\text{возд}} = W_{\text{H}_2\text{S}} C(\text{H}_2\text{S}) \cdot 4.76 \cdot 0.5$$

где $W_{\text{возд}}$ – поток воздуха, необходимый для достижения стехиометрического соотноше-

ния; $W_{\text{H}_2\text{S}}$ – поток сероводородсодержащего газа, л/ч; $C(\text{H}_2\text{S})$ – мольная доля сероводорода; 4.76 – объем воздуха, содержащий 1 объем кислорода; 0.5 – стехиометрический коэффициент.

Селективность процесса – величину, определяющую долю сероводорода, конвертированного в элементарную серу, от общего количества прореагировавшего сероводорода, определяли по формуле

$$S_{\text{S}} = \frac{C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}} - C(\text{H}_2\text{S})_{\text{вых}} - C(\text{SO}_2)_{\text{вых}}}{C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}} - C(\text{H}_2\text{S})_{\text{вых}}} \Delta \cdot 100 \%$$

где $C(\text{H}_2\text{S})_{\text{исх}}$ и $C(\text{H}_2\text{S})_{\text{вых}}$ – объемные доли H_2S в исходном газе и на выходе из реактора соответственно, %; $C(\text{SO}_2)_{\text{вых}}$ – объемная доля SO_2 на выходе из реактора, %; Δ – относительное изменение объемной скорости смеси после реакции в результате осаждения серы и конденсации части паров воды.

Для анализа углеводородных сероводородсодержащих газов сложного состава применялась методика хроматографического анализа с программированием температуры термостата в интервале температур $50\text{--}200^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $12\text{--}16^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Необходимо отметить, что подобная, специально разработанная методика позволяет с высокой степенью достоверности исследовать протекающие процессы при содержании сероводорода вплоть до 100 %. Это стало возможным благодаря использованию печи с кипящим слоем кварцевого песка, масса которого соотносится с массой исследуемого катализатора как $(1000\text{--}2000) : 1$. При этом избыточное тепло экзотермической реакции окисления сероводорода эффективно рассеивается и условия проведения эксперимента можно считать изотермическими в каждой точке слоя катализатора.

Спектральные методы

Спектроскопическая часть выполнена на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием BOMEM MB102. Эксперименты проводились в специальной вакуумной спектроскопической кювете (рис. 7), позволяющей работать в диапазоне температур $-166\text{--}700^\circ\text{C}$. Кювета приспособлена как для тренировки образцов,

так и для регистрации спектров адсорбированных молекул.

Методика проведения ИК-экспериментов заключалась в следующем: таблетированные образцы катализаторов ($m = 10 \text{ мг/см}^2$, $P = 10 \text{ МПа/см}^2$) тренировали в вакууме ($P = 10^{-3} \text{ торр}$) при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и в атмосфере кислорода при тех же условиях (другая серия экспериментов); затем проводилась адсорбция H_2S ($P = 10 \text{ торр}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) с последующим повышением температуры до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ с интервалом $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Спектры регистрировались после каждого шага повышения температуры.

Кислотные центры поверхности катализаторов исследовались методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. В качестве универсального зонда, позволяющего тестировать как бренstedовские (БКЦ), так и льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) поверхности катализаторов, использовался моноксид углерода.

Адсорбцию CO проводили в объеме 2–4 торр при температуре жидкого азота на предварительно тренированные в течение 4 ч в вакууме ($P = 10^{-3} \text{ торр}$) при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы. Различная степень покрытия CO достигалась постепенным нагревом катализато-

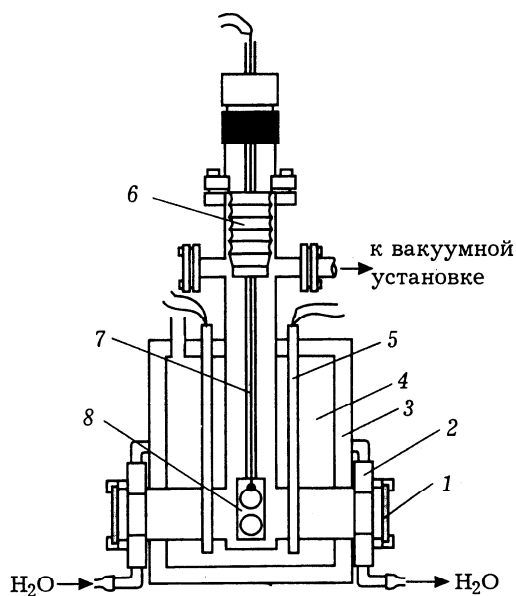


Рис. 7. Схема ИК-спектроскопической кюветы: 1 – стекла BaF_2 , 2 – водяная рубашка, 3 – корпус, 4 – охлаждаемый (нагреваемый) объем, 5 – нагревательный элемент, 6 – сильфон, 7 – термopар, 8 – держатель образца.

ТАБЛИЦА 2

Структурно-механические характеристики использованных носителей

Носитель	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Прочность на раздавливание, МПа
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	226	0.46	49
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	11	0.16	83
$(\gamma + \chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	0.59	31

ра до комнатной температуры. Спектры регистрировались в процессе нагрева.

Для выяснения роли кислотных центров в процессе адсорбции и взаимодействия H_2S с катализаторами предварительно адсорбировали сероводород на поверхности образцов в объеме 10 торр при комнатной температуре. Далее образцы вакуумировались до давления 10^{-3} торр и проводилось тестирование кислотных свойств по описанной выше методике.

Синтез и характеристики базовых катализаторов

Нанесенные оксидные катализаторы – наиболее перспективные системы при разработке промышленных процессов очистки газов от сероводорода. В качестве носителя используется оксид алюминия различных модификаций, характеристики которых приведены в табл. 2.

Для приготовления каталитических систем исходные носители пропитывались растворами солей активных компонентов по влагеомкости, затем следовали сушка при температуре $105 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и прокалка при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч [54].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние температуры и концентрации компонентов на кинетические параметры процесса

Как следует из обзора литературы, характеристики процесса (активность, селективность) для каждого выбранного катализатора определяют условия его реализации: температура, время контакта газовой смеси с катализатором, соотношение реагентов и состав

ТАБЛИЦА 3
Характеристики исследованных катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	Механическая прочность, МПа/см ²
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	220	25
$\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	180	26

* Массовая доля MgCr_2O_4 равна 20 %.

исходной газовой смеси, существенно влияющий на формирование и состояние активного компонента выбранной системы. В проведенной нами серии экспериментов изучалось влияние перечисленных факторов на поведение катализатора при повышенном содержании сероводорода в исходной газовой смеси. Исследовались оксид алюминия – модельный катализатор – и нанесенный на оксид алюминия магнийхромоксидный катализатор (он успешно зарекомендовал себя в промышленных процессах окислительного катализа). Характеристики исследованных катализаторов приводятся в табл. 3.

Условия проведения эксперимента и параметры процесса

На рис. 8 приводятся результаты сравнительных исследований окисления сероводорода на алюмооксидном и алюмомагнийхромовом катализаторах. Видно, что катализатор на основе оксида алюминия не обеспечивает высоких показателей процесса окисления сероводорода: выход серы (произведение суммарной конверсии и селективности) не

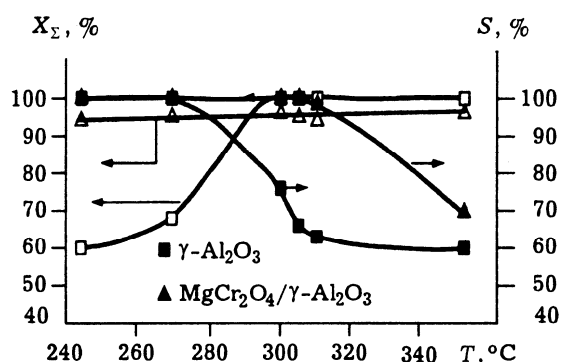


Рис. 8. Зависимости суммарной конверсии X_Σ и селективности S от температуры процесса. Объемная скорость 3600 ч⁻¹, $\text{H}_2\text{S} : \text{O}_2 = 2 : 1$, объемная доля H_2S 20 %.

превышает 60 % во всем диапазоне исследуемых температур, что, видимо, можно объяснить интенсивным протеканием обратной реакции Клауса (12) на поверхности катализатора. В случае использования алюмомагнийхромового катализатора достигается высокая селективность до температуры 300 °C, после чего она резко падает, что связано, возможно, с протеканием реакции окисления сероводорода с образованием SO_2 в газовой фазе по цепному механизму. Процесс может идти с очень высокой селективностью и при температурах свыше 300 °C на магнийхромовом катализаторе при сверхстехиометрическом содержании сероводорода в исходной реакционной смеси (рис. 9). Наблюдаемый эффект объясняется, очевидно, тем, что избыточный адсорбированный сероводород препятствует доступу к поверхности катализатора кислорода и взаимодействию его с реакционноспособными поверхностными сероокислородными комплексами типа S_2O с образованием диоксида серы, а также способствует эффективной рекомбинации радикалов в газовой фазе.

Другая граничная точка температурного интервала – точка росы серы, которая для условий эксперимента составляет 210 °C. Осажденная сера блокирует каталитически активную поверхность и препятствует доступу к ней реагентов. Зависимости конверсии сероводорода и селективности процесса от времени для магнийхромового катализатора при температуре 180 °C приведены на рис. 10. Наблюдается падение общей конверсии сероводорода в первые 40 мин реакции, при этом селективность процесса сохраняется на неиз-

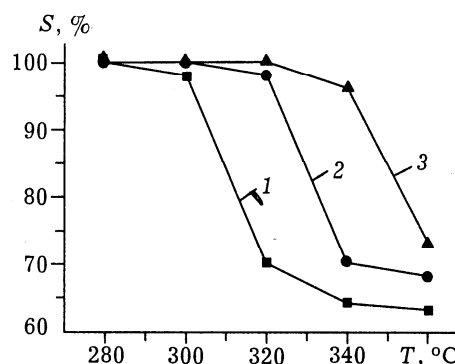


Рис. 9. Селективность процесса прямого окисления сероводорода при различных соотношениях кислорода и сероводорода: 0.5 (1), 0.4 (2), 0.25 (3).

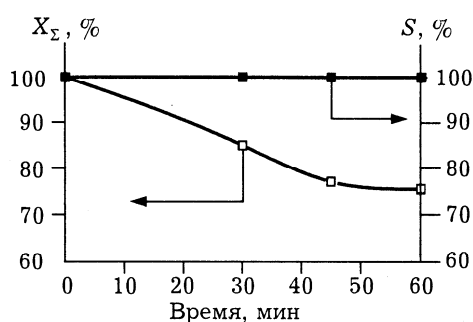


Рис. 10. Изменение конверсии X_{Σ} и селективности S во времени при эксплуатации магнийхромового катализатора при температуре ниже точки росы серы. Объемная скорость 1800 ч^{-1} .

менно высоком уровне. Отметим, что катализатор сохраняет длительное время достаточно высокий уровень стационарной конверсии.

Окисление сероводорода в составе углеводородсодержащих смесей

Влияние углеводородов, входящих в состав исходной газовой смеси, на параметры реакции прямого окисления сероводорода – принципиальный вопрос, который встает при разработке научных основ процессов очистки сероводородсодержащих ископаемых топлив. Первоначально исследовалось раздельное окисление сероводорода и углеводородов (пропана) при одинаковых условиях на магнийхромовом катализаторе. В обоих случаях поддерживалось стехиометрическое соотношение реагент/кислород: для реакции частичного окисления сероводорода оно составляло 2,0, для реакции глубокого окисления пропана – 0,5 (рис. 11). Как видно, температурные области эффективного действия катализаторов для выбранных реакций достаточно разнесены,

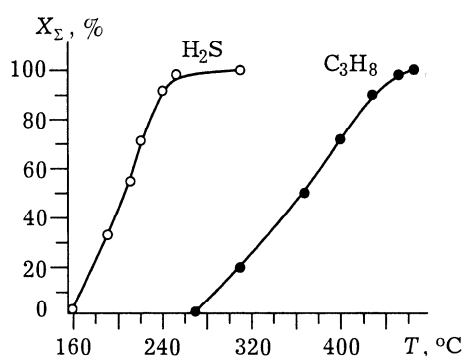


Рис. 11. Температурные зависимости суммарной конверсии сероводорода и пропана на магнийхромовом катализаторе. Объемная скорость 3600 ч^{-1} .

т.е. в температурном диапазоне $220\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$, где достигается конверсия серы $\sim 100 \%$, реакция окисления пропана протекает с незначительной скоростью. Необходимо отметить, что о дезактивирующем действии сероводорода в реакциях превращения углеводородов (глубокое и частичное окисление, крекинг, риформинг и т.д.) широко известно [55, 56]; таким образом, можно ожидать, что при совместном присутствии в газовой смеси этих соединений будет протекать исключительно реакция частичного окисления сероводорода, т.е. катализаторы будут дезактивироваться в отношении реакций деструкции углеводородов, сохраняя высокую активность в отношении целевой реакции.

Изучался также процесс прямого окисления H_2S в составе сложной, содержащей сероводород и углеводород смеси, моделирующей состав реального природного газа, на магнийхромовом катализаторе (табл. 4). Из приведенных данных видно, что состав углеводородной смеси сохраняется неизменным при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Также показано, что введение углеводородов в исходную реакционную смесь позитивно сказывается на селективности процесса, особенно при повышенных температурах ($330 \text{ }^\circ\text{C}$), что, возможно, объясняется протеканием реакций восстановления образующегося диоксида серы углеводородами либо продуктом их неполного окисления – монооксидом углерода – до элементарной серы.

Исследования элементарных стадий процесса прямого окисления сероводорода спектральными методами

Лабораторные данные по активности и селективности достаточно формальны и не дают однозначных сведений о механизме протекающих процессов, поэтому были предприняты попытки исследования элементарных стадий реакции спектральными методами. В качестве объектов исследований были выбраны три системы: 1) базовый магнийхромовый катализатор, 2) железоксидный катализатор, 3) гамма-оксид алюминия.

Адсорбция H_2S на оксиде алюминия (рис. 12) при комнатной температуре приво-

ТАБЛИЦА 4

Результаты исследования процесса прямого окисления сероводорода в составе сложных углеводородных смесей. $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, объемная скорость 3600 ч^{-1} .

Компонент газовой смеси	Объемная доля, %	
	до реактора	после реактора
H ₂ S	4.6	0.03
CO ₂	5.1	5.2
O ₂	2.4	0.1
N ₂	10.1	10.3
CH ₄	70.8	76.8
C ₂ -C ₅	7.1	7.6
SO ₂ ³⁰⁰	-	-
SO ₂ ³³⁰	-	0.02

дит к образованию в спектре полосы поглощения 1334 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям физически адсорбированного сероводорода на поверхности катализатора [57, 58]. При повышении температуры до $100\text{ }^\circ\text{C}$ образуются полосы поглощения в районе 1100 см^{-1} , соответствующие поглощению сульфатных групп на поверхности катализатора. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию новых полос поглощения 1264 и 1342 см^{-1} , отвечающих

симметричным и антисимметричным валентным колебаниям органических сульфатов, которые представляют собой свободные, не возмущенные водородными связями группы SO₂, характеризующиеся высокочастотными полосами поглощения. Образование данных групп начинается при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ для оксида алюминия.

Для удобства дальнейших обсуждений мы ввели следующие обозначения: сульфатные группы с полосами поглощения в районе 1100 см^{-1} называем сульфатами I типа, а с высокочастотными полосами поглощения – II типа.

В отличие от оксида алюминия на железисто-оксидном катализаторе образование сульфатов I типа начинается уже при комнатной температуре, тогда как образование сульфатов II типа происходит при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 12).

Магнийхромовый катализатор в отличие от предыдущих двух обладает повышенной способностью связывать сероводород в виде сульфатов. Даже исходный катализатор содержит определенное количество сульфатов,

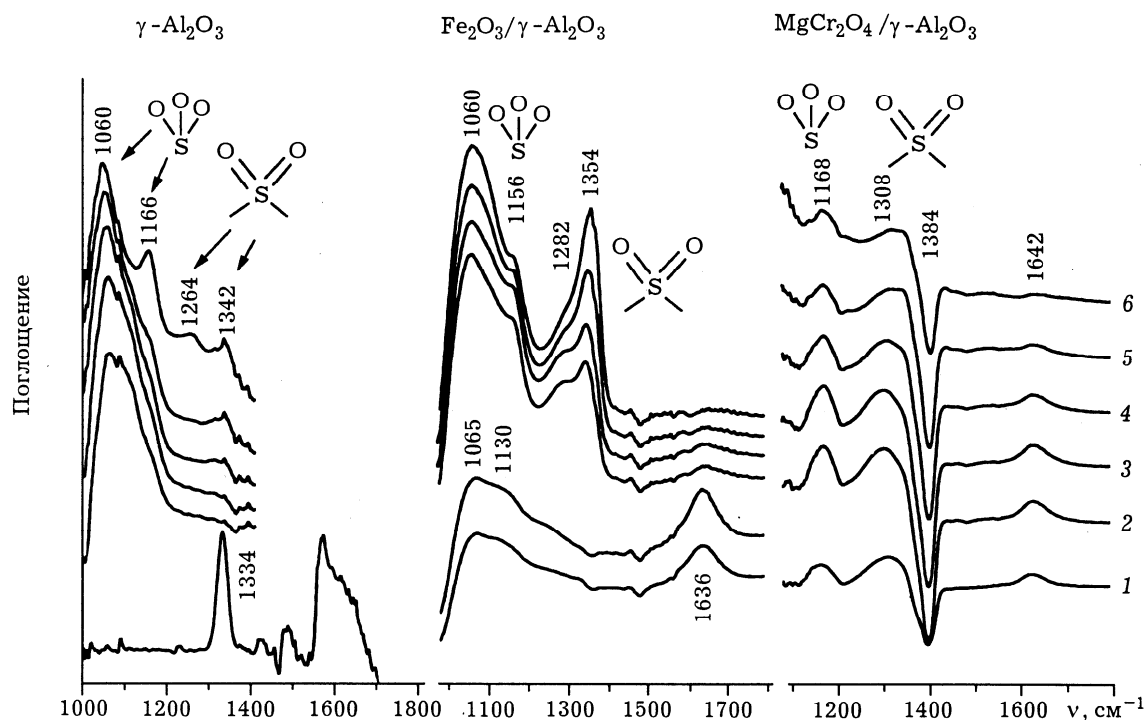


Рис. 12. ИК-спектры образцов различных катализаторов после адсорбции 10 торр H₂S при варьировании температуры, °С: 20 (1), 100 (2), 150 (3), 200 (4), 250 (5), 300 (6).

которые не удается десорбировать в процессе тренировки образцов. Однако добавление сероводорода приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения 1384 см^{-1} и образованию воды (1624 см^{-1}), что свидетельствует о том, что сероводород вступает во взаимодействие с сульфатами II типа, по-видимому, с образованием серы и воды.

Образование сульфатов II типа по мере повышения температуры может быть объяснено процессами десорбции воды. Мы предполагаем, что кислород в сульфатах I типа связан водородной связью с поверхностными OH-группами или адсорбированной водой. С повышением температуры происходит десорбция воды, возмущение водородными связями снимается с образованием сульфатов II типа и наблюдается смещение полос поглощения в высокочастотную область.

Влияние адсорбции и десорбции воды на переход сульфатов из одного типа в другой показано на примере оксида алюминия (рис. 13). Предварительно получали поверхностные сульфатные группы взаимодействием сероводорода с катализатором при температуре 300 °C . Далее наблюдали изменение спектров при повышении и понижении температуры в интервале от 20 до 400 °C . Как видно, рост температуры приводит к десорбции поверхностной воды (исчезает полоса поглощения в районе 1630 см^{-1}) и образованию высокочастотных полос поглощения 1292 и 1370 см^{-1} , соответствующих сульфатам II типа. Падение температуры приводит к обратной адсорбции воды и уменьшению интенсивности высокочастотных полос. При охлаждении до комнатной температуры спектр принимает исходный вид.

Для описания механизма реакции важно знать, какие центры поверхности катализаторов активны и ответственны за активацию реагентов. Чтобы понять это, мы исследовали кислотные свойства исходных катализаторов и их же после адсорбции сероводорода.

На рис. 14 представлены ИК-спектры CO , адсорбированного на поверхности катализаторов. Видно, что на гамма-оксиде алюминия присутствуют как БКЦ (полоса 2154 см^{-1}), так и ЛКЦ Al^{3+} ($2186, 2194\text{ см}^{-1}$). После взаимодействия с сероводородом число БКЦ и ЛКЦ уменьшается (см. нижний спектр).

На железистом катализаторе помимо БКЦ и ЛКЦ, связанных с Al^{3+} , обнаруживается наличие Fe^{3+} . Взаимодействие с сероводородом приводит к полному исчезновению льюисовской кислотности, связанной как с Al^{3+} , так и с Fe^{3+} .

При адсорбции сероводорода на магниихромовом катализаторе наблюдается восстановление Cr^{3+} до Cr^{2+} (появляется низкочастотная полоса поглощения 2107 см^{-1}). Изменение валентного состояния хрома в результате взаимодействия с сероводородом, по нашему мнению, свидетельствует о селективной работе этого катализатора.

Кроме всего, как видно из рис. 14, адсорбция сероводорода и образование промежу-

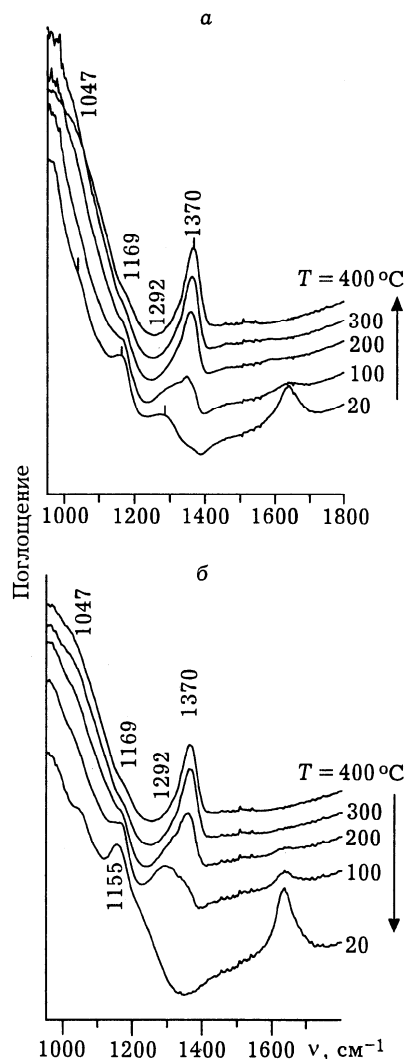


Рис. 13. Изменение структуры образовавшихся сульфатных групп при повышении (а) и понижении (б) температуры от 20 до 400 °C для оксида алюминия.

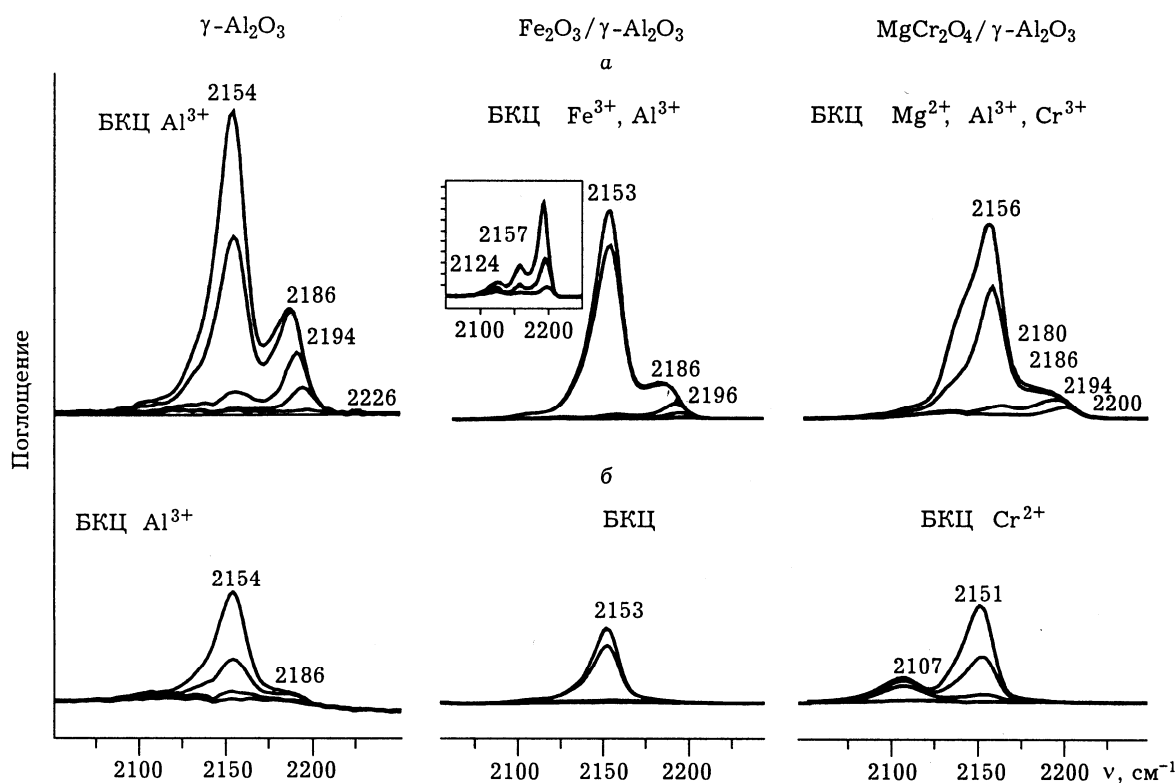


Рис. 14. ИК-спектры CO, адсорбированного на поверхности исходных катализаторов (а) и после адсорбции H₂S (б).

точных продуктов происходят в основном на льюисовских центрах катализаторов.

Предлагаемый нами механизм реакции прямого окисления сероводорода представлен на рис. 15.

На первой стадии происходит адсорбция сероводорода на поверхности катализатора. Адсорбция может происходить с участием ЛКЦ и атома серы молекулы сероводорода, либо БКЦ и атома серы с образованием водородной связи, либо основного центра катализатора, в роли которого может выступать поверхностный кислород, и протона молекулы H₂S. Адсорбция на льюисовских кислотных центрах приводит к наибольшей активации молекулы сероводорода.

Далее молекула сероводорода, адсорбированная на льюисовском кислотном центре, может вступать во взаимодействие с соседним атомом кислорода с поверхности катализатора или ОН-группы. Данный процесс может привести к диссоциации молекулы сероводорода с образованием ОН-группы или воды.

Образующиеся поверхностные частицы окисляются кислородом поверхности катализато-

ра с образованием поверхностных групп SO₂, которые, вступая во взаимодействие с молекулой сероводорода из газовой фазы или с адсорбированной молекулой сероводорода, дадут конечные продукты реакции: элементарную серу и воду.

Пилотные и опытные испытания процесса очистки кислых газов

Для решения задач, связанных с эксплуатацией и освоением месторождений сернистых нефтей и природных газов, разработаны две модификации технологии, основанной на реакции прямого окисления сероводорода [59–61]: для очистки газовых выбросов с высоким содержанием H₂S (в реакторе с кипящим слоем катализатора) и с низким его содержанием (в реакторе с блочным катализатором сотовой структуры).

Здесь мы остановимся на описании модификации технологии с кипящим слоем, максимально подходящей для очистки кислых газов, содержание сероводорода в которых составляет 5 % и более.

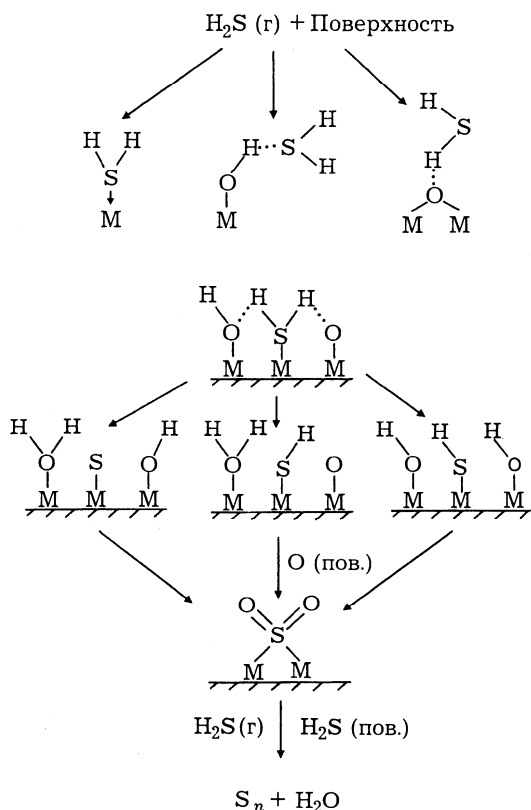


Рис. 15. Возможный механизм реакции прямого окисления сероводорода на оксидных катализаторах.

Испытания на ПО "Астраханьгазпром".

Первоначально было предложено использовать разработанную технологию для очистки так называемых продувочных газов Астраханского газоконденсатного месторождения (АГКМ), выбрасываемых в атмосферу в первые сто часов перед подключением скважин к газовому шлейфу. Такая процедура общепринята в мировой практике газодобычи и проводится для освобождения забоя от остатков бурового раствора, водяных пробок и проведения газодинамических испытаний [62]. Затем газ подвергается факельному сжиганию. Масштабы экологического загрязнения можно представить, учитывая мощные дебиты скважин АГКМ (до 500 тыс. м³/сут) и содержание сероводорода, которое может достигать 30 % по объему. Таким образом, за одни сутки в атмосферу выбрасывается до 150 тыс. м³ сернистых соединений, прежде всего диоксида серы и сероводорода. Решение задачи осложняется тем, что в силу ряда причин, а именно: запыленности, высокой влажности, переменных дебитов — такие газы не могут транспортироваться по трубопрово-

дам к местам переработки (ГПЗ) и должны обезвреживаться на месте добычи в полевых условиях. Как показали наши расчеты, процесс прямого окисления сероводорода, проводимый в реакторе с кипящим слоем катализатора, наиболее эффективен и позволяет создать компактный, мобильный технологический комплекс для решения поставленной задачи.

В 1987–1988 гг. на опытном полигоне ПО "Астраханьгазпром" были проведены пилотные испытания, подтвердившие правильность выбранных научно-технических решений. Расход сырьевого топливного газа составлял 20–50 м³/ч.

Пилотная установка (рис. 16) включает технологический блок, где располагаются реактор 1, снабженный теплообменником-змеевиком 2 для съема избыточного тепла экзотермической реакции окисления сероводорода и электроподогревателем 3 для первоначального пускового разогрева слоя катализатора, система ротаметров и манометров для регулирования газовых потоков, серосборник 4 и блок КИПиА, включающий 6-точечный самописец КСП-4 регистрации температуры в различных узлах установки и автотрансформатор ЛАТР для регулирования температуры предварительного разогрева катализатора. Сырьевой газ подавался через сепаратор 5, и перед входом в установку давление снижалось до 0,5 МПа. Анализ сырьевого газа и продуктов реакции проводился хроматографическим методом (с точностью не ниже 0,1 %) по каждому компоненту по специально разработанной методике. Объемная доля сероводорода в исходном газе составляла 25 %.

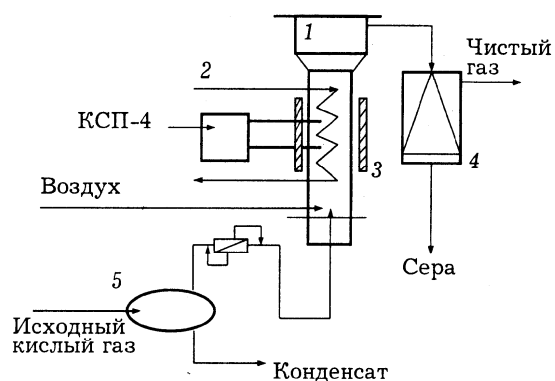


Рис. 16. Технологическая схема установки с кипящим слоем катализатора для очистки природного газа Астраханского газоконденсатного месторождения. Обозн. см. в тексте.

ТАБЛИЦА 5
Результаты испытаний катализатора $MgCr_2O_4/\gamma-Al_2O_3$

Условия испытаний			$X_{\Sigma}, \%$	$S, \%$
$T, ^\circ C$	H_2S/O_2	Время контакта, с		
250	0.55	0.8	98.5	99.0
260	0.55	0.8	98.7	98.6
280	0.6	0.9	98.8	98.3
280	0.9	0.9	99.6	96.0
290	0.6	0.6	72.4	99.6

В качестве катализатора была выбрана алюмомагнийхромовая система марки ИК-12-72, успешно прошедшая лабораторные испытания.

Величина загрузки катализатора в реактор определялась исходя из необходимого времени контакта газовой смеси со слоем катализатора и составляла 0.55 кг.

Результаты проведенных испытаний приводятся в табл. 5. Таким образом, показана возможность эффективного одностадийного удаления сероводорода в виде элементарной серы.

Испытания на Уфимском НПЗ. Предлагаемый способ одностадийного каталитического окисления сероводорода до серы прошел пилотные испытания на опытной установке (производительностью 30–50 $nm^3/ч$ по сырью) (рис. 17, а, б) на смеси, моделирующей состав кислого газа Карачаганакского месторождения. Опытная установка оснащена узлом подмешивания углекислого газа и сероуловителем.

Сырье (кислый газ) поступает на опытную установку после блока очистки в моноэтаноламине с предварительным подмешиванием углекислого газа, которое осуществляется из баллонов.

Полученная модельная смесь нагревается в электропечи (П-1) до температуры 200–220 $^\circ C$ и направляется в нижнюю часть реактора (Р-1) на слой катализатора, где окисляется кислородом воздуха до элементарной серы.

Поступающий воздух предварительно подогревается до температуры 200–220 $^\circ C$ и также подается в нижнюю часть реактора. Реакция окисления протекает с выделением тепла, поэтому для поддержания оптимальных температур (250–300 $^\circ C$) в слое катализатора размещен теплообменник в виде змее-

вика, в который подают воду с температурой 90–100 $^\circ C$, а на выходе получают пар с давлением 0.4–0.5 МПа.

Образовавшиеся пары серы поступают в котел-утилизатор (КУ-1), конденсируются там и отводятся в емкость для сбора жидкой серы (Е-1). Подаваемая в межтрубное про-

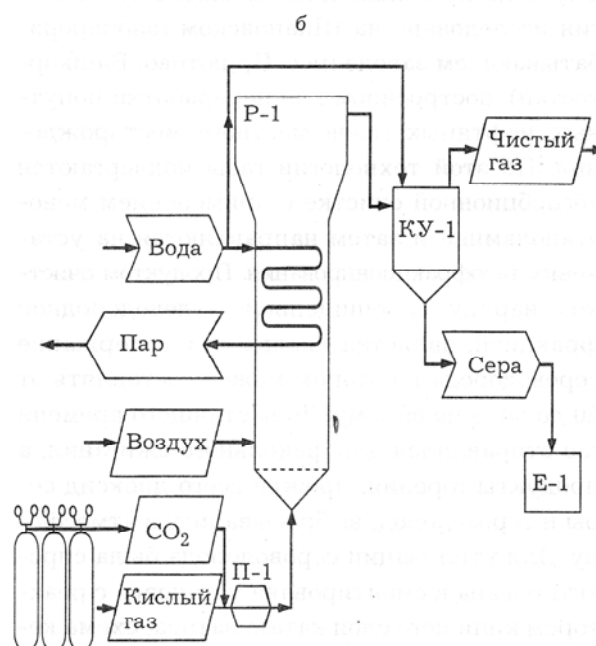
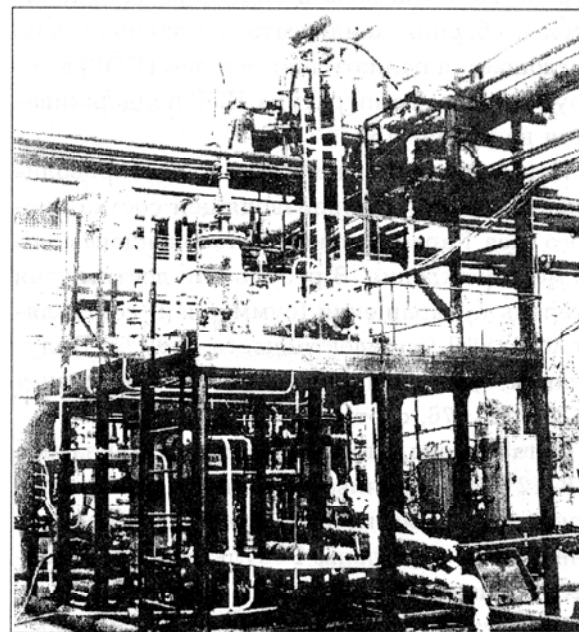


Рис. 17. Внешний вид (а) и схема (б) испытанной на Уфимском НПЗ опытной установки, для очистки кислых газов.

ТАБЛИЦА 6
Результаты испытаний пилотной установки
на Уфимском НПЗ

T, °C	C _{H₂S} , %	X _S , %	S, %
260	25	97.8	99.0
350	30	98.9	97.3
300	35	98.3	98.5
300	40	98.5	99.0

странство котла вода в виде пара направляется в сборник конденсата, остаточная сера поглощается полиэтиленгликолем (ПЭГ) в сероуловителе. Температура ПЭГ поддерживается на уровне 160 °С.

Испытания опытной установки проводились на смеси, воспроизводящей состав кислого газа Карачаганакского газоконденсатного месторождения. В результате достигнутая степень превращения (суммарная) составляет 97.8–98.9 %, селективность – 99 %. Полученная элементарная сера соответствует ГОСТ 127–76, сорту 99.000.

Установлено, что активность катализатора ИК-12–72, устойчивость температурного режима и режима псевдооживления в реакционной зоне стабильны. Результаты проведенных анализов представлены в табл. 6.

Испытания на Шкаповском ГПЗ. Впервые в опытно-промышленном масштабе технология исследована на Шкаповском газоперерабатывающем заводе (пос. Приютово, Башкортостан), построенном для переработки попутных нефтяных газов местного месторождения. По этой технологии газы подвергаются абсорбционной очистке с применением моноэтаноламина и затем направляются на установку газодифракционирования. Продуктом очистки, наряду с очищенной углеводородной фракцией, является кислый газ, содержание сероводорода в котором может составлять от 20 до 60 % по объему. До настоящего времени газ отправлялся для факельного сжигания, а продукты горения, прежде всего диоксид серы и сероводород, выбрасывались в атмосферу. Для утилизации сероводорода была спроектирована и смонтирована установка с реактором кипящего слоя катализатора, схема которой приведена на рис. 18. В качестве сырьевого газа для подачи в установку используется газ, поступающий с колонны десорбера.

Основные параметры установки приводятся ниже:

Производительность по кислому газу, нм ³ /ч	до 300
Производительность по сере, т/ч	до 0.2
Масса катализатора ИК-12-72, т	0.1

Рассчитанная производительность установки позволяет полностью покрыть потребности завода.

Проведенные испытания позволили определить оптимальные параметры устойчивого функционирования установки и добиться степени очистки не ниже 97 %.

Таким образом, продемонстрирована возможность эффективной замены процесса Клауса на технологию прямого окисления сероводорода.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности протекания реакции окисления сероводорода при широкой вариации исходных параметров: состава исходной реакционной смеси, соотношения реагентов, температуры. Исследовано влияние добавок углеводородов в исходную газовую

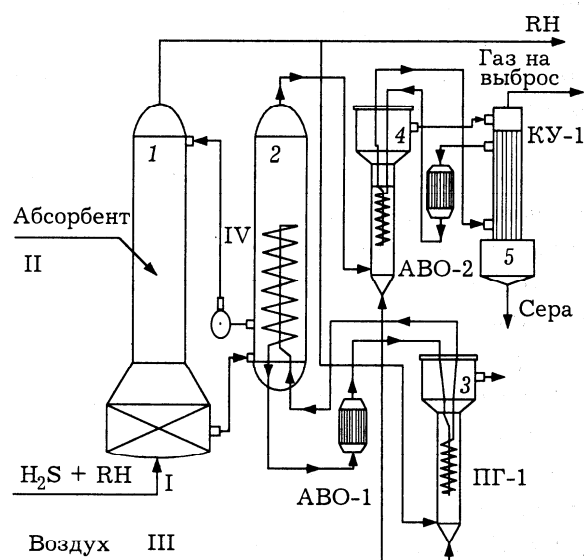


Рис. 18. Схема установки сероочистки, включающая блок прямого каталитического окисления с реактором кипящего слоя, на Шкаповском ГПЗ: 1 – абсорбер, 2 – десорбер, 3 – подогреватель, 4 – реактор прямого окисления сероводорода, 5 – конденсатор серы.

смесь на активность и селективность процесса. Показано, что магнийхромовый катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью в интервале температур 200–300 °С. Введение углеводородов не приводит к их деструкции в условиях процесса и дезактивации катализатора.

2. Методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием исследованы кислотные центры поверхности катализаторов до и после адсорбции сероводорода. Адсорбция сероводорода на железооксидном катализаторе приводит к полному исчезновению льюисовской кислотности, а для магнийхромового катализатора наблюдается восстановление Cr^{3+} .

3. Магнийхромовый катализатор обладает уникальной способностью связывать сероводород и диоксид серы в поверхностных сульфат-сульфитных комплексах по сравнению с другими исследованными катализаторами.

4. Комплекс выполненных научно-исследовательских работ позволил разработать промышленные технологии очистки кислых газов.

5. Технологии испытаны с положительным результатом на ПО "Астраханьгазпром", Уфимском НПЗ и Шкаповском НПЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 J. V. Hyne, *Sulfur: New Sources and Uses*, Washington, 1982.
- 2 J. M. Wenzel, J. Werner, *J. Can. Petroleum Technology*, 28 (1989) 83.
- 3 В. Р. Грунвальд, *Технология газовой серы*, Химия, Москва, 1992.
- 4 S. Patel, J. Larue, A. Minkinen, Levier, *Intern. Gas Research Conf.*, November 6–9, 1995, Cannes, France, p. 259.
- 5 D. W. Stanbridge, W. Hefner, *Presentation at 1984 AChE Society National Meeting*, Anaheim, California, 1984, p. 113.
- 6 K. F. Butwell, D. J. Kubek, *Acid and Sour Gas Treating Processes*, Gulf Publ. Co., Book Division, Houston, 1989.
- 7 K. Bratzler, A. Doerges, *Hydrocarbon Proc.*, 53 (1974) 78.
- 8 А. с. 511099 СССР, 1974.
- 9 А. В. Балебанов, В. К. Животов, Б. В. Потапкин и др., *Вопросы атомной науки и техники. Атомно-водородная энергетика и технология*, 2 (1987) 57.
- 10 T. Chivers, C. Lau, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 561.
- 11 J. E. Noring, E. A. Fletcher, *Energy Great Britain*, 8 (1982) 651.
- 12 D. W. Kalina, E. T. Maas, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 3 (1983) 163.
- 13 Г. А. Агаев, В. С. Черномырдин, *Технический прогресс в области очистки природного газа от сероводорода окислительными методами: Обзорная информация. Сер. "Подготовка и переработка газа и газового конденсата"*, ВНИИЭгазпром, Москва, 1980.
- 14 M. Williamson, *Oil & Gas J.*, June 12 (1995) 117.
- 15 А. М. Мазгаров, Ф. М. Фахриев, А. Ф. Вильданов, *Нефтехимия и нефтепереработка*, 12 (1983) 31.
- 16 C. Pagella, P. Silvestri, D. M. De Faveri, *Transactions Intern. Chem. Eng.*, 74, Part A (1996) 123.
- 17 W. W. Gamson, R. H. Elkins, *Chem. Eng. Progress*, 49 (1953) 203.
- 18 А. Н. Загоруйко, *Разработка процесса получения элементарной серы методом Клауса в нестационарном режиме: Дис. ... канд. техн. наук*, Новосибирск, 1991.
- 19 J. Klein, K.-D. Henning, *Fuel*, 63 (1984) 1064.
- 20 Pan Zhenglu, Hung Shan Weng, Feng Hau-yn, J. M. Smith, *AICHE J.*, 30 (1984) 1021.
- 21 В. С. Прокопенко, Н. Н. Землянский, В. А. Василенко, Г. В. Артюшенко, *Газ. пром-сть*, 9 (1977) 44.
- 22 *Mur serу, N, P и K*, 4 (1994) 32.
- 23 R. Sreramamurty, P. G. Menon, *J. Catalysis*, 37 (1975) 287.
- 24 I. Coscun, E. L. Tollefson, *Can. J. Chem. Eng.*, 58 (1980) 72.
- 25 I. Coscun, E. L. Tollefson, *Proc. 5th Can. Symp. on Catalysis*, Calgary, 1977.
- 26 D. C. Cariaso, P. L. Walker, *Carbon*, 13 (1975) 233.
- 27 Rai Puri Balwant, Kumar Bhawresh, K. C. Kalra, *Ind. J. Chemistry*, 9 (1971) 970.
- 28 M. Steijns, P. Mars, *J. Catalysis*, 35 (1974) 74.
- 29 A. Swinarski, M. Rozwadowski, J. Siedlewski, *Chem. Stosow.*, 13 (1969) 413.
- 30 A. Swinarski, A. Zytkowicz, *Rev. Roum. Chim.*, 19 (1974) 1877.
- 31 Заявка 51-16386 Япония, 1976.
- 32 *J. Envir. Sci. and Health*, 12 (1977) 127.
- 33 Z. Dudzik, M. Bilska, J. Czeremuzinska, *Bull. L'Academie Polonaise des Sciences. Ser. Scien. Chem.*, 22 (1977) 307.
- 34 А. с. 665939 СССР, 1979.
- 35 А. с. 882589 СССР, 1981.
- 36 В. И. Маршнева, В. В. Мокринский, *Кинетика и катализ*, 29 (1988) 989.
- 37 Т. Г. Алхазов, Н. С. Амиргулян, *Материалы 5-го Советско-японского семинара по катализу*, Иркутск, 1983.
- 38 Н. С. Амиргулян, *Материалы 5-й Республиканской конф. по окислительному гетерогенному катализу*, Баку, 1981.
- 39 Т. Г. Алхазов, А. А. Варганов, *Изв. вузов. Нефть и газ*, 8 (1981) 45.
- 40 А. с. 856974 СССР, 1981.
- 41 J.W. Geus, *Appl. Catalysis*, 25 (1986) 313.
- 42 *Comprimo General Ref. List*, (1993) 35.
- 43 P. H. Berben, *Ph. D. Thesis*, University of Utrecht, the Netherlands, 1992.
- 44 J. A. Lagas, J. Borsboom P. H. Berben, J. W. Geus, *Eur. Pat. Appl.* 0242006, 1986.
- 45 V. Arnhold, J. W. Geus, M. Groll, M. Laumen, *Rep. Eur. Community Commission*, 13212 DE (1991) 41.
- 46 Pat. 4507274 USA, 1987.
- 47 *Hydrocarbon Proc.*, 67 (1988) 56.
- 48 М. В. Михайлов, Т. Е. Ладыженская, *Химия и технология топлив и масел*, 8 (1981) 53.

- 49 *Sulphur*, 189 (1987).
- 50 *Hydrocarbon Proc.*, 67 (1988) 67.
- 51 J. Boorsboom, J. A. Lagas, P. H. Berben, Materials presented at the ACHEMA'88 Congress, Frankfurt-am-Main, 1988.
- 52 J. Borsboom, J. A. Lagas, P. H. Berben, Proc. Conf. "Sulphur-88", November, 1988, Vienna, Austria, British Sulphur Corp., London, 1988, p. 151.
- 53 J. A. Lagas, J. Borsboom, B. G. Goar, Proc. 44th Annual Laurance Reid Gas Conditioning Conf., Oklahoma, USA, 1994.
- 54 Z. R. Ismagilov, R. A. Shkrabina, G. B. Barannik, M. A. Kerzhentsev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 55 (1995) 489.
- 55 Г. А. Комашко, В. А. Зажигалов, Материалы 1-го Всесоюз. совещ. по проблемам дезактивации катализаторов, Уфа, 1985.
- 56 R. J. Farrauto, B. Wedding, *J. Catalysis*, 33 (1979) 249.
- 57 I. G. Deo, Lana Dalla, H. W. Habgood, *Ibid.*, 21 (1971) 270.
- 58 Е. А. Паукштис, Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Наука, Москва, 1992.
- 59 Pat. 4886649 USA, 1989.
- 60 Z. R. Ismagilov, N. M. Dobrynkin, F. R. Ismagilov, S. R. Khairulin, *Oil & Gas J.*, 7 (1994) 81.
- 61 Z. R. Ismagilov, S. R. Khairulin, F. R. Ismagilov et al., *Hydrocarbon Technology Intern. Quarterly*, Winter Issue (1994/1995) 54.
- 62 А. И. Гриценко, И. А. Галанин, Л. М. Зиновьева, В. И. Мурин, Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений, Недра, Москва, 1985.

УДК 542.973:546.654

Каталитическая очистка геотермального пара от сероводорода

С. Р. ХАЙРУЛИН, З. Р. ИСМАГИЛОВ, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ

Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 20.04.1999; после доработки 12.07.1999)

Аннотация

Анализируются современные способы очистки геотермального пара, приводится описание метода, основанного на прямом окислении сероводорода до элементарной серы в реакторе с блочным катализатором сотовой структуры, разработанным в Институте катализа СО РАН. Разработана промышленная технология и создана опытная установка на Мутновском месторождении (п-ов Камчатка). Ресурсные испытания подтвердили эффективность технических решений: степень очистки пара составляет до 99.9%. Специально разработанный катализатор сохраняет свои структурно-механические свойства и высокую активность после 2500 ч непрерывной эксплуатации.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с поисками новых альтернативных, экологически чистых источников энергии активно развивается геотермальная энергетика, т. е. энергетика, основанная на использовании в качестве рабочего тела в энергоустановках геотермального пара, месторождения которого обычно располагаются в районах вулканической деятельности. Особенно активно такие работы ведутся в странах, где существуют области повышенной сейсмической активности (Япония, Филиппины, Россия, страны Океании, Италия, Исландия, страны Центральной Америки) (рис. 1). Необходимо отметить, что ряд геотермальных электростанций: Лардарелло (Италия), Вайракей (Новая Зеландия), Паужетка (Россия) – успешно эксплуатируется в течение ряда лет, причем суммарная выработка электроэнергии достигает нескольких гигаватт и неуклонно возрастает, при этом общая доля геотермальной энергетики в мировом энергетическом балансе по расчетам экспертов в ближайшем будущем достигнет 5 %

от общего энергетического баланса на планете [1]. Однако, несмотря на очевидные преимущества, при широком внедрении геотермальных энергоустановок встает проблема очистки исходного пара от сероводорода, неизбежного спутника геопара.

Характеристики геотермального пара (на примере Мутновского месторождения) приведены ниже:

Давление, МПа	0.6–1.0
Температура, °С	160–200
Ионный состав конденсата	NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{4+} , Li^+ , Cl^- , F^- , HCO_3^-
Объемная доля компонентов неконденсируемой части, %:	
CO_2	74.5
H_2S	12.3
CH_4	0.7
H_2	8.2
N_2	4.1
Ar	0.2
Rn	30 240 имп./мин

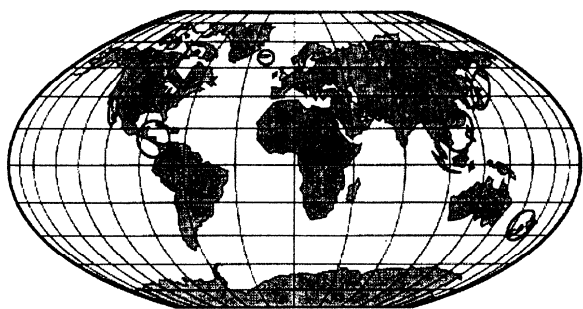
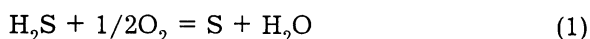


Рис. 1. Месторождения геотермального пара в мире.

Выбросы сероводорода, достигающие 1 кг на 1 МВт выработанной электроэнергии, представляют серьезнейшую экологическую проблему. Наличие в исходном паре сероводорода также предполагает использование дорогостоящего коррозионно-стойкого энергооборудования (турбины, пароконденсаторы), что существенно удорожает себестоимость производимой электроэнергии и сдерживает широкое внедрение этого безусловно перспективного источника тепловой и электрической энергии.

Процесс очистки геотермального пара должен быть реализован таким образом, чтобы обеспечить максимальное сохранение параметров исходного пара (температуры, давления), определяющих коэффициент полезного действия энергоустановки.

Как показывают предварительные расчеты, наиболее перспективны для решения этой острой проблемы процессы, основанные на реакции прямого окисления сероводорода:



Существуют две модификации процессов с использованием реакции (1), сущность которых схематически изображена на рис. 2.

Одно из направлений переработки сероводорода в составе различных газов – его окисление до элементарной серы кислородом в растворах комплексных соединений металлов при широкой вариации pH среды. Процесс идет с заметной скоростью в широком интервале температур и давлений и обеспечивает высокие степени очистки газов от сероводорода [2]. Особенно следует отметить процессы, разработанные фирмами Wheelabrator Clean Air Systems, Inc. (ARI – Lo-Cat-I[®], ARI – Lo-Cat-II[®]), Shell Oil Company (SulFe-

гох[®]) [3], основанные на проведении процесса прямого окисления сероводорода в растворе хелатных комплексов железа (III). Очевидно, что гомогенные методы очистки, основанные на реакции (1), могут быть применены только для очистки отработанной газовой смеси после турбины, так как контакт раствора катализатора с исходным геотермальным паром неизбежно приведет к дезактивации последнего из-за взаимодействия ионов хлора и фтора, присутствующих в паре, с катионом Fe³⁺.

В этой связи использование гетерогенно-каталитических процессов для проведения реакции (1) более предпочтительно [4], так как существует возможность применения таких процессов для очистки как выбросов после турбины, так и исходного пара. Во втором случае одновременно решаются проблемы предотвращения выброса сероводорода и защиты оборудования от коррозии. Преимущество этой группы методов состоит в том, что их применение ведет к образованию нетоксичного продукта – элементарной серы – в одну стадию. Что касается разработки процесса очистки геотермального пара, необходимо отметить, что условия реализации процесса (повышенное давление, относительно низкая температура) благоприятны с термодинамической точки зрения: теоретически

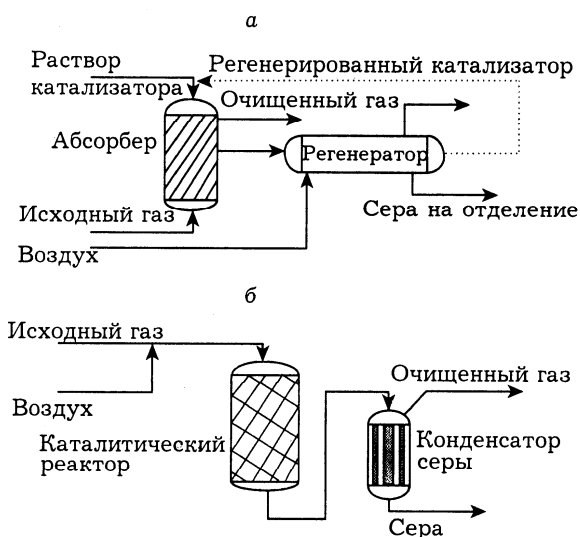


Рис. 2. Процессы очистки геотермального пара от сероводорода, основанные на реакции прямого окисления сероводорода до элементарной серы: а – в растворе хелатных комплексов железа; б – гетерогенно-каталитическое.

рассчитанная селективность образования элементарной серы близка к 100 % [5]. С другой стороны, эти условия диктуют и специальные требования к используемым катализаторам: высокая стабильная активность, механическая прочность, высокая стабильность в присутствии паров воды и низкое газодинамическое сопротивление.

В работах [6, 7] описываются методы очистки исходного геотермального пара, основанные на реакции прямого окисления сероводорода с применением гетерогенных катализаторов. Общими для этих методов являются, во-первых, использование гранулированных катализаторов, что приводит к потерям давления пара из-за увеличения гидравлического сопротивления; во-вторых, низкая селективность исследованных систем в отношении образования элементарной серы; в-третьих, побочные продукты – диоксид серы и серная кислота. Предпринимались попытки создания процессов очистки геопара от сероводорода, основанные на реакции (1), однако объектом очистки являлся затурбинный выхлоп, т. е. отработанный пар. Таким образом, проблема защиты оборудования от коррозии, вызванной влажным сероводородом, остается нерешенной [8].

В Институте катализа СО РАН при разработке процессов очистки различных сероводородсодержащих газов [9–12] предложен метод очистки геотермального пара от сероводо-

рода с применением блочных катализаторов сотовой структуры (рис. 3). Уникальные свойства последних позволяют в максимальной степени сохранить исходные характеристики геотермального пара, благодаря чему полностью сохраняется коэффициент полезного действия энергоустановки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная установка

Параметры реакции (активность, селективность) определялись на проточной установке с виброожиженным слоем катализатора. Смесь $H_2S + N_2$ подавали из баллона на узел смешения, где разбавлялась воздухом. Соотношение реагентов H_2S/O_2 варьировалось в зависимости от задач эксперимента в интервале 0.3–2.0. Объемная скорость подачи реагентов: сероводородсодержащей смеси – 1 л/ч, воздуха – в соответствии с заданным соотношением реагентов. Объемная доля сероводорода в исходной смеси варьировалась от 1 до 20 %. Анализ смеси проводился на газовом хроматографе “Цвет-500”, в качестве детектора использовался катарометр, ток детектора $I = 150$ мА, газ-носитель – He, объемная скорость подачи 30 мл/мин. Разделение компонентов смеси происходило на двух колонках: с сорбентами NaX и “Порапак Q”. Колонка с NaX (1 м × 3 мм) использовалась при температуре 20 °С для разделения O_2 , N_2 и, при необходимости CO , CH_4 , колонка с “Порапак Q” – при 150 °С для разделения CO_2 , H_2S , SO_2 и H_2O . Реакцию исследовали в следующих условиях: $T = 140–300$ °С, время контакта $\tau = 0.2–3.0$ с. Подача паров воды в реактор осуществлялась насосом ММС-1 через электрообогреваемый капилляр.

Методики синтеза и характеристики базовых катализаторов различной геометрии

Объектами исследования были нанесенные оксидные катализаторы. В качестве носителей использовались сферический оксид алюминия различных модификаций либо смешанные (оксид алюминия и керамика) носители, приготовленные в виде сотовой монолиты.

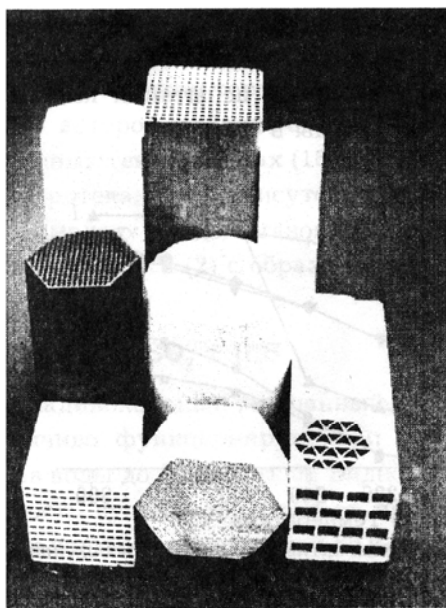


Рис. 3. Фотография блочных катализаторов сотовой структуры.

Исследовались катализаторы различной геометрической формы, прежде всего сферические катализаторы и блочные катализаторы сотовой структуры. Выбор той или иной геометрической модификации определялся конкретной научно-технической задачей, а также параметрами исходного газового сырья (температура, давление и др.). Для приготовления каталитических систем исходные носители пропитывались растворами солей активных компонентов по влагоемкости, затем осуществлялись следующие стадии:

- сушка при температуре 110 °С в течение 1 ч;
- прокалка при температуре 550 °С в течение 4 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

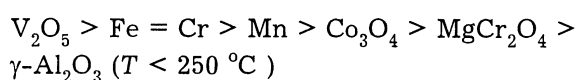
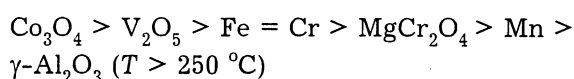
Измерение каталитической активности

Как было отмечено ранее, одним из основных требований предъявляемых к катализаторам очистки, геотермального пара методом прямого окисления сероводорода, является их высокая стабильная активность при низких температурах (150–200 °С).

Основные результаты исследования активности катализаторов приведены на рис. 4. Ниже приводятся условия испытаний, а также некоторые характеристики использованных катализаторов:

Содержание сероводорода в исходном газе, %	10
Объемная скорость, ч ⁻¹	7200
Соотношение сероводород/кислород	Стехиометрическое
Температурный диапазон испытаний, °С	140–300
Геометрическая форма катализаторов	Сферические гранулы
Активный компонент	Индивидуальные оксиды Co, Mn, Cr, Fe, V
Массовая доля активного компонента, %	0.1–0.6

Ряды активности оксидных катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 , выглядят следующим образом:



Из полученных результатов видно, что в области температур 150–200 °С наиболее высокой активностью обладают каталитические системы на основе пентаоксида ванадия. Такие системы рекомендованы для создания катализаторов одностадийной очистки геотермального пара от сероводорода методом прямого окисления.

В дальнейшем усилия были сосредоточены на создании многокомпонентного катализатора, в состав активного компонента которого входили оксиды титана, ванадия и вольфрама. Такие катализаторы, как было продемонстрировано в результате лабораторных испытаний, обеспечивают стабильно высокие показатели процесса даже при повышенных объемных скоростях – до 18 000 ч⁻¹.

Исходным сырьем для синтеза катализатора служил гидроксид алюминия псевдобемитной структуры, полученный по технологии терморазложения гиббсита [13]. Активный компонент вводили в пластифицированную массу гидроксида алюминия непосредственно перед формованием. Состав активного компонента: 60 % Ti, 10 % V, 30 % W (в расчете на металл). Методами рентгенофазового анализа показано, что диоксид титана присутствует в анатазной модификации. Массовая доля активного компонента варьировалась от 0.6 до 20 %.

Основные результаты испытаний катализаторов представлены в табл. 1.

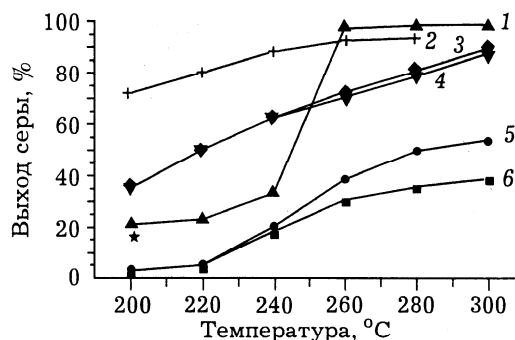


Рис. 4. Каталитическая активность нанесенных оксидных катализаторов (1 % $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$) в реакции прямого селективного окисления сероводорода: 1 – Co_3O_4 , 2 – V_2O_5 , 3 – Fe_2O_3 , 4 – Cr_2O_3 , 5 – Mn_2O_3 , 6 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ТАБЛИЦА 1

Результаты лабораторных испытаний ванадийтитанооксидных катализаторов

Массовая доля активного компонента, %	$S_{уд}$, м ² /г	$P_{ср}$, МПа	Конверсия, %	Селективность, %
0.6	330	23.5	96	100
1.2	310	20	97	100
5.0	210	28	87	100

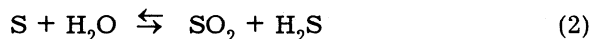
Условия проведения испытаний приведены ниже:

Температура, °С	250
Время контакта, с	0.3
Объемная доля сероводорода, %	10
Соотношение реагентов	Стехиометрическое

В дальнейшем катализатор был также испытан при содержании кислорода выше стехиометрического, имеющем место в условиях опытных испытаний. Результаты испытаний приведены на рис. 5. Как видно, катализатор обеспечивает высокий выход серы даже при таком соотношении реагентов.

Окисление сероводорода в присутствии паров воды

Негативное воздействие паров воды на параметры целевого процесса отмечено многими авторами [14, 15]. Оно обусловлено, во-первых, кинетическим торможением скорости реакции, которое особенно сказывается при пониженных температурах (150–170 °С); во-вторых, протеканием в присутствии избыточного числа молекул воды в газовой фазе обратной реакции Клауса (2) с образованием диоксида серы:



Ванадийоксидный смешанный катализатор устойчиво функционирует при содержании паров воды до 30 % (рис. 6). Видно, что селективность существенно падает при введении паров воды объемной долей 60 % только в области температур свыше 200 °С, в то же время катализатор сохраняет неизменно высокую активность и селективность при темпе-

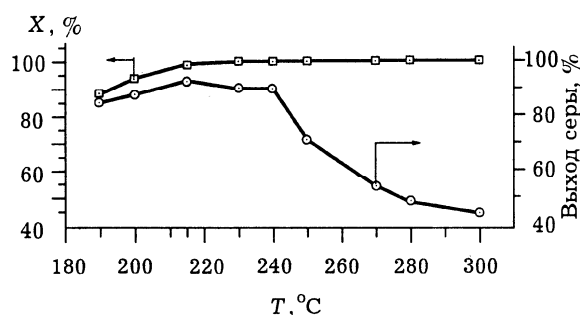


Рис. 5. Суммарная конверсия сероводорода X и выход серы для ванадийоксидного катализатора в зависимости от температуры при содержании кислорода выше стехиометрического (объемная доля H_2S 1.5 %, кислорода – 6 %). Время контакта 0.3 с.

ратурах 150–200 °С. Наблюдаемые явления можно объяснить, учитывая тот факт, что при температурах ниже точки росы серы (180–200 °С для данной концентрации) происходит ее осаждение на поверхности катализатора. Как показано в работе [16], в данных условиях сера проявляет автокаталитические свойства. С другой стороны, пленка серы эффективно блокирует поверхность исходного компонента и препятствует протеканию реакции (2). При повышении температуры вся сера переходит в газовую фазу, а на поверхности катализатора протекает реакция взаимодействия серы с парами воды с образованием диоксида серы и сероводорода, что ведет к уменьшению селективности процесса.

Интересным с практической точки зрения представляется экспериментальный результат, показывающий, что при очень высоких

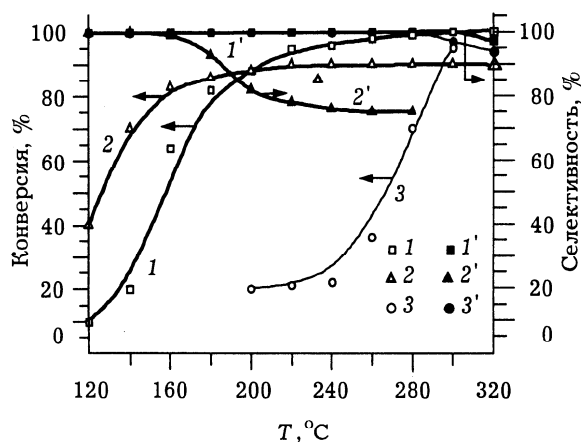


Рис. 6. Влияние концентрации паров воды в реакционной смеси на активность и селективность сложного оксидного катализатора. Объемная скорость, ч⁻¹: 3600 (1), 10⁴ (2), 10⁵ (3); объемная доля паров воды, %: 3 (1'), 60 (2'), 95 (3').

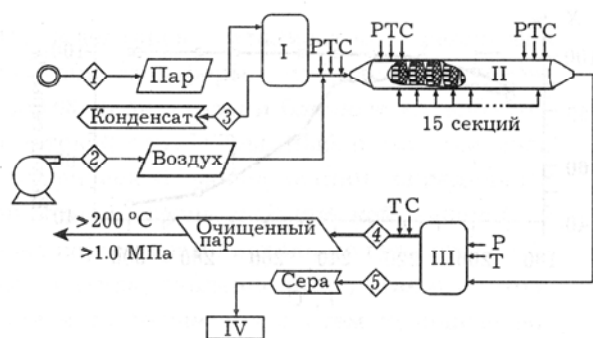


Рис. 7. Технологическая схема опытной установки очистки геотермального пара методом прямого каталитического окисления сероводорода до элементарной серы на блочных катализаторах сотовой структуры: I – сепаратор, II – каталитический реактор, III – конденсатор серы, IV – емкость для сбора серы; 1–5 – номера потоков, P, T, C – точки контроля.

объемных скоростях ($100\,000\text{ ч}^{-1}$) удается достичь высокой эффективности процесса (1), даже при высоком содержании паров воды в газовой фазе (объемная доля 95 %). Таким образом, при очень малом времени контакта ($\tau = 0.3\text{ с}$) благодаря кинетическому контролю реакция окисления сероводорода протекает с заметно более высокой скоростью, чем реакция (2).

Для проверки технологии в натуральных условиях Мутновского месторождения парогидротермов (п-ов Камчатка) специалистами Института катализа СО РАН и “Камчатск-энерго” спроектирована и смонтирована опытная установка. В Институте катализа были приготовлены опытные партии ванадийоксидного катализатора сотовой структуры.

Описание пилотной установки

Установка, схема которой приведена на рис. 7, включает следующие основные узлы:

- узел подачи и дозирования геотермального пара;
- узел подачи и дозирования кислорода;
- 15-секционный каталитический реактор;
- узел отделения и вывода серы.

Реактор был загружен блочным катализатором сотовой структуры. Установка была подключена к выходу из сепаратора пара скважины 014 Мутновского месторождения, питающей турбину Р 02/К 04 (рис. 8).

Условия проведения испытаний приведены ниже:

Расход геопара, кг/ч	40–200
Давление геопара, МПа	0.6–1.0
Температура, °С	160–180
Загрузка катализатора, кг	110

Основные результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно, при расходе парогазовой смеси 40 кг/ч, что соответствует времени контакта 4 с, удается достичь практически полного извлечения сероводорода в виде элементарной серы. Необходимо отметить, что по результатам хроматографического анализа не было зафиксировано образования диоксида серы, т. е. процесс обеспечивает селективное извлечение сероводорода в виде элементарной серы в течение всего времени эксплуатации пилотной установки.

Результаты последующих контрольных испытаний подтвердили, что катализатор практически полностью сохранил исходные структурно-механические характеристики. Активность образцов катализатора в тестовой реакции ($V_{об} = 6000\text{ ч}^{-1}$, объемная доля H_2S равна 10 %) осталась на прежнем уровне.

Исследования, проведенные с помощью метода РФЭС (рис. 9), позволили установить наличие микропримесей (Zr и Ва) в отработанном катализаторе. Наличие этих примесей, по-видимому, обусловлено их сорбцией из потока геотермального пара. Однако присутствие этих примесей не оказало существенного

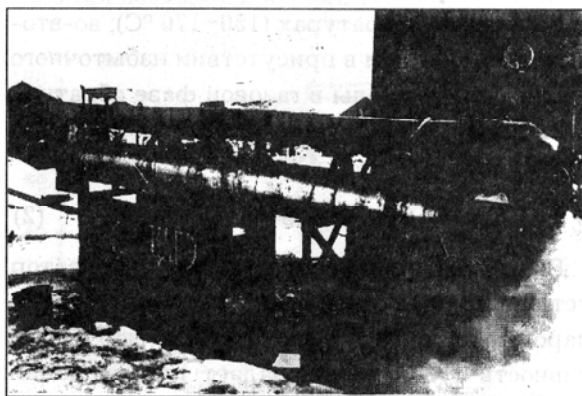


Рис. 8. Опытная установка очистки геотермального пара на Мутновском месторождении парогидротермов.

ТАБЛИЦА 2
Результаты испытаний опытной установки

Давление пара, МПа	Температура пара, °С	Расход пара, кг/ч	Степень очистки, %
0.62	162	120	80
0.73	166	99	93
0.81	172	40	95
0.72	168	50	97
0.66	166	30–35	99.9
0.65	165	50	99.9
0.64	164	70	89

влияния на активность катализатора в целевой реакции.

ВЫВОДЫ

1. Результаты лабораторных испытаний показали, что ванадийоксидные нанесенные системы являются наиболее активными в реакции селективного окисления сероводорода до элементарной серы при температурах ниже 200 °С.

2. Катализаторы на основе пентаоксида ванадия сохраняют высокую активность и селективность при увеличении избытка кислорода сверх стехиометрического количества и введении в реакционную смесь паров воды объемной долей до 95 %.

3. Предложена технология очистки геотермального пара от сероводорода прямым окислением H_2S до элементарной серы на блочных катализаторах сотовой структуры.

4. На Мутновском месторождении геотермального пара по предлагаемой технологии создана пилотная установка и наработаны опытные партии ванадийсодержащего блочного катализатора сотовой структуры.

5. Испытания продемонстрировали высокую эффективность технологии.

6. В процессе ресурсных испытаний в течение 2500 ч катализатор сохранил высокую активность и структурно-механические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Sulphur*, 13 (1994) 232.
- 2 Leppin and A. Dalrymple, Proc. Intern. Gas Research Conf., 1995, Cannes, France.
- 3 M. Williamson, *Oil & Gas J.*, 12 (1995) 117.
- 4 Z. R. Ismagilov, K. I. Zamaraev, S. Khairulin *et al.*, Pat. 4886649 USA, 1989.
- 5 B. W. Gamson and R. H. Elkins, *Chem. Eng. Progress*, 49 (1953) 203.
- 6 Pat. 4196183 USA, 1980.
- 7 Pat. 4358427 USA, 1982.
- 8 A. Trovalleri, F. Felluga, C. De Leitenburg *et al.*, Proc. 1st Intern. Symp. on Environmental Catalysis, Pisa, Italy, 1995.
- 9 Z. R. Ismagilov, Proc. 1st Intern. Seminar "Monolith Honeycomb Supports and Catalysts", St. Petersburg, 1995.
- 10 А. с. 1608109 СССР, 1990.
- 11 Z. R. Ismagilov, V. V. Kuznetsov, D. A. Arendarskii *et al.*, Proc. 11th Intern. Congress on Catalysis, Baltimore, USA, 1996.
- 12 R. Khairulin, Z. Ismagilov and A. Kerzhentsev, Proc. 2nd World Congress on Environmental Catalysis, Miami, USA, 1998.
- 13 З. Р. Исмагилов, Г. Б. Баранник, Р. А. Шкрабина, *Рос. хим. журн.*, 37 (1993) 48.
- 14 P. Mars and D. W. Van Krevelen, *Chem. Eng. Sci. Special Suppl.*, 3 (1949) 41.
- 15 Т. Г. Алхазов, А. И. Кожаров, И. М. Мирзоев, *ЖПХ*, 64 (1991) 238.
- 16 M. Stejns and P. Mars, *J. Catalysis*, 35 (1974) 74.

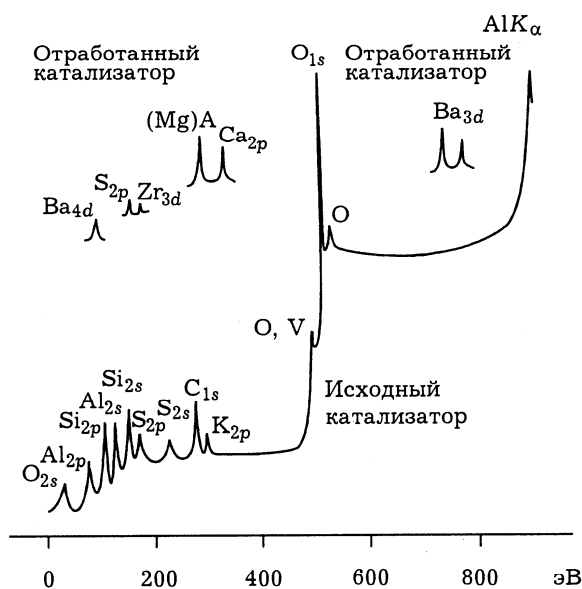


Рис. 9. Рентгенофотоэлектронные спектры исходного и отработанного катализаторов.



Development of Catalytic Technologies for purification of gases from Hydrogen Sulfide based on direct selective Catalytic Oxidation of H₂S to elemental Sulfur

Z.R. Ismagilov^{1*}, S.R. Khairulin¹, M.A. Kerzhentsev¹,
A.M. Mazgarov², A.F. Vildanov²

¹Boreskov Institute of Catalysis, 630090, Novosibirsk 90, Prospekt Ak.Lavrentieva, 5, Russia

²All-Russian Institute of Hydrocarbon Raw Materials, 420045, Kazan, Ershova, 35A, Russia

Abstract

In the Boreskov Institute of Catalysis in cooperation with specialists of All-Russian Institute of Hydrocarbons Raw Materials novel methods of purification of fossil fuels based on oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur have been developed. In this paper the results of laboratory and pilot plant testing of the technologies are presented.

Introduction

Hydrogen sulfide is known as one of the most toxic atmospheric pollutants. Acid rains, depression of vegetation, dying of aqueous flora and fauna, increase in respiratory and oncological diseases are typical consequences of the adverse effect of hydrogen sulfide and toxic products of its processing, such as sulfur dioxide, carbon oxide-sulfide, carbon disulfide. Sources of hydrogen sulfide emission to atmosphere are mainly man-caused, the most important of them being the extraction and processing of oil and hydrogen sulfide containing natural gas. Natural gases with a high content of H₂S are very common (e.g. Astrakhan gas field in Russia, Karachaganak gas field, Tengiz oil-gas field in Kazakhstan, Jiu-Ji-Lyan` in China, Bearberry in Canada), and they are playing very significant role in the world's energy balance. On the other hand, hydrogen sulfide is an important raw material for elemental sulfur production. Sulfur, in its turn, is a starting material for sulfuric acid synthesis [1]. That is why the problem of the development of environmentally friendly technologies of utilization of hydrogen sulfide containing gases resulting from fossil fuels extraction and processing is a challenge to the world community.

There are many methods of H₂S removal from gaseous mixtures. The ones most developed to date are methods based on the use of different sorbents, such as diethanolamine, monoethanolamine and synthetic zeolites. Despite rich experience accumulated in this field and a rather high efficiency, all these methods only isolate acid components (H₂S and CO₂), and they have to be used in the combination with other processes to produce sulfur, usually with the conventional Claus process based on catalytic oxidation of H₂S by SO₂. At present the Claus process is the most recognized technology for sulfur production from fossil fuels. This process has many stages, and it has evident environmental drawbacks, because initially H₂S is burned in flame resulting in the formation of toxic side products, such as COS, CS₂ and nitrogen oxides. At present the efforts of many companies are directed to the improvement of different stages of the conventional Claus process: the use of oxygen as an oxidizer (COPE[®] process), improved catalysts (CRS-31 by Rhone-Poulenc) and installation of tail-gas purification systems (the cost of which reaches 40% of the total investment), such as SCOTT[®], Superclaus[®], etc.

Another group of methods is based on direct catalytic oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur, which has been considered in some cases as a more efficient way to solve the problem of purification of fossil fuels from H₂S with simultaneous sulfur production [2]:

*Corresponding author: phone: +7(3832) 341219, fax:+7(3832) 397352, e-mail: zri@catalysis.nsk.su



This process has the following advantages:

1. it is continuous;
2. it leads directly to sulfur formation;
3. the operating conditions are very "soft", providing the possibility to oxidize hydrogen sulfide in natural gases without noticeable conversion of hydrocarbon part of these gases.

However, since reaction (1) is highly exothermic ($\Delta H = -221$ kJ/mole) technological problems of efficient heat removal from a fixed catalyst bed limit the application of this technology to gas streams with H_2S concentration below 10 vol.%. There are several commercial processes based on direct oxidation of H_2S to sulfur, like **MODOP**[®], **CATASULF**[®], etc., developed for specific goals, mainly for cleaning tail gas of Claus units.

A few years ago in the Boreskov Institute of Catalysis the technology of hydrogen sulfide direct catalytic oxidation in a fluidized catalyst bed, that has no restrictions on H_2S concentration has been developed. A raw hydrogen sulfide containing gas is supplied to the reactor with a fluidized bed of catalyst, simultaneously oxygen (or air) is fed into the catalyst bed by a separate flow. Prior to reagents supply, the catalyst bed is heated in order to initiate the catalytic reaction. The excessive heat of the exothermic reaction of H_2S oxidation is efficiently removed by a heat-exchanger immersed into the fluidized bed. The bed temperature is controlled by the regulation of the amount of heat removed from the bed with a heat-exchange agent [3-5].

New possibilities extending the range of the application of the technology of direct H_2S oxidation are provided by monolithic honeycomb catalysts recently designed for this process, which possess several technological advantages over granulated catalysts (most important of them low pressure drop), especially for the gases with low excessive pressure and for purposes when the pressure loss is unacceptable. [6]. These catalysts are promising for purification of tail gases and removal of H_2S from geothermal steam.

Results

Catalytic oxidation of hydrogen sulfide in a fluidized catalyst bed

Laboratory study

Experimental study of the reaction of H_2S direct catalytic oxidation was carried out in a flow setup

with a vibro-fluidized catalyst bed. Mixture $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ or $\text{H}_2\text{S} + \text{RH}$ was supplied from a gas cylinder to a mixing unit, where it was diluted with air. Reagents ratio $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ was varied within 0.3-2.0, depending on experimental goal. Flow rate of H_2S containing mixture was 1L/hour, and that of air was varied according to the reagents ratio. Inlet H_2S concentration ranged from 5 to 20 vol.%. Mixture was analyzed using GC "Tsvet-500" with TCD. Helium was used as a carrier gas, its flow rate being 30 ml/min. Separation of the gas mixture components occurred in two columns - with NaX and Porapak Q. NaX column (1m x 3 mm) worked at $T = 20^\circ\text{C}$ to separate O_2 , N_2 , (CO , CH_4). Porapak Q column worked at $T = 150^\circ\text{C}$ to separate CO_2 , H_2S , SO_2 and H_2O . The reaction was performed at $T = 130-300^\circ\text{C}$ and contact time τ ranging from 0.1 to 3.0 s.

Fig. 1 shows the comparison of H_2S oxidation over alumina and magnesium-chromium oxide catalyst. It can be seen that alumina performance in H_2S oxidation is inferior to that of Mg-Cr catalyst. The sulfur yield determined as the product of H_2S conversion and reaction selectivity to sulfur is less than 60% in all the range of the temperatures studied which may be attributed to the proceeding of the reverse Claus reaction over alumina, i.e. reaction of sulfur with water producing H_2S and SO_2 . Mg-Cr catalyst exhibits a high selectivity up to 300°C , which drops sharply at higher temperatures, possibly due to the initiation of H_2S gas phase oxidation to SO_2 proceeding via radical chain mechanism.

The effect of hydrocarbons in the composition of the initial gas mixture on parameters of the reaction of H_2S direct oxidation is the issue of fundamental importance in the development of processes of purification of fossil fuels from hydrogen sulfide. Initially the separate oxidation of hydrogen sulfide and propane was studied over Mg-Cr catalyst under similar conditions. In the both cases the ratio reagent/oxygen was kept stoichiometric: 2.0 for H_2S partial oxidation and 0.2 for propane deep oxidation. As can be seen from the results obtained (Fig. 2), the temperature regions where these reactions take place are sufficiently separated. Thus, at temperatures $220-260^\circ\text{C}$ when the sulfur yield is close to 100%, the reaction of propane oxidation proceeds at a very

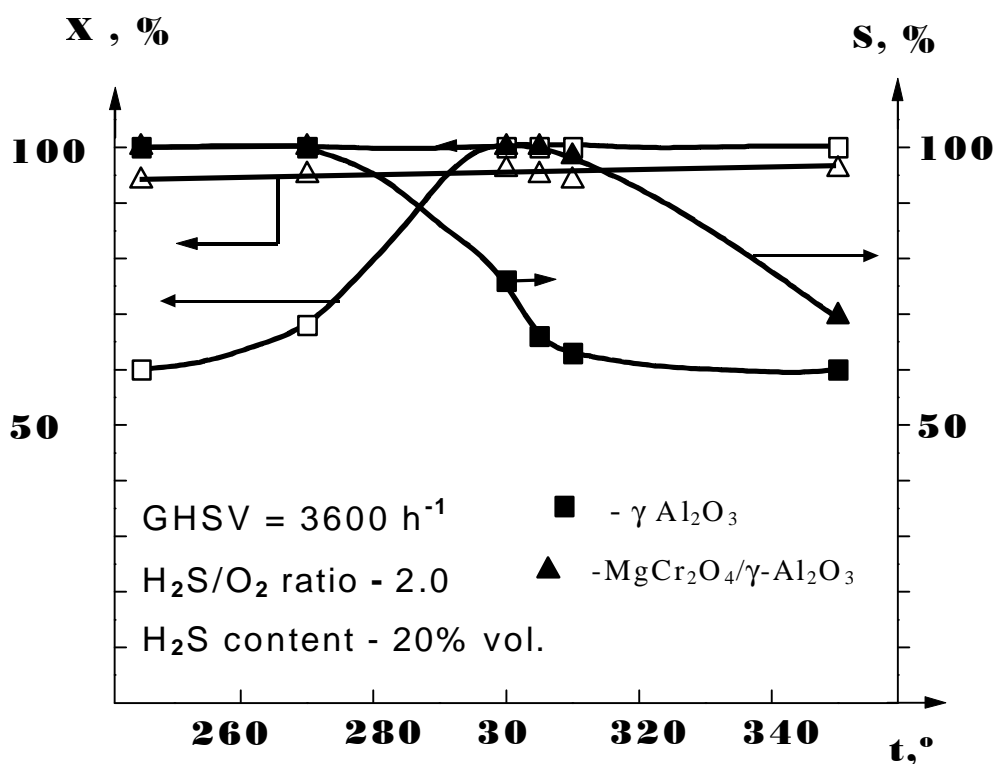


Fig. 1 H_2S conversion and selectivity vs temperature on catalysts $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

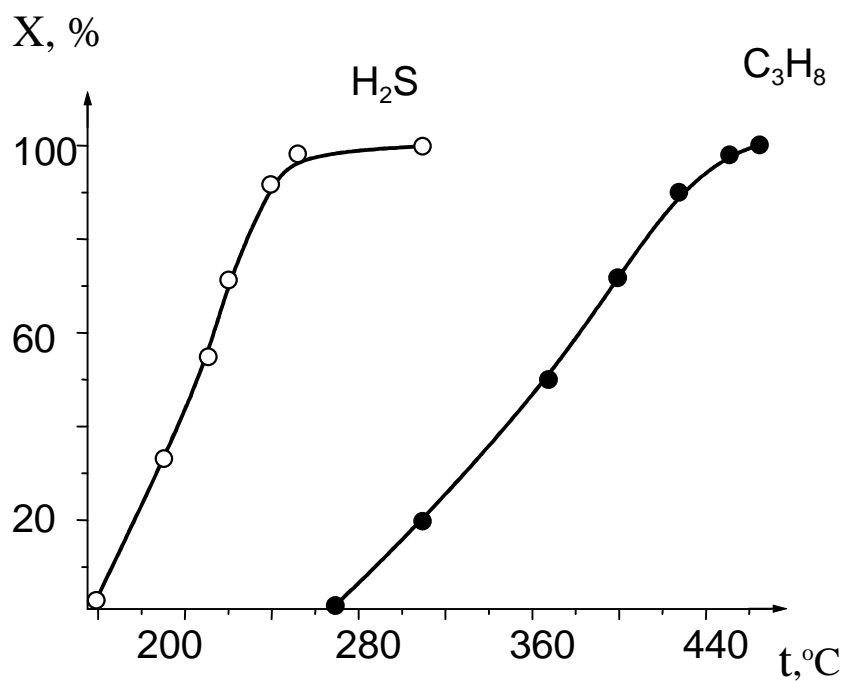


Fig. 2. Temperature dependencies of hydrogen sulfide and propane conversions over $\text{MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Table 1.Results of study direct catalytic oxidation of H₂S in the composition of hydrocarbon containing

Gas mixture components	Gas composition, vol. %	
	Reactor inlet	Reactor outlet
H ₂ S	4.6	0.03
CO ₂	5.1	5.2
O ₂	2.4	0.1
N ₂	10.1	10.3
CH ₄	70.8	77.6
C ₂ -C ₅	7.1	7.6
SO ₂ ³⁰⁰	-	-
SO ₂ ^{330*}	-	0.02

slow rate. It is worth to note also that hydrogen sulfide has deactivating effect of on catalysts for hydrocarbon transformations (deep and partial oxidation, cracking, reforming, etc.) [7-8], thus it should be expected that in the case of the joint presence of H₂S and hydrocarbons in a gas mixture H₂S mainly the reaction of H₂S partial oxidation will take place, because the catalysts will be deactivated with respect to reactions of hydrocarbon transformations retaining sufficient activity for the goal reaction of H₂S oxidation.

The oxidation of H₂S in the composition of complex mixture containing hydrocarbons simulating real natural gas was studied directly over the Mg-Cr catalyst. The results of the experiments performed at 300°C and volume space velocity of 3600 h⁻¹ are given in Table 1. The data obtained demonstrate that the composition of the hydrocarbon portion of the mixture remains unchanged at the maximum temperature 300°C within the optimum range of 250-300°C. It was also shown that the introduction of hydrocarbons to gas mixtures containing H₂S has a positive effect on selectivity to sulfur especially at higher temperatures up to 330°C, which may be attributed to possible reduction of SO₂ to sulfur by hydrocarbons or by CO formed upon hydrocarbon incomplete oxidation.

Pilot tests.

The proposed process of H₂S one-stage catalytic oxidation to sulfur was tested in a pilot installation at the Ufimsky Refinery (Fig. 3) with the mixture simulating the composition of the acid gas formed upon processing of Karachaganak

natural gas. The capacity of the installation with respect to raw gas prepared by mixing H₂S with CO₂ was 10-50 m³/h. The tests were conducted as follows. The raw H₂S containing gas was taken from the monoethanolamine sorption unit at the Ufimsky Refinery and mixed with CO₂ from gas cylinders in a mixing unit. The resulting gas mixture was heated to 200-220°C in the electric heater and fed to the lower part of the catalytic reactor to be oxidized by air stream also preheated to 200-220°C in a fluidized catalyst bed. The reaction of H₂S oxidation proceeds with heat evolution, so in order to maintain optimum temperatures of 250-300°C, the excess heat was removed by a coil heat exchanger immersed into the bed, with 90-100°C water at the inlet and steam at the outlet.

Sulfur vapor produced in the reaction is directed to a sulfur condenser, where it condenses, and the resulting liquid sulfur is collected in a tank. The residual sulfur in the exhaust gas stream is removed by polyethyleneglycol in a sulfur trap at 160°C.

The results of the tests are given in Table 2. The data in the Table show that the H₂S conversion equals 97.8-98.9%, with the selectivity to sulfur being 97-99%. The installation allows to obtain commercial sulfur of the type 99.000 with a quality corresponding to the State Standard.

During testing stable bed temperature and fluidization regimes were maintained, and the catalyst IC-12-72 exhibited stable performance characteristics of activity and selectivity, which is the evidence of efficiency of the process developed and reliability of the design of the installation.

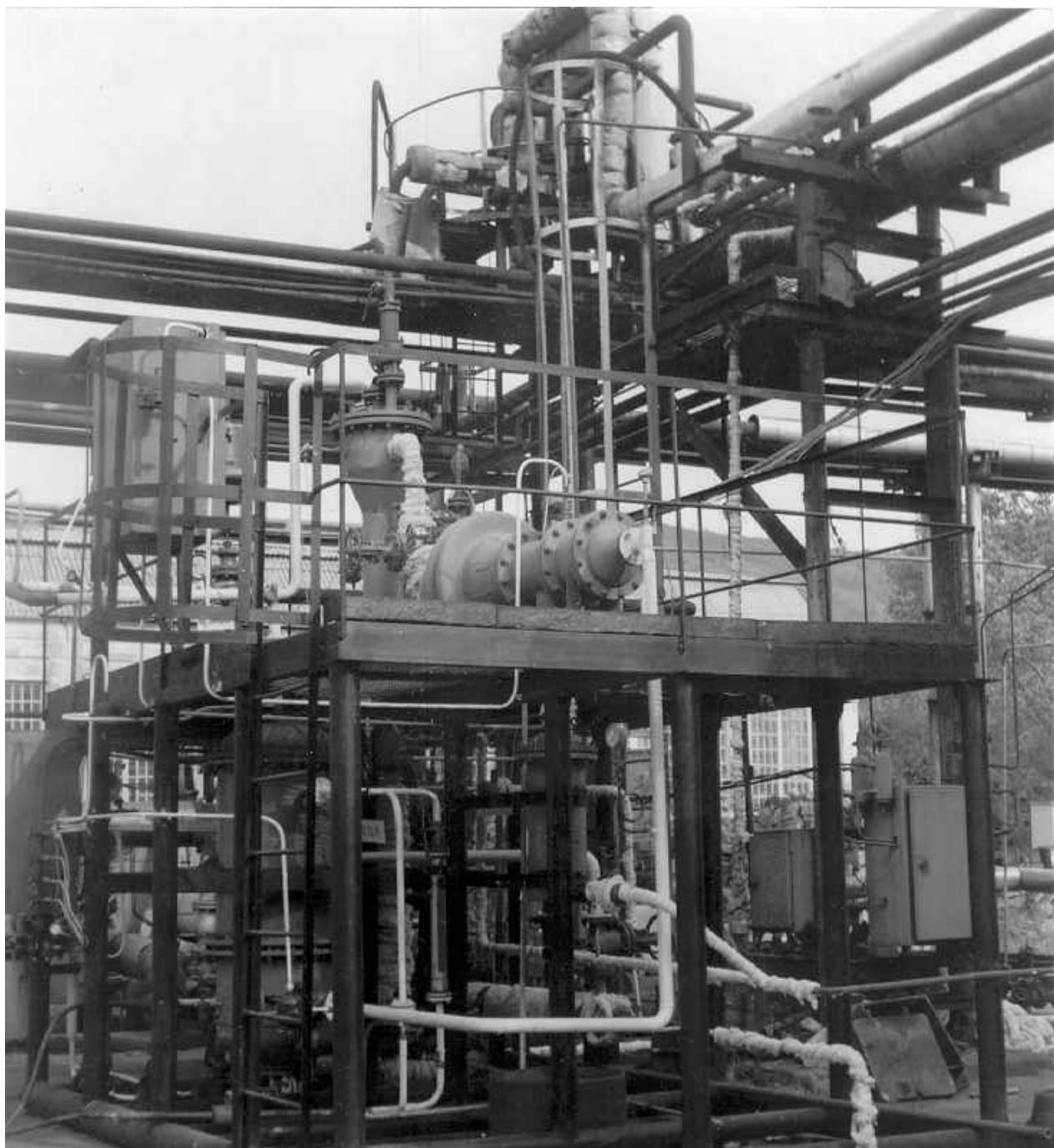


Fig. 3. Pilot installation at the Ufimsky Refinery.

Table 2

Results of the tests of the pilot installation at the Ufimsky Refinery

T°C	C _{H₂S} , vol.-%	Conversion, %	Selectivity to S, %
260	25	97.8	99.0
350	30	98.9	97.3
300	35	98.3	98.5
300	40	98.5	99.0

Experimental-industrial tests

The technology was tested at experimental-industrial scale at Shkapovo Gas Processing Plant, in Priyutovo, Bashkortan, Russia. This Plant was built for reprocessing of associated gas at Shkapovo oil field. The gas is treated by monoethanolamine absorption unit to remove H₂S and CO₂ and then fractionated to produce commercial products. The acid gas desorbed from monoethanolamine purification unit contains from 20 to 60% H₂S. Up to now, the acid gas was burned in torch and the products of combustion – predominantly SO₂ and unreacted H₂S were emitted to the atmosphere. To prevent the atmosphere pollution and utilize H₂S from the acid gas an experimental-industrial installation for H₂S direct catalytic oxidation was designed and constructed. The schematic diagram of the installation is given in Fig. 4. The raw gas for the installation is the acid gas supplied from the desorber column. The main parameters of the installation are given below:

Capacity with respect to acid gas, nm ³ /h	up to 300
Capacity with respect to sulfur produced, t/h	up to 0.2
Catalyst loading, t	0.1
Catalyst type	IC-12-72(MgCr ₂ O ₄ /γ-Al ₂ O ₃)

The tests of the installation allowed to optimize operating parameters and ensure the efficiency of H₂S conversion to sulfur at a level of 97%. The capacity of this installation is sufficient for the requirements of the Plant for acid gas reprocessing. Thus, the possibility to replace the Conventional Claus process by a new one-stage process of H₂S catalytic oxidation was demonstrated.

Direct oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over monolithic honeycomb catalysts

Purification of tail-gas of the Claus units

The process of Claus unit tail gas purification using honeycomb catalysts was tested at experimental-industrial plant in the Novo-Ufimsky Refinery, Ufa. The conditions of tests are given below:

Gas supply to the plant, Nm ³ /h	up to 7000
H ₂ S concentration, vol.-%	0.2-3.0
SO ₂ concentration, vol.-%	0.1-0.3
Catalyst loading, t	3

The efficiency of H₂S removal was up to 95-98%. The experience of one year testing of the plant has shown that the catalyst retains its structural and mechanical properties (mechanical strength changes from 48.0 to 46.2 kg/cm²). The activity measured under standard conditions (250°C, V=7200 h⁻¹) has decreased only by 8-11% for samples taken from various parts of the reactor.

Purification of geothermal steam

Geothermal steam considered as an alternative source of electrical and heat energy usually contains admixture of hydrogen sulfide. It causes equipment corrosion and environment pollution. All modern methods for purification of geothermal steam deal with so called compressor exhaust, i.e. the steam at the turbine outlet. Thus the turbine equipment is not protected from a drastic impact of hydrogen sulfide. Basing on the experience in the development of processes of H₂S direct selective catalytic oxidation, we developed the method of purification of geothermal steam entering the turbine using honeycomb

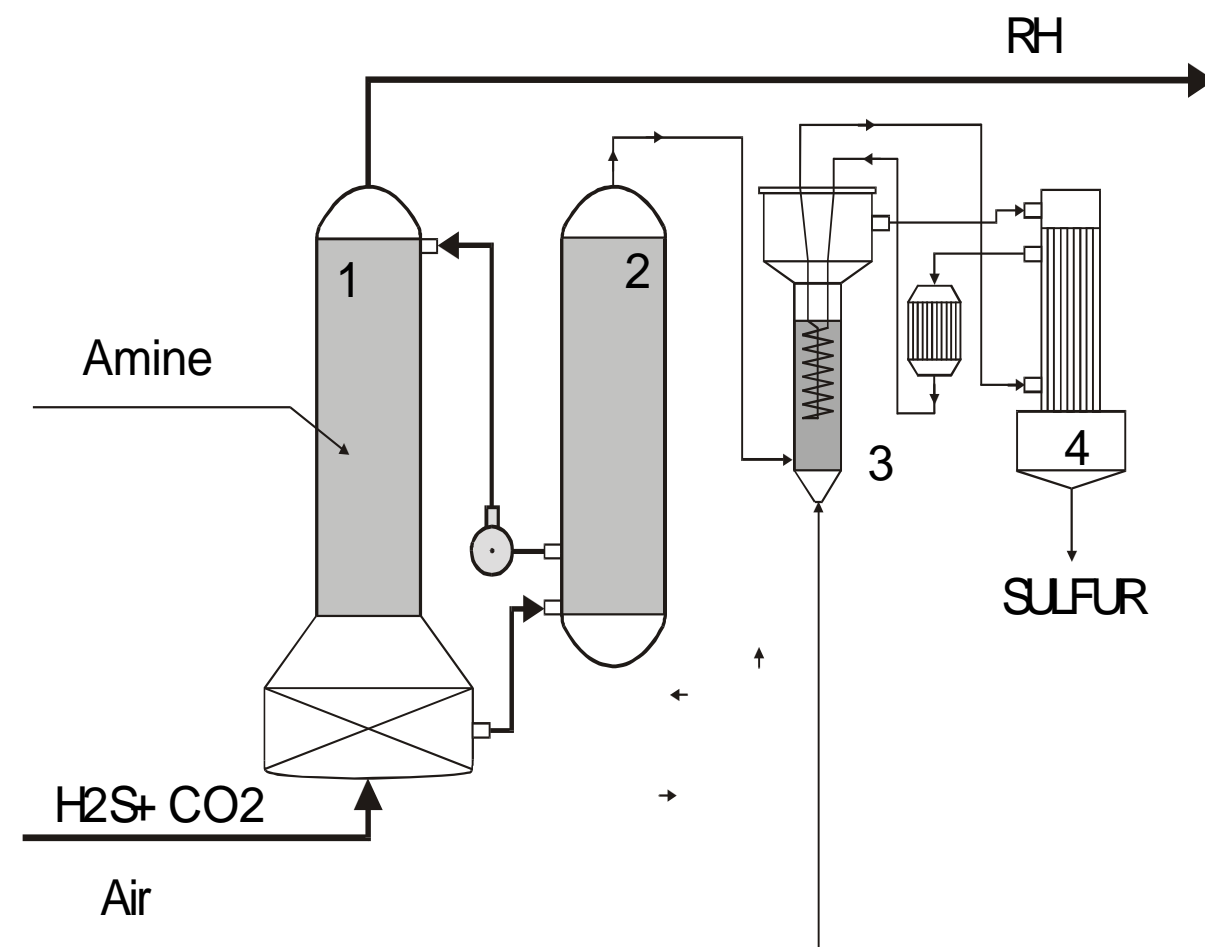


Fig. 4. Schematic diagram of the experimental - industrial plant at Shkapovo Gas Processing Plant:

1. Absorber
2. Desorber
3. Catalytic reactor
4. Sulfur condenser

monolithic catalysts. The unique properties of honeycomb monoliths provide conservation of initial steam parameters, and thus catalytic purification system has no significant effect on the turbine energetic parameters.

The comparative laboratory studies of supported catalytic systems showed that the catalyst based on vanadium pentoxide exhibits the highest activity and selectivity to sulfur in the reaction of hydrogen sulfide oxidation even after long exposure in an autoclave under 2.0 MPa of water vapor.

Based on the results obtained a pilot batch of catalysts was manufactured. The pilot plant with characteristics listed below was designed and built

at Mutnovskoe deposit (Kamchatka peninsula, Russia).

Main characteristics of the pilot plant:

Capacity (geothermal steam), t/h	up to 0.5
Monolithic catalyst loading, kg	100

Operation conditions:

T, °C	150-180
Pressure, MPa	0.5-0.8
H ₂ S conversion, %	≥ 99

The results of the tests of the pilot plant are given in Table 3. It was shown that at a space velocity of

Table 3

Results of the tests of the pilot plant at the Mutnovsoe deposit of geothermal steam

N ^o	Steam pressure, MPa	Steam temperature, °C	Steam feed rate, kg/h	Degree of H ₂ S removal, %
1	0.62	162	120	80
2	0.73	166	99	93
3	0.81	172	40	95
4	0.72	168	50	97
5	0.66	166	30 - 35	99.9
6	0.65	165	50	99.9
7	0.64	164	70	89

3600 h⁻¹ the efficiency of H₂S conversion to elemental sulfur was close to 80%. With space velocity reduced to 1000-1500 h⁻¹ the efficiency of purification increased to 99-99.9%. No sulfur dioxide was detected after the catalytic reactor. The study of the catalyst unloaded from the reactor after 2500 h of continuous operation showed that it retained its mechanical strength and phase composition.

Conclusions

Two modifications of efficient one-stage catalytic technology of direct H₂S oxidation to elemental sulfur were developed and tested - in a fluidized catalyst bed and over monolithic honeycomb catalyst.

We believe the promising fields for the implementation of the developed technologies to be:

1. purification of the natural gas upon the initial blowing of gas wells during well testing procedure,
2. processing of natural gas instead of Claus process
3. H₂S removal from tail gas in gas processing plants and refineries,
4. purification of oil-associated gases,
5. purification of geothermal steam.

References

1. Wenzel, J. M, Werner, J., J. Can. Petroleum Technology 28:83 (1989).
2. Grekel H. B., Oil & Gas Journal 57:54 (1959).
3. Z. R. Ismagilov, K. I. Zamaraev, S. R. Khairulin et al. US Patent N^o 4.886.649 (1988).
4. Ismagilov, Z. R., Dobrynkin, N. M. Ismagilov, F. R., Khairulin, S. R., Oil & Gas Journal N^o 7:81(1994).
5. Ismagilov, Z. R., Kerzhentsev, M. A., Khairulin, S. R. et al., Hydrocarbon Technology International Quarterly: 1994/1995 Winter Issue, pp.59-64.
6. Ismagilov, F. R., Khairulin, S. R., Ismagilov, Z. R et al., The technology of catalytic purification of hydrogen sulfide containing gases over honeycomb monolith catalysts, Proc. First Int. Seminar on Monolith Honeycomb Supports and Catalysts, Vol.2, pp.206-207 (1995).
7. Komashko, G. À., Zazhigalov, V. À., Proceedings of First All-Union Workshop on Catalysts Deactivation, Ufa, 1985 (In Russian).
8. Farrauto, R. J., Wedding, B., Journal of Catalysis, 33:249 (1979).

Received 27 August 1999

H₂S decomposition activity of TS carbon derived from furan resin

Jun-ichi Ozaki^{a,*}, Yoko Yoshimoto^a, Asao Oya^a, Takayuki Takarada^b,
Vadim V. Kuznetsov^c, Zinifer R. Ismagilov^c

^aDepartment of Chemistry, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

^bDepartment of Biochemistry and Chemical Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

^cDepartment of Environmental Catalysis, Borskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Received 9 April 2001; accepted 21 April 2001

Keywords: A. Catalytically grown carbon; B. Carbonization; C. Infrared spectroscopy; D. Catalytic properties

Carbon materials are fascinating because these materials can have desired properties by controlling the preparation processes. While there are many ways to control the carbonization process of organic substances, we have engaged in the addition of iron compounds to the precursor for that purpose [1–3]. The most striking effect of iron was found, when iron-containing carbons prepared from poly-(furfuryl alcohol) or phenol-formaldehyde resin mixed with ferrocene, were used as electrodes for an electrochemical reaction of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [4]. Further study revealed that the electrocatalytic activity has an intimate relation with the presence of a special type of carbon, TS carbon [5]. TS carbon stands for thermally stable turbostratic carbons, which means that they do not graphitize even at temperatures as high as 3000°C [6].

Electrochemical reactions take place on the surfaces of electrode materials, and electrocatalytic activity is observed when the electron transfer process that concerns the reactions is accelerated. Inhomogeneous catalytic reactions, on the other hand, can be said to involve the reconstruction of the atomic arrays of molecules. Electron transfer between the reactant and the catalyst surfaces is an important process in some reactions.

In the present study, we have examined the catalytic activity of the TS carbon for the decomposition of hydrogen sulfide: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$. This reaction is important from the following viewpoints: reducing the emission of a harmful gas to the environment and retrieving hydrogen gas to be used as a fuel [7–9].

A homogeneous benzene solution of a furan resin precursor supplied by Hitachi Chemical Co. Ltd. was prepared which also contained 3 wt.% Fe of ferrocene and 10 wt.% of trichloroacetic acid. After removing benzene from the solution, the mixture cured in an oven at 80°C for 48 h under an N₂ flow. The cured resin was, then, carbonized at 900°C for 1 h in a He stream. A control carbon sample, FR, was also prepared from the pristine

cured furan resin. Hereafter the iron-containing carbon and the control carbon are referred to as Fe-FR and FR, respectively. The BET surface areas of FR and Fe-FR were 39 and 159 m²/g, respectively.

The H₂S decomposition activity was studied by charging about 0.5 g of crushed carbon sample (0.25–1 mm) into a fixed bed reactor, of which temperature was linearly increased from room temperature to 700°C at 10°C/min under flowing 0.5 vol.% H₂S/N₂ gas. The residence time was fixed at 1 s. The effluent gas was analyzed with a gas chromatograph or a H₂S detector tube.

The surface of the Fe-FR sample was characterized by the CO-adsorption FTIR technique. After evacuating the pelletized sample at 400°C for 2 h in a conventional in-situ FTIR cell, the reference spectrum was obtained at room temperature. Then 1–2 Torr of CO was introduced to record the spectra both at the liquid nitrogen temperature or at room temperature.

The Fe-FR was identified as TS carbon, because it showed a characteristic X-ray diffractogram and electrocatalytic activity for $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Fig. 1 shows the temperature dependence of the activity for H₂S decomposition over the carbon samples. No activity was observed for FR up to 600°C, however an increasing activity was observed above 600°C. The activity of Fe-FR started to increase around 250°C with a maximum at around 300–400°C. After the maximum, the activity decreased and finally showed an increase above 600°C similar to the FR. It was also confirmed that no H₂S decomposition took place without carbons throughout the temperature range investigated. According to the literature, non-catalytic uniform decomposition of H₂S takes place above 740°C [8,9]. Combining the above observations, the reaction which took place above 600°C was caused by a catalytic effect of the carbon surface.

Fig. 2 shows the difference FTIR spectra of the adsorbed CO on the Fe-FR catalyst. Both spectra with two different measuring temperatures revealed the presence of iron species that could interact with gas phase CO. This supports the presence of the iron species on the surface of

*Corresponding author. Tel.: +81-277-301-352; fax: +81-277-301-353.

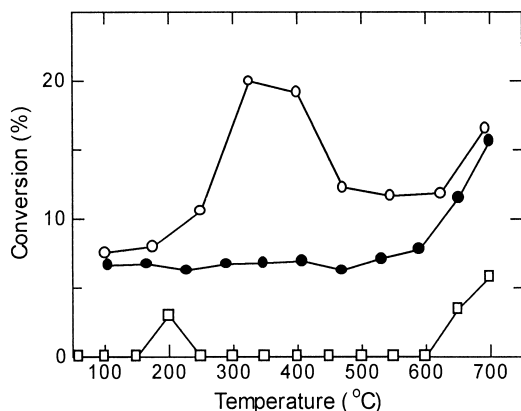


Fig. 1. Temperature dependence of the H_2S decomposition over different carbons. \square , FR; \circ , Fe-FR; \bullet , acid washed Fe-FR.

Fe-FR discussed above. Beside these Fe-peaks, there are also bands at higher wavenumber such as 2208 and 2218 cm^{-1} . These were assigned to CO adsorbed on Lewis acid sites [10], which were probably located on the surface of the carbon, because these sites cannot be observed in the common Fe catalytic system.

In order to clarify the role of the surface iron species, we conducted removal of surface iron species by treating Fe-FR with hydrochloric acid. As shown in Fig. 1, the hump in the conversion curve for Fe-FR completely vanished. Thus, the surface iron species was responsible for the hump, while the surface of the carbon was responsible for the activity that was constant up to 600°C and increased thereafter.

Although the temperature dependences between FR and Fe-FR are similar to each other, there is a difference in the conversion. This could be attributed to the difference in the numbers of the active sites on the carbons. The active sites

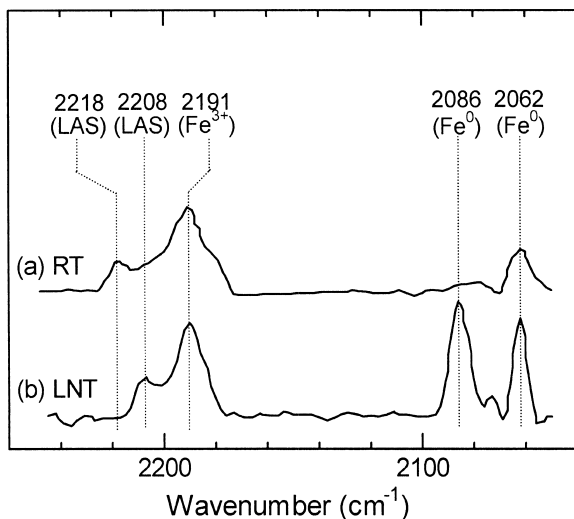


Fig. 2. FTIR spectra of the CO molecules adsorbed on Fe-FR.

in the transition metal sulfide catalysts for H_2S decomposition are claimed to be the unsaturated metal sites where the ligand sulfurs are missing [8,9]. Because this kind of site acts as a Lewis acidic site, we temporarily consider that the Lewis acidic sites found in FTIR should be responsible for the H_2S decomposition activity of carbons. Such sites would be abundant in Fe-FR and the acid washed Fe-FR samples.

In summary, it was revealed that the electrochemically active carbon, TS carbon, was also catalytically active in the H_2S decomposition reaction. The reactivity was divided into two-temperature regions, the low temperature and the high temperature reactions. From CO-adsorption FTIR and acid washing studies, the surface iron species was found to be responsible for the former reaction, while the Lewis acidic site was inferred to be the reason for the latter reaction. Further study on the nature of the TS carbon is required.

Acknowledgements

This study was conducted as a project of the Proposal-based International Joint Research Program, entrusted by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), 2000 fiscal year.

References

- [1] Ozaki J, Nishiyama Y. The relationship between electrical conductivity and an infrared absorption parameter of carbons derived from several polymers. *J Appl Phys* 1989;65(7):2744–9.
- [2] Ozaki J, Watanabe T, Nishiyama Y. The effect of ferrocene on the carbonization of poly(vinylidene chloride). *J Phys Chem* 1993;97:1400–5.
- [3] Ozaki J, Nishiyama Y. Effect of iron on the infrared photoresponse of carbon/n-Si junctions prepared by plasma decomposition of propylene and ferrocene. *J Appl Phys* 1995;77(9):4459–62.
- [4] Ozaki J, Mitsui M, Nishiyama Y. Carbonization of ferrocene containing polymers and their electrochemical properties. *Carbon* 1998;36(1–2):131–5.
- [5] Ozaki J, Nozawa K, Oya A. Controlling factor of electrocatalytic activity of iron containing carbon materials. *Chem Lett* 1998;573–4.
- [6] Oya A, Marsh H. Phenomena of catalytic graphitization. *J Mater Sci* 1982;17:309–22.
- [7] Raymond MED. Make hydrogen from hydrogen sulphide. *Hydrocarbon Proc* 1975;54(7):139–42.
- [8] Meeyoo V, Adesina AA, Foulds G. The kinetics of H_2S decomposition over precipitated cobalt sulphide catalyst. *Chem Eng Commun* 1996;144:1–17.
- [9] Moffat SC, Adesina AA. The dissociation kinetics of H_2S over an alumina supported Co–Mo sulphide catalyst. *Catal Lett* 1996;37:167–72.
- [10] Paukshtis EA. In: *Infrared spectroscopy in heterogeneous acid–base catalysis*, Novosibirsk: Nauka, 1992, p. 254.



Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, V₂O₅)

T.V. Reshetenko, S.R. Khairulin, Z.R. Ismagilov *, V.V. Kuznetsov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akad. Lavrentieva Avenue 5, Novosibirsk 630090, Russia

Abstract

Experimental study of the reaction of heterogeneous decomposition of the hydrogen sulfide on bulk oxides γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃ and V₂O₅ in the interval of temperatures 500–900 °C have been performed. Reaction orders by H₂S for γ -Al₂O₃ and V₂O₅ are 2.0, and for α -Fe₂O₃ — 2.6; effective activation energies are respectively 72, 94 and 103 kJ/mol. Using the ESDR and XRD methods, it is shown that in the course of hydrogen sulfide decomposition reaction, the reduction of transition metal oxide catalysts (α -Fe₂O₃ and V₂O₅) and also the formation of sulfides under the influence of reaction media proceed. Interaction of hydrogen sulfide with aluminum oxide at low temperatures leads to formation of adsorbed species of H₂S as fragments HS⁻ and S²⁻, which upon heating 100–700 °C transfer into different species of sulfur: c-S₈, c-S₁₂, S₄. In separate experiments it was demonstrated that the higher the temperature of H₂S interaction with Al₂O₃, the larger number of adsorbed sulfur species are observed in the spectra. Molecular hydrogen sulfide interacts with the Al₂O₃ surface with formation compounds of sulfur with oxygen, which later transform into the final reaction product — elemental sulfur. © 2002 International Association for Hydrogen Energy. Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Hydrogen; Hydrogen sulfide; Decomposition; Metal oxide catalysts

1. Introduction

To date the evident advantages of hydrogen production by direct decomposition of H₂S are well known. This process has significant practical importance for the production not only of elementary sulfur but also hydrogen on the industrial scale. The decomposition of H₂S can be accelerated by using highly active heterogeneous catalysts. The thermodynamics of the thermal decomposition of H₂S is not favorable at low temperatures. For example, at temperatures below 550 °C the equilibrium concentration of H₂ is less than 1%, and even at 900 °C it is only 13%.

The use of membrane reactors can shift the equilibrium in the direction of higher hydrogen sulfide conversion due to the selective permeability of the reaction product hydrogen.

Different types of membrane reactors are studied [1–4]. For the purpose of separation of hydrogen from products of the thermal decomposition process of H₂S, zirconia (90 mol%)-silica (10 mol%) composite membrane coated on porous ceramic tubing were used [3]. A microporous Vycor-type glass tubing membrane of a mean pore diameter of 45 Å and alumina tubing membrane of a mean pore diameter of 1020 Å were investigated and when these membranes were applied to the direct decomposition of H₂S, the yield of H₂ increased by about two fold in comparison with the equilibrium data calculated for the process without hydrogen removal [4].

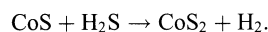
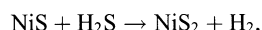
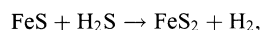
The sulfides [5–12] and oxides [11–14] of transition metals are used as the solid catalysts for heterogeneous high-temperature decomposition of hydrogen sulfide.

1.1. Metal sulfides

In search for the effective hydrogen sulfide decomposition catalysts, Kotera [5,6] and Fukuda [7] studied catalytic

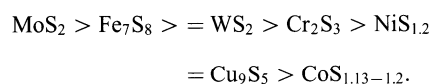
* Corresponding author. Tel.: +7-3832-341219;
fax: +7-3832-397352.
E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

activity of the following compounds: FeS, CoS, NiS, MoS₂, WS₂, at temperature 500–800 °C and pressure variation in interval 0.08–0.13 atm. It was shown, that FeS, CoS, NiS interact with hydrogen sulfide at high temperatures according to the following reactions:

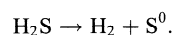
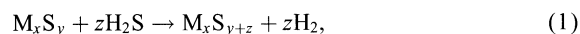


Disulfides formed in this reaction FeS₂, NiS₂ and CoS₂ exhibit rather low catalytic activity in H₂S decomposition. It was determined, that $E_a = 112.6$ kJ/mol in the H₂S decomposition reaction, where the MoS₂ powder has been used as a catalyst. The catalytic activity of MoS₂ is higher, than of WS₂ [7].

Chivers and Lau [8–10] compared the catalytic activity of some metal sulfide powders related to the hydrogen sulfide decomposition in the quartz reactor. Results of H₂S catalytic decomposition in the temperature interval 400–800 °C are published in [9]. For the series Cr₂S₃, MoS₂, WS₂ it was revealed, that MoS₂ is the most active catalyst at $T > 600$ °C, but Cr₂S₃ and WS₂ demonstrate greater yield of hydrogen at $T < 600$ °C, than MoS₂. It has been shown, that these sulfides do not change their phase composition under the influence of reaction media. For disulfides FeS₂, CoS₂, NiS₂, the thermal decomposition of MeS₂ to non-stoichiometric sulfide (Fe₇S₈, CoS_{1.13}-CoS_{1.2}, NiS_{1.2}) is observed at the temperatures ≈ 550 °C. Monosulfides FeS, CoS, NiS exhibit greater yield of hydrogen at the initial stages of reaction. Further on, as authors suggest, sulfidation of the catalysts is going on under the influence of reaction media, with formation of the non-stoichiometric sulfides, which are not the active catalysts for hydrogen sulfide decomposition. Taking into account data for copper sulfides CuS, Cu₂S, Cu₉S₅, the full list of studied sulfides can be placed in the following activity series at $T = 800$ °C:



Chivers et al. and Chivers and Lau [9,10] suggest that hydrogen sulfide decomposition can be represented in the form of a two-stage process:



The “lowest” metal sulfide M_xS_y interacts with hydrogen sulfide, forming the “highest” sulfide M_xS_{y+z} and hydrogen (1). The “lowest” sulfide appears as a result of regeneration of the “highest” (2), leading to the formation of elementary sulfur.

Bishara and Salman [11] studied hydrogen sulfide decomposition reaction in the presence of supported catalysts:

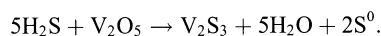
(NiS, MoS₂)/γ-Al₂O₃, (CoS, MoS₂)/γ-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ in the fixed bed reactor at temperatures 600–800 °C. It was found for all samples studied, that the hydrogen yield reaches 13% at $T = 800$ °C and residence time 0.3 s. The conversion exceeds thermodynamically calculated value [15], but authors explain this phenomenon by quenching of reaction mixture at the exit of reactor. Decomposition of H₂S is described by the equation with second order by hydrogen sulfide for all samples, while the activation energies constitute 69.3 kJ/mol for (NiS, MoS₂)/γ-Al₂O₃, 59.2 kJ/mol for (CoS, MoS₂)/γ-Al₂O₃.

1.2. Metal oxides

In several works [11–13] the studies of high-temperature hydrogen sulfide decomposition in the presence of γ-Al₂O₃ in the temperature interval 500–800 °C have been conducted. Bishara [11] established that $E_a = 76$ kJ/mol and reaction order by hydrogen sulfide is equal 2.0. It was shown in the [12] that $E_a = 31.38$ kJ/mol while reaction has the first order by hydrogen sulfide.

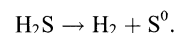
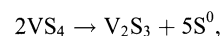
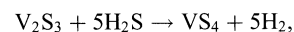
Al-Shamma [12] had studied V₂O₅/γ-Al₂O₃ in the reaction of H₂S decomposition in the interval of temperatures 500–600 °C and proposed, that H₂S is consumed in a result of two processes:

- Reaction of H₂S interaction with vanadium oxide, which can be written as



The formation of V₂S₃ was registered by X-ray diffraction analysis.

- As the surface of V₂O₅ transforms into V₂S₃, the latter plays the role of a catalyst in the reaction of hydrogen sulfide decomposition and V₂S₃ as an active center takes part in the reaction:



It was shown also, that 5% V₂O₅/γ-Al₂O₃ exhibits higher catalytic activity, than specially prepared 5% V₂S₃/γ-Al₂O₃. For supported vanadia catalyst these authors proposed first order of reaction by hydrogen sulfide concentration and calculated the activation energy as $E_a = 33.98$ kJ/mol.

Yumura and Furimsky [14] have studied manganese nodules, as a potential adsorbent for hydrogen sulfide. The studies have been conducted at $T = 600$ – 800 °C. In the initial period of exposition of sample to H₂S, the concentration of hydrogen sulfide in the off-gas is low and the hydrogen almost absent. H₂S is removed from the reaction mixture because of the chemical interaction with adsorbent. As the sorbent undergoes sulfidation, the decomposition of H₂S, detected by the increase of hydrogen concentration in the reaction products, begins to play an important role. It is worth

Table 1
Characteristics of the metal oxides

Catalysts	S_{BET} (m ² /g)	Phase composition	Particle size (mm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	220	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.5–2.0
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	1.0–2.0
V_2O_5	4.7	V_2O_5	1.0–2.0

to note, that substantial amount of Fe_2O_3 is presented in studied samples of nodules. The iron oxide, as it is known, is easily sulfidized to iron sulfide which exhibits catalytic activity in the reaction of hydrogen sulfide decomposition.

In this work, we have measured kinetic parameters of high-temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, V_2O_5 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The structure of surface intermediates upon H_2S adsorption and molecular structure of formed sulfur compounds on the surface of catalysts have studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Electron Spectroscopy with Diffuse Reflectance (ESDR) methods.

2. Experimental

2.1. Catalysts

The bulk oxides $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, V_2O_5 have been used in experiments. The spherical granules of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are obtained by the method of hydrocarbon–ammonia moulding of the peptized aluminium hydroxide and their calcination at 550–600 °C. The Fe_2O_3 and V_2O_5 were prepared by decomposition $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{VO})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectively. Characteristics of the oxides are listed in Table 1.

2.2. Equipment and materials

Catalytic activity of the metal oxides was measured in a flow set-up with vibrating quartz reactor. Initial reaction mixture (3 vol% H_2S in Ar) has been fed into the reactor with flow rate 30 ml/min. The catalyst load –0.3–0.9 g. Analysis of the gas mixtures was conducted using gas chromatograph “Tsvet-500” equipped with TCD, $I = 130$ mA and stainless steel column ($L = 3$ m, ID = 3 mm) with sorbent “HayeSep B”. Flow rate of the carrier gas (Ar) is 30 ml/min. Operation temperature of the column is 150 °C.

The catalytic reactor heating furnace has been placed in such a way, that only the catalyst loaded short zone was heated, with the aim to provide conditions for conducting of goal reaction in a “non-equilibrium” conditions. The reaction has been studied in the range of temperatures 500–900 °C.

Spectroscopic studies were carried out on Fourier transform IR-spectrometer “Bomem MB102” and “Specord M40” with diffuse reflectance attachment. Adsorption of the hydrogen sulfide has been studied in a high-temperature spectroscopic cell.

X-ray powder diffraction measurements were carried out on a “Siemens URD-63” diffractometer using Cu K_α radiation and graphite crystal monochromator. The lattice parameters were measured from XRD spectra using silicon as internal standard.

2.3. Experimental procedure

A sample of metal oxide catalysts ($m = 0.3\text{--}0.9$ g) was transferred into the quartz reactor. The reactor was placed in an electric furnace which had an operating range of 300–1000 °C. The furnace was first heated to 500 °C and then a stream of H_2S gas was introduced into the system. The exit gas samples were analyzed every 15 min until consistent results were obtained. When the temperature of the furnace was increased stepwise by 100 °, the system was allowed to remain at steady state 20–30 min before GC analysis of the exit gas composition was performed. Second gas sample was analyzed after a further 10 min at the same temperature. After the experiments at highest temperature, e.g. 900 °C, the catalyst was cooled to room temperature and analyzed by XRD method.

The conversion of hydrogen sulfide was calculated on the base of hydrogen formed in accordance with equation:

$$x_{\text{H}_2} = \frac{v_{\text{H}_2}}{v_{\text{H}_2\text{S}}^0} 100\%,$$

where x_{H_2} is the H_2S conversion found from formation of hydrogen (%), v_{H_2} the mole of hydrogen formed, and $v_{\text{H}_2\text{S}}^0$ the initial mole of hydrogen sulfide.

The reaction rate is calculated in accordance with following equation:

$$w = \frac{u \Delta c_{\text{H}_2}}{m S_{\text{BET}}} \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{m}^2 \text{ s}),$$

where u is the flow rate (cm³/s), Δc_{H_2} the concentration of hydrogen produced (mol/cm³), m the catalyst loading (g), and S_{BET} the specific surface area of catalyst (m²/g).

For ESDR studies the catalyst powder was placed into spectroscopic cell, and then vacuumed at room temperature for 1 h. After vacuuming the sample was exposed to H_2S at 100 Torr and room temperature for 30 min. The ESDR spectrum was registered and temperature was increased stepwise for 100 °. After holding for 30 min at temperature of the experiment the sample was cooled to room temperature and ESDR spectra were registered.

The FTIR spectroscopic experimental procedure was as following. The catalyst samples were pressed into the pellets of 10–20 mg/cm² thickness, a catalyst pellet was placed into the spectroscopic cell and treated in vacuum at 450 °C for 3 h. Adsorption of H_2S was studied at different temperatures (20–600 °C) and different combination of heating, cooling and evacuating, but spectra were recorded at room temperature after each step.

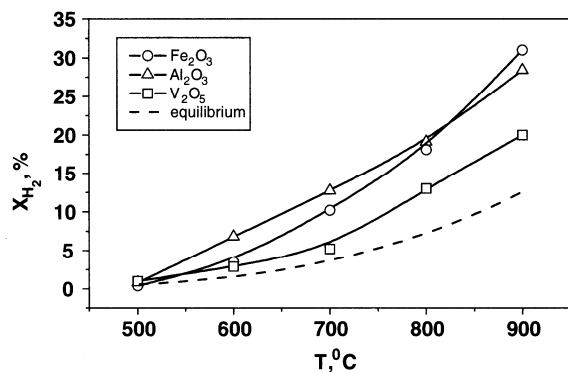


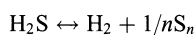
Fig. 1. Conversion of hydrogen sulfide vs. temperature (calculated from hydrogen formation). The sample weight for all catalysts was equal $m = 0.6$ g and flow rate $u = 30$ ml/min.

3. Results and discussion

3.1. Study of the kinetics of high-temperature hydrogen sulfide decomposition reaction

Experimental data on dependence of H_2S conversion on temperature are presented in Fig. 1. As can be seen from the Fig. 1, a noticeable decomposition of hydrogen sulfide begins at the temperature $> 600^\circ C$. The conversion of hydrogen sulfide at $900^\circ C$ exceeds thermodynamically calculated value [15] because of quenching of reaction mixture at the exit of reactor. The catalytic reactor heating furnace has been placed in such a way, that only the catalyst loaded short zone was heated, the conditions for realization of goal reaction were “non-equilibrium”. The similar phenomenon was observed by Bishara et al. [11].

Upon the increase of residence time, hydrogen yield is becoming lower for all the samples. Apparently, this is the result of reverse reaction



playing a significant role [11,16] in approaching the reaction mixture to equilibrium.

The reaction order has been calculated from experimental data in coordinates $\lg w_{H_2} - \lg c_{H_2S}$ (Fig. 2).

Characteristics of metal oxides before and after the reaction of hydrogen sulfide decomposition are listed in Table 2.

The reaction rate (Figs. 2 and 3) was calculated using the value of specific surface area of spent catalysts (Table 2) due to observed change in phase composition and specific surface area of samples under reaction conditions.

Kinetic characteristics of reaction on the studied metal oxides are presented in Table 3.

Kinetic parameters for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $n_{H_2S} = 2.0$, $E_{a,eff.} = 72$ kJ/mol, are in agreement with literature data [11]. The reaction order by hydrogen sulfide for the V_2O_5 catalyst is equal to 2.0, and the activation energy constitutes 94 kJ/mol. In the case of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — $n_{H_2S} = 2.6$, $E_{a,eff.} = 103$ kJ/mol.

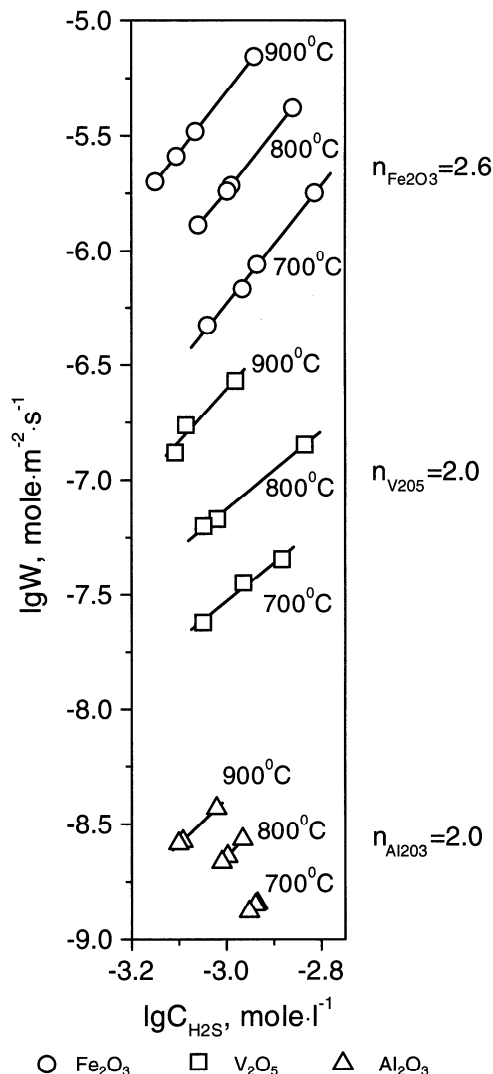


Fig. 2. Dependence of $\lg w_{H_2} - \lg c_{H_2S}$ for investigated catalysts.

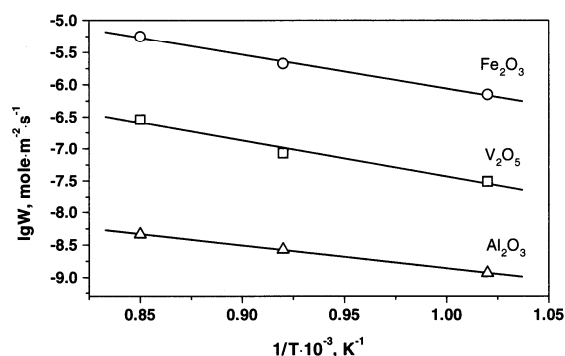


Fig. 3. Arrhenius plot for investigated catalysts.

Table 2

Characteristics of the metal oxides before and after reaction (12 h) of the high-temperature H₂S decomposition

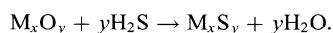
Catalyst	Fresh catalysts			Spent catalysts		
	color	S _{spec.} , (m ² /g)	Phase composition	color	S _{spec.} , (m ² /g)	Phase composition
γ-Al ₂ O ₃	white	220	γ-Al ₂ O ₃	yellow	115	40%γ-Al ₂ O ₃ , 60%δ-Al ₂ O ₃
V ₂ O ₅	yellow red	4.7	V ₂ O ₅	black	3.9	V ₃ S ₄ , V ₂ O ₃ , VOSO ₄
α-Fe ₂ O ₃	red black	19	α-Fe ₂ O ₃	black brown	0.14	Fe _{1-x} S

Table 3

Kinetic parameters of reaction on the studied metal oxides

Catalyst	n _{H₂S}	E _{a,eff.} , (kJ/mol)
γ-Al ₂ O ₃	2.0	72
V ₂ O ₅	2.0	94
α-Fe ₂ O ₃	2.6	103

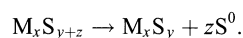
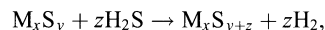
We observe transformation of oxides to sulfides accompanied by decrease in specific surface area. Let us consider the mechanism of H₂S decomposition. We suppose that the process of H₂S decomposition on transition metal oxide catalysts proceeds in two steps. Transition metal sulfides are formed on the first step in accordance with the following equation [12,14]:



This explains the absence of H₂ evolution along with observed hydrogen sulfide absorption in the low-temperature range. The increase in temperature probably speeds up the process of oxide catalyst reduction and appearance of non-stoichiometric sulfide.

The formed sulfide plays a role of active component of the catalyst.

Further interaction of hydrogen sulfide with metal sulfide leads to the formation of hydrogen and sulfur by two step process [7,9,10] shown in the following equations:



This process proceeds through the decomposition of hydrogen sulfide with formation of hydrogen and 'higher' sulfide, which decomposes to elemental sulfur and initial sulfide M_xS_y.

3.2. Study of the heterogeneous hydrogen sulfide decomposition reaction by ESDR and FTIR methods

ESDR spectra of H₂S adsorbed on Fe₂O₃ are presented in Fig. 4. Upon adsorption of 100 Torr H₂S at T = 25°C, the intensities of bands at 658 and 847 nm, characteristic to d-d of Fe³⁺ in Fe₂O₃ [17], are decreasing in comparison with spectra of fresh catalyst. Subsequent heating up to

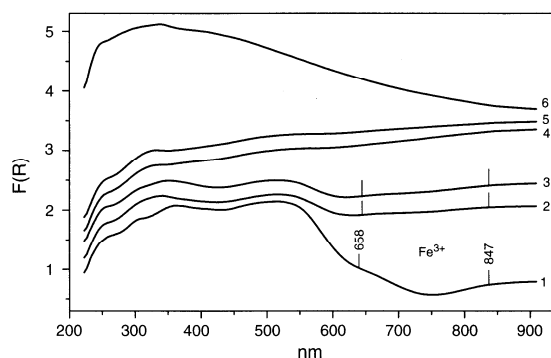


Fig. 4. ESDR spectra of Fe₂O₃ after H₂S adsorption. (1) initial Fe₂O₃, (2) 100 Torr of H₂S at T = 25°C, (3) T = 200°C, (4) T = 500°C, (5) T = 700°C, (6) spent Fe₂O₃ after catalytic test run.

700°C leads to their vanishing. It can be suggested, that iron in the Fe₂O₃ is being reduced to Fe²⁺ (whose characteristic bands are located in the region of lower wavenumbers) with simultaneous transformation of the oxide of Fe³⁺ to sulfide of Fe²⁺.

This result is also confirmed by the X-ray diffraction analysis of the sample after experiments.

ESDR spectra of fresh and H₂S treated vanadium oxide are presented in Fig. 5. After the adsorption of 10 Torr H₂S at room temperature, a new band originates in the region of 690 nm, which is due to the formation of V⁴⁺ with d¹ configuration [17,18]. Subsequent heating and increase in the hydrogen sulfide presence (250 Torr) leads to the increase in intensity of this band (Fig. 5). Electron spectra of a V₂O₅ after kinetic experiments of H₂S decomposition also has a band in the region 690 nm, characteristic of V⁴⁺ [17].

It must be noted that the information about sulfur species, formed as a result of H₂S decomposition on vanadium and iron catalyst, is hardly accessible because these oxides have very intensive bands in the region of wavelengths 300–540 nm, which are typical for bands of S₂, S₃, S₄, c-S₈, c-S₁₂ [19,20].

Using ESDR technique we cannot observe the change in valence state of alumina. But we observed the various types of elemental sulfur formed during hydrogen sulfide

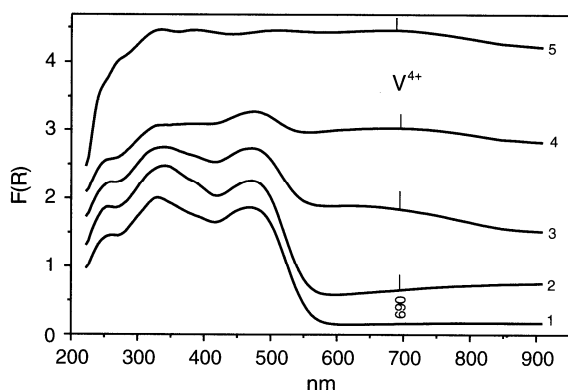


Fig. 5. ESDR spectra of V_2O_5 after H_2S adsorption. (1) initial V_2O_5 , (2) 10 Torr H_2S at $T=20^\circ C$, (3) 10 Torr H_2S at $T=200^\circ C$, (4) 250 Torr H_2S at $T=400^\circ C$, (5) spent V_2O_5 after catalytic test run.

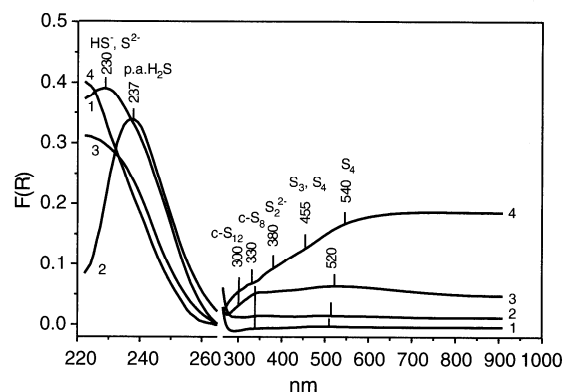


Fig. 7. ESDR spectra of sulfur formed upon adsorption of 100 Torr of H_2S at temperatures: (1) $T=100^\circ C$, (2) $T=300^\circ C$, (3) $T=500^\circ C$, (4) $T=700^\circ C$.

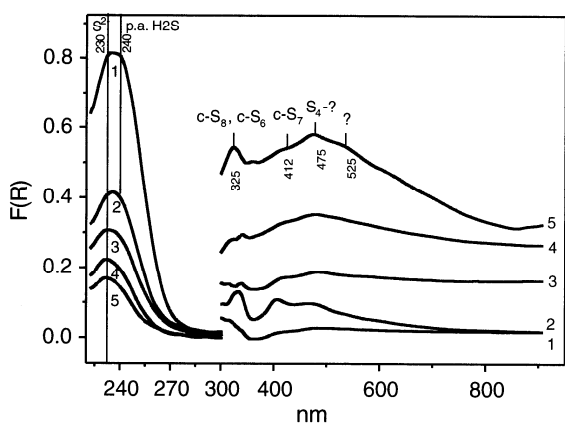


Fig. 6. ESDR spectra of sulfur formed upon adsorption of 100 Torr of H_2S on alumina with subsequent increase in temperature: (1) $T=20^\circ C$, (2) $T=200^\circ C$, (3) $T=300^\circ C$, (4) $T=400^\circ C$, (5) $T=600^\circ C$.

decomposition. The ESDR spectra of sulfur, formed upon hydrogen sulfide adsorption on Al_2O_3 are presented in Fig. 6.

Upon adsorption of 100 Torr H_2S at room temperature, the bands: 230 and 240 nm appear. In [19,20] these bands were assigned to the formation of surface species S^{2-} , HS^- (230 nm) and physically adsorbed H_2S (240 nm). The increase in temperature from room temperature to $600^\circ C$ leads to the decreasing of intensity of these bands, while a number of new bands appear at 325, 412, and 475 nm, which can be assigned to $c-S_8$ and $c-S_6$, $c-S_7$, S_4 , respectively [19,20], and also the band in the region of 525 nm, which we could not assign. Upon the increase in temperature, intensities of bands 325, 412, and 475 nm grow up.

Fig. 7 demonstrates the results of H_2S adsorption on Al_2O_3 at temperatures from $100^\circ C$ to $700^\circ C$. After adsorp-

tion of 100 Torr H_2S at $100^\circ C$, bands appear in the regions 230 and 240 nm, which are assigned to formation of S^{2-} , HS^- (230 nm) and physically adsorbed hydrogen sulfide (240 nm). Bands in the regions 330 and 510 nm can be assigned to formation of $c-S_8$ and S_4 . Adsorption at $300^\circ C$ leads to the appearance of bands: 237, 330, and 510 nm, which are caused by the presence of physically adsorbed H_2S , $c-S_8$ and S_4 . The characteristic bands of chemisorbed and physisorbed hydrogen sulfide disappear at $700^\circ C$, but on the other hand, a number of bands caused by the formation of different sulfur species on the surface of Al_2O_3 appear: 300, 330, 380, 455, and 540 nm, which are assigned to $c-S_{12}$, $c-S_8$, S_2^- , (S_3 , S_4), and S_4 , respectively.

Intensities of these bands had substantially increased at $700^\circ C$ compared with the results of previous experiment at $500^\circ C$, it means that, upon the increase in hydrogen sulfide adsorption temperature the fraction of S_4 and $c-S_8$ forms grows up and a number of new sulfur species are formed.

So the ESDR investigations of interaction of hydrogen sulfide with Fe_2O_3 and V_2O_5 show that the reduction of $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ and $V^{5+}-V^{4+}$ takes place. These results are in a good agreement with X-ray analysis that indicates the formation of $Fe_{1-x}S$ and V_3S_4 during hydrogen sulfide decomposition process.

We did not observe the formation of sulfides and sulfates at the interaction of hydrogen sulfide with alumina by ESDR and X-ray analysis. However the formation of sulfates on alumina was reported early [21,22]. For the better understanding of the nature of hydrogen sulfide interaction with alumina we studied the adsorption of H_2S at elevated temperatures by FTIR technique.

The results of FTIR spectroscopic studies of H_2S adsorption on Al_2O_3 are presented in Fig. 8. After hydrogen sulfide adsorption at room temperature (2), the bands characteristic of physically adsorbed hydrogen sulfide appear at 2560, 1333 cm^{-1} [21,22], and the band at 3770 cm^{-1} vanishes, probably as a result of hydroxyl interaction with

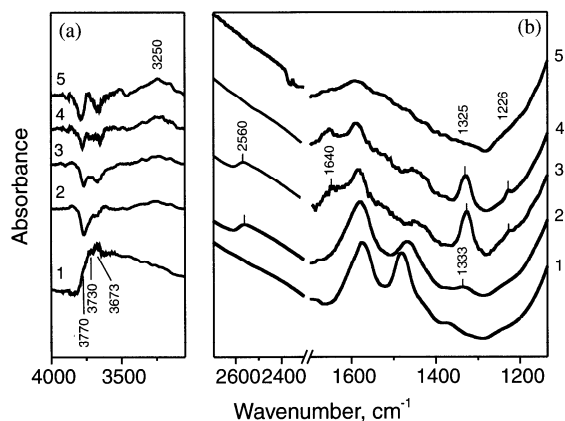
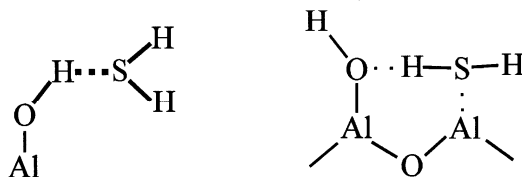


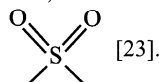
Fig. 8. FTIR-spectra of H_2S adsorbed on Al_2O_3 in the range of hydroxyl group vibrations (A) and in the range of S–O stretching vibrations (B): (1) after pretreatment 3 h under vacuum at 450°C ; (2) adsorption 80 Torr H_2S at 20°C ; (3) after 1 h heating at 600°C ; (4) evacuation at 20°C , 1 h; (5) evacuation at 100°C 1 h. In plot (A) the curve (1) is the absorbance of the sample after pretreatment, and curves 2–5 are spectra obtained by subtraction of the spectrum after pretreatment.

H_2S and formation of the complexes:



Heating of the sample at 600°C during 1 h (3) leads to the appearance of bands $1325, 1226\text{ cm}^{-1}$, which characterize

formation of the compounds like:



Intensity of the band 2560 cm^{-1} is slightly decreased, and the band 1640 cm^{-1} appeared, which can be assigned to water formation on the surface of the sample. Apparently, the formation of H_2O is resulting from the reaction [22,24]: $\text{H}_2\text{S} + [\text{O}] \rightarrow \text{H}_2\text{O} + [\text{S}]$.

Vacuuming (4) leads to the disappearance of physically adsorbed hydrogen sulfide, which is evidenced by absence of the band at 2560 cm^{-1} , but the oxygen-containing sulfur compounds still remain and disappear only upon vacuuming at 100°C for 1 h (5), upon which the band at 3770 cm^{-1} is restored.

Therefore, it can be suggested that a part of physically adsorbed H_2S interacts upon heating with the surface via hydroxyl groups with the formation of water and oxygen-containing compounds of sulfur. It must be noted, that after the experiment a white pellet of aluminum oxide acquired the black–violet color, which indicates the formation of elementary sulfur S_n [21,24,25].

4. Conclusions

1. The kinetic parameters: reaction orders and activation energies of catalytic hydrogen sulfide decomposition are determined. Reaction orders by hydrogen sulfide for aluminum and vanadium oxides are equal 2.0, and for the iron oxide — 2.6. Effective activation energies are 72, 94, 103 kJ/mol, respectively.
2. The hydrogen sulfide decomposition reaction on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and V_2O_5 catalysts leads to reduction of these oxides with simultaneous formation of sulfides of Fe^{2+} and V^{4+} .
3. As a result of interaction of hydrogen sulfide with aluminum oxide at low temperatures, the adsorbed species of H_2S are formed as HS^- and S^{2-} , which upon heating transform into the various modifications of elementary sulfur.
4. In accordance with the IR spectroscopic data hydrogen sulfide adsorbed on Al_2O_3 interacts with the oxide surface with formation of the oxygen–sulfur compounds which further on transform into the elementary sulfur.

References

- [1] Zaman J, Chakma A. A simulation study on the thermal decomposition of H_2S in a membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy* 1995;20(1):21–8.
- [2] Badra CP. Porous Membrane reactor for hydrogen sulfide splitting. *Int J Hydrogen Energy* 1995;20(9):717–21.
- [3] Ohya Harushiko, Oshashi Hirofumi, Aihara Mashiko, Negishi Youichi. H_2 production from H_2S using membrane reactor. Hypothesis 2 hydrogen power theoretical and engineering solutions. In: International Symposium, Grimstad, Norway, 18–22 August 1997. p. 38.
- [4] Kameyama T, Dokiya M, Fujishige M, Yokokawa H, Fukuda K. Production of H_2 from H_2S by means of selective diffusion membranes. *Int J Hydrogen Energy* 1983;8(1):5–13.
- [5] Kotera Y, Todo N, Fukuda K. US Patent 3856925, 1974.
- [6] Kotera Y, Todo N, Fukuda K. US Patent 4039613, 1977.
- [7] Fukuda K, Dokiya M, Kameyama T, Kotera Y. Catalytic Decomposition of hydrogen sulfide. *Ind Eng Chem Fundam* 1978;17(4):243–8.
- [8] Chivers T, Lau C. The use of thermal diffusion column reactors for the production of hydrogen and sulfur from the thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12(8):561–9.
- [9] Chivers T, Hyne J, Lau C. The thermal decomposition of hydrogen sulfide over transition metal sulfides. *Int J Hydrogen Energy* 1980;5:499–506.
- [10] Chivers T, Lau C. The thermal decomposition of hydrogen sulfide over alkali metal sulfides and polysulfides. *Int J Hydrogen Energy* 1985;10(1):21–5.
- [11] Bishara A, Salman OA. Thermochemical Decomposition of hydrogen sulfide by solar energy. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12(10):679–85.
- [12] Al-Shamma LM, Naman SA. Kinetic study for thermal production of hydrogen from H_2S by heterogeneous catalysis of vanadium sulfide in a flow system. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14(3):173–9.

- [13] Bandermann F, Harder K-B. Production of H₂ via thermal decomposition of H₂S and separation of H₂ and H₂S by pressure swing adsorption. *Int J Hydrogen Energy* 1982;7(6):471–5.
- [14] Yumura M, Furimsky E. Hydrogen sulfide adsorption and decomposition in the presence of manganese nodules. *Appl Catal* 1985;16:157–67.
- [15] Kaloidas VE, Papayannakos NG. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system H₂S/H₂/S_i (*i* = 1, ..., 8) in the gas phase. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12(6):403–9.
- [16] Ismailova Kh, Murin V. Hydrogen and sulfur production. In: *Proceeding of 11th Hydrogen Energy Conference, Hydrogen Energy Progress XI, Stuttgart, Germany, 23–26 June, 1996*. p. 945–8.
- [17] Sviridov DT, Sviridova RK, Smirnov YuF. *Optical spectra of transition metals ions in crystals*. Moscow: Nauka, 1976 [In Russian].
- [18] Hanuza J, Jesowska-Trzebiatowska B, Oganowski W. Structure of the active layer and catalytic mechanism of the V₂O₅/MgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *J Mol Catal* 1985;29(1):109–43.
- [19] Karge HG, Ziolk M, Lanieski M. U.V.-visible spectroscopic investigation of the modified Claus reaction on NaX zeolite catalysts. *J Catal* 1988;109:252–62.
- [20] Meyer B, Splitzer K. Extended Huckel calculations on the color of sulfur chains and rings. *J Phys Chem* 1972;76(16):2274–9.
- [21] Deo AV, Dalla Lana IJ, Habgood HW. Infrared studies of the adsorption and surface reactions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some alumina and zeolites. *J Catal* 1971;21:270–81.
- [22] Liu CL, Chuang TT, Dalla Lana IJ. The oxidizing properties of γ -alumina: infrared studies of the adsorption of H₂S and CS₂. *J Catal* 1972;26:474–6.
- [23] Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. Structure of acid sites on sulfur-promoted iron oxide. *J Phys Chem* 1986;90:3148–52.
- [24] Garcia CL, Lercher JA. Adsorption of H₂S on ZSM-5 zeolites. *J Phys Chem* 1992;96:2230–5.
- [25] Glass RW, Ross RA. Surface studies of the adsorption of sulfur-containing gases at 423 K. The adsorption of hydrogen sulfide, methanethiol, ethanethiol and dimethyl Sulfide on γ -alumina. *J Phys Chem* 1973;77(21):2576–8.

**РЕАКТОР С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА
В ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ
СОЗДАНИЕ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ
НА БАВЛИНСКОЙ УСО**

© З.Р. Исмагилов*, С.Р. Хайрулин*, М.А. Керженцев*,
А.Н. Голованов**, А.А. Голованов**, А.М. Мазгаров***,
А.Ф. Вильданов***, Ш.Ф. Тахавудинов****, Ф.А. Закиев****

* Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

** ОАО «ТатНИИНефтемаш», г. Казань, Респ. Татарстан

*** ГУП «ВНИИ углеводородного сырья», г. Казань, Респ. Татарстан

**** ОАО «Татнефть», г. Альметьевск, Респ. Татарстан

Дано описание созданной опытно-промышленной установки каталитического процесса прямого окисления сероводорода в элементарную серу в кипящем слое на Бавлинской УСО для очистки попутных газов нефтяных месторождений Республики Татарстан. Приводятся конструкция реактора кипящего слоя и технологические характеристики установки.

The article describes an experimental-industrial plant of catalytic process of direct oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur in boiling bed of Bavlinsky Desulfurization Plant for cleaning oil-well gases from petroleum deposits of Tatarstan Republic. The boiling-bed reactor design and plant processing characteristics are given.

Проблема утилизации попутных нефтяных газов до сих пор актуальна для нефтедобывающей отрасли. Являясь неперенным спутником при добыче сернистых нефтей, они содержат до нескольких процентов сероводорода, что исключает их использование в качестве углеводородного топлива. В настоящее время такие газы сжигаются на факеле, что неприемлемо с экологической точки

зрения, учитывая высокую токсичность сероводорода и продуктов его сжигания — ди- и триоксида серы. Решением проблемы может быть транспортировка газа по трубопроводам к специализированным установкам сероочистки (НПЗ, ГПЗ). Однако попутный газ характеризуется малым дебитом и низким избыточным давлением, что обуславливает создание цепи мощных компрессорных

станций и использование специализированных легированных материалов для трубопроводов, а это, в свою очередь, повысит конечную стоимость газа. За неимением оптимального технического решения в настоящее время десятки средне- и малодебитных месторождений Волго-Уральской провинции (Респ. Татарстан, Башкортостан, Коми, Пермская обл. и др.) законсервированы. По предварительным оценкам, вовлечение этих месторождений в активную эксплуатацию позволит получить дополнительно до 5 млн т нефти, до 1 млрд м³ топливного газа и до 10 тыс. т серы в год. При этом топливный газ может быть использован для энергоснабжения прилегающих регионов, а сера — реализована в качестве сырья для производства серной кислоты либо как добавка к асфальтам в дорожном строительстве.

Одним из возможных вариантов решения проблемы является создание технологических комплексов, включающих блоки предварительного выделения кислых компонентов природных газов (сероводорода, диоксида углерода) абсорбцией в моноэтаноламине с последующей конверсией сероводорода в серу по процессу Клауса (рис. 1). Последний включает следующие основные стадии: факельное сжигание сероводорода на первой ступени с последующим взаимодействием H_2S и SO_2 в двух или трех последовательных каталитических

конвертерах. Несмотря на то, что процесс Клауса активно применяется во всем мире в течение последних 50 лет и разработано большое количество его модификаций, в частности процесс COPE® с использованием вместо воздуха чистого кислорода, всем им присущи характерные недостатки, к которым относятся:

- многостадийность;
- высокие капитальные и эксплуатационные затраты, что отражается на стоимости конечных продуктов — топливного газа и элементарной серы;
- недостаточная экологическая безопасность из-за наличия в технологической цепи высокотемпературной печи и образования токсичных побочных компонентов.

Кроме того, установки Клауса оснащаются сложной системой КиПиА, что связано с одновременным функционированием нескольких последовательных аппаратов: факельной печи, 2 или 3 каталитических реакторов, 4 конденсаторов серы.

В связи с вышесказанным создание комплекса сероочистки с использованием процесса Клауса в местах нефтедобычи представляется нецелесообразным.

Другой альтернативой может быть окисление сероводорода, содержащегося в составе попутных нефтяных газов, до элементарной серы в растворах комплексных соединений металлов в широком

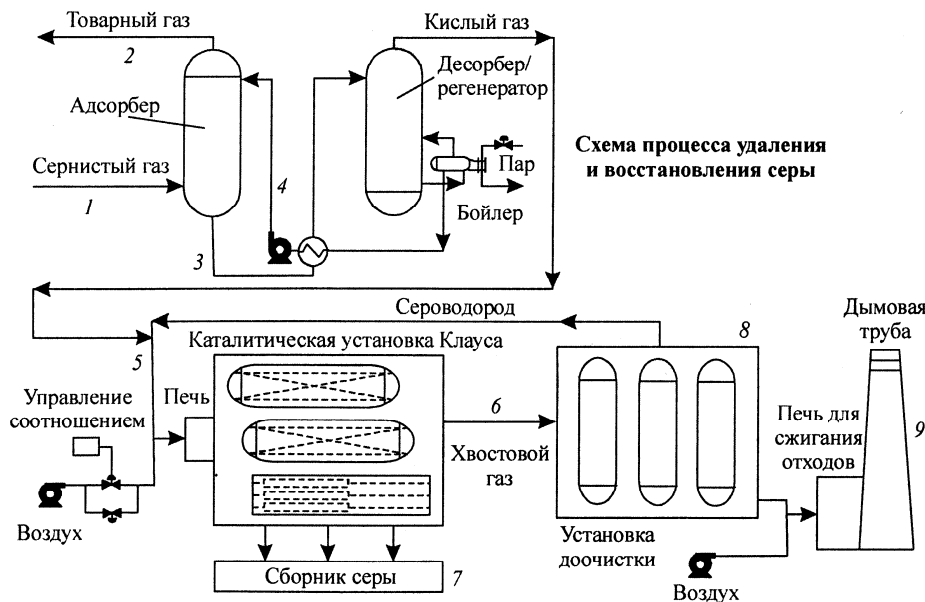


Рис. 1. Схема технологического комплекса, включающего блок аминовой очистки и установку Клауса

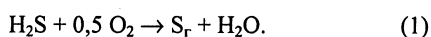
диапазоне рН среды. Процесс протекает с заметной скоростью в большом интервале температур и давлений и обеспечивает высокие степени очистки газов от сероводорода [1]. Особо следует отметить процессы, разработанные фирмами «Wheelabrator Clean Air Systems, Inc.» (ARI-Lo-Cat I[®], ARI-Lo-Cat II[®]), «Shell Oil Company» (SulFerox[®]) [2], основанные на проведении прямого окисления сероводорода в растворе хелатных комплексов Fe³⁺. В процессе SulFerox[®] концентрация соединений железа существенно выше, чем в ARI-Lo-Cat I[®], ARI-Lo-Cat II[®], чем, по-видимому, и объясняется более широкое внедрение последних в практику газопереработки.

В литературе имеются сведения о создании единичных технологических комплексов для одновременной очистки газов с получением элементарной серы вместо традиционно используемой схемы аминная очистка → процесс Клауса. Из отечественных технологий следует выделить процесс ВНИИУС-6, разработанный ВНИИ углеводородного сырья (г. Казань), где в качестве каталитического компонента также используются растворы солей трехвалентного железа [3].

Однако, несмотря на кажущиеся очевидные преимущества, у вышеперечисленных методов имеются существенные недостатки:

- высокая металлоемкость применяемых аппаратов;
- вспенивание при больших скоростях подаваемого газа;
- проблема выделения образовавшейся серы на специальных фильтрах;
- отравление реагентов при переработке газов, содержащих CO₂, за счет его абсорбции;
- образование полиотионовых кислот — чрезвычайно агрессивных в плане коррозии основного технологического оборудования.

Как показывают технико-экономические оценки, наиболее перспективной технологией очистки газов от H₂S является прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода в соответствии с реакцией



Очевидными преимуществами данной технологии являются:

- непрерывность процесса, позволяющего проводить одновременно очистку и получение товарной серы;
- «мягкие» условия реализации процесса ($T =$

$= 220+280 \text{ }^\circ\text{C}$) благодаря использованию высокоактивного катализатора.

Однако до настоящего времени ни одна из промышленных технологий, основанных на реакции прямого гетерогенного окисления сероводорода в неподвижном слое катализатора, таких, как Catasulf[®] (BASF), BSR/Selectox[®] («Unocal»), Modop[®] («Mobil Oil») и др., не рассматривалась как альтернативная процессу Клауса прежде всего потому, что в них имеются строгие ограничения по концентрации сероводорода в исходном газе — не более 5–10 % (об.) в зависимости от разновидности применяемого метода. Это связано с тем, что реакция (1) протекает со значительным выделением тепла: при превращении 1 % сероводорода температура слоя катализатора повышается на 50–60 °С.

Для решения задачи экологически безопасной переработки попутных нефтяных газов Институтом катализа СО РАН совместно с ОАО «ТатНИИНефтемаш», ГУП «ВНИИУС» и ОАО «Татнефть» разработана технология и создана опытно-промышленная установка очистки кислых газов путем прямого окисления сероводорода воздухом в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора с получением элементарной серы непосредственно в местах нефтедобычи. Ранее технология была апробирована в пилотном и опытно-промышленном масштабах на газоконденсатных месторождениях (ГКМ) и НПЗ России [4–6]. Условия и результаты испытаний приведены в таблице.

Принцип действия установки заключается в реализации газофазного одностадийного прямого окисления сероводорода (1), входящего в состав кислых газов (смесь сероводорода и диоксида углерода), кислородом воздуха, подаваемого в стехиометрическом соотношении к сероводороду в зону реакции. Последняя протекает в присутствии специально разработанного сферического катализатора (диаметр гранул 1,2–1,6 мм). Размеры рабочей зоны реактора (рис. 2) выбираются таким образом, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдооживления гранул катализатора при заданном расходе газовой смеси. Избыточное тепло реакции (1) снимается расположенным в слое катализатора 3-секционным теплообменником, который обеспечивает организацию кипящего слоя и однородность псевдооживления в реакторе. Продукты реакции (пары элементарной серы и воды) восходящим по-

Условия и результаты испытания технологии прямого окисления сероводорода

Предприятие	Год	Газ	C _{H₂S} , % (об.)	Условия испытаний			Степень очистки, %	Примечание
				Установка	Расход газа, н.м ³ /ч	Дав- ление		
Астраханское ГКМ	1987	Природный	27	Пилотная	≤50	Атм.	98	—
	1988	Природный	27	Пилотная	≤ 50	Атм.	98	Ресурсные испытания 100 ч
	1991	Природный	27	Пилотная	≤ 20	Атм.	98	Испытаны разл. типы кат-ров
Уфимский ОЛ НПЗ	1990	Гидроочистки	70	Пилотная	≤ 50	Атм.	98	Ресурсные испытания 1000 ч
Шкаповский ГПЗ	1995	Кислый H ₂ S + CO ₂	65	Опытно- пром.	≤ 350	—	98	Кипящий слой

током газа выносятся в зону барботаж, где происходят конденсация основного количества серы и улавливание ее высокодисперсных частиц.

Таким образом, реактор представляет собой комбинированный аппарат, в котором одновременно проводятся процесс окисления сероводорода, получение тепловой энергии и улавливание элементарной серы. Очищенная парогазовая смесь, содержащая следовые количества сероводорода, отводится на факел, а жидкая сера поступает в резервуар для ее хранения. Внешний вид установки, расположенной на территории Бавлинского газового цеха ОАО «Татнефть», приведен на рис 3, а основные технические параметры представлены ниже:

Производительность по очищаемому газу, н.м ³ /ч	48 ± 6
Содержание, % (об.):	
H ₂ S	52 ± 6
CO ₂	48 ± 6
Степень очистки газа, % (об.), не менее	97
Расход воздуха, подаваемого в реактор, н.м ³ /ч	62,5 ± 7,5
Тепловая мощность, отводимая от реактора системой охлаждения, кВт	70
Габариты блока реактора, мм, не более:	
длина	1670
ширина	1600
высота	4400
Габариты реактора прямого окисления H ₂ S, мм:	
диаметр рабочей зоны	300
высота реактора	3800
Загрузка катализатора, кг	70

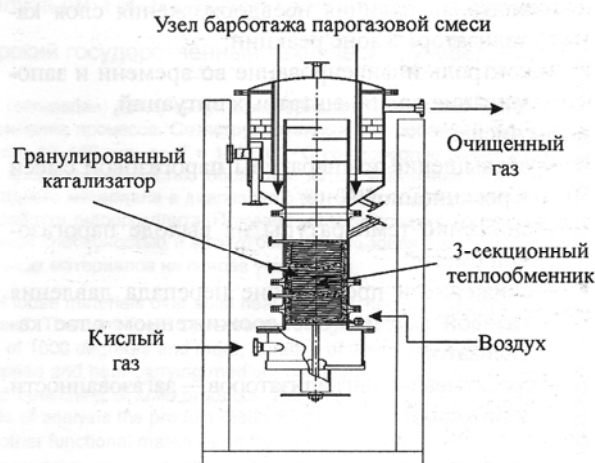


Рис. 2. Опытно-промышленный реактор окисления сероводорода на Бавлинской установке сероочистки

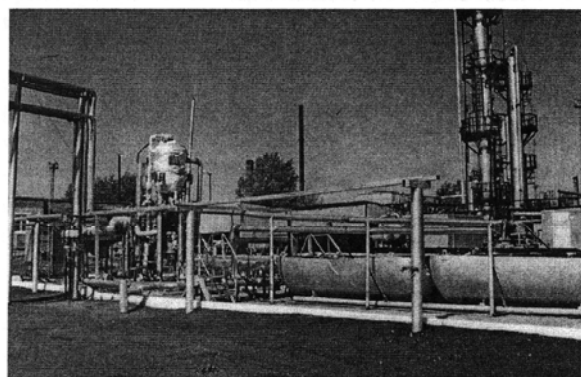


Рис. 3. Внешний вид опытно-промышленного реактора окисления сероводорода на Бавлинской установке сероочистки

В реактор загружался специально разработанный алюмомагнийхромовый катализатор марки ИК-12-72, характеризующийся высокой механической прочностью ($\geq 150 \text{ кг/см}^2$), что позволяет эффективно эксплуатировать его в условиях псевдооживления, при этом коэффициент механического истирания катализатора не превышает 0,1 %/сут.

Процесс управляется микропроцессорной системой контроля и управления, которая обеспечивает работу установки в автоматическом режиме, осуществляя:

- поддержание температурных режимов в зонах реакции и барботажа за счет управления системой охлаждения;
- регулировку подачи воздуха в зону реакции;
- контроль наличия псевдооживления слоя катализатора в зоне реакции;
- контроль и фиксирование во времени и запоминание до 16 нештатных ситуаций,

в том числе:

- превышение температуры парогазовой смеси в реакционной зоне;
- снижение температуры на выходе парогазовой смеси;
- снижение и превышение перепада давления газовой смеси в псевдооживленном слое катализатора;
- срабатывание сигнализаторов — загазованности и пожарного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени установка очистки попутных газов путем прямого окисления сероводорода воздухом изготовлена и смонтирована на промплощадке. Проведены пусконаладочные работы и подготовка к длительным испытаниям. В процессе предварительных испытаний была подтверждена функциональность основных узлов и блоков установки, внесены необходимые модификации в ее конструкцию. Сера, полученная в процессе пусконаладочных работ, по своим показателям полностью соответствовала показателям ГОСТ 127-76 сорт 9000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агаев А., Черномырдин В.С. // Технический прогресс в области очистки природного газа от сероводорода окислительными методами. Подготовка и переработка газа и газового конденсата: Обз. инф. М.: ВНИИЭГазпром, 1980.
2. Williamson M. // Oil and Gas J. 1995. № 12. P. 117.
3. Мазгаров А.М., Фахриев Ф.М., Вильданов А.Ф. // Нефтехимия и нефтеперераб. 1983. № 12. С. 31.
4. Ismagilov Z.R., Dobrynkin N.M., Khairulin S.R., Ismagilov F.R. // Oil and Gas J. 1994. № 7. P. 81.
5. Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Khairulin S.R. et al. // Hydrocarb. Technol. Inter. Quarterly (1994/95). 1995. P. 59
6. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7, № 4. С. 375.

ant was chosen and the transport scheme of delivery of feeds in the separation complex and transfer of preconcentration products in the adjacent process stages was worked out in details.

To accommodate the separation complex, the available free production facilities of the Cooper works will be used.

The technical and economic assessment, for which the results of 2005 were used despite the undersized level of separation indices under relatively optimal conditions showed a high economic efficiency of realization of this method.

At the present time we complete the development of the working draft. The complex is to be put into service in 2008.

BIBLIOGRAPHIC LIST

1. **Alekseeva L. I., Kaymazov N. G., Gritskich V. B.** a. o. The development of procedure of concentration of processed raw materials from anthropogenic platiniferous sources / VI Congress of preparators of the CIS Countries, March 28–30-th 2007. Vol. 1. — Moscow, 2007. — P. 120–121.
2. <http://www.egont.ru/Ob.htm>.
3. <http://www.bourestnik.spb.ru/products/rproducts.htm>.
4. <http://rados.ru/equipment-sep.html>.
5. <http://rados.ru/applications.html>.
6. **Kaytamzov N. G., Katser I. I., Alekseeva L. I.** a. o. // *Tsvetnye metally*. 2006. No. 9. P. 33–36. NFM

Tsvetnye Metally
No. 7, p. 80–85, 2007

Improvement and Development of Catalytic Ways of Cleaning Treatment of Vanyukov Furnaces and Flash Smelting Flue Gases¹

UDK 661.218

Z. R. Ismagilov, S. R. Khayrulin, S. A. Yashnik, V. N. Parmon, I. V. Ilyukhin



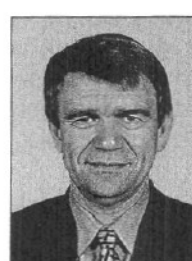
Z. R. Ismagilov,
chief of laboratory,
tel.: 8-(3832)-330-62-19



S. R. Khayrulin,
scientific worker



S. A. Yashnik,
senior scientific worker



V. N. Parmon,
director

Catalytic analysis laboratory

Catalysis institute of Siberian Branch (SB) RAS

The problem of cleaning treatment of Vanyukov furnace and flash smelter flue gases from sulfur dioxide in obtaining of the product as element sulfur is of utmost relevance for enterprises of the Zapolyarny affiliate (hereinafter referred to as ZF) of GMK "Norilsk Nickel". This is connected with lack of land transport communications between Norilsk and the mainland, which would permit export of sulfur acid or other products on sulfur base.

The goal in view can be mainly achieved due to development of new catalytic technologies or to increase of the depth of processing of sulfur dioxide gas while using the existing technology based on the high-temperature reduction of sulfur dioxide to the element sulfur.

Currently, three main processes can be pointed out, which are based on direct catalytic reduction of sulfur dioxide to element sulfur, differed in the type of a reducing agent:

— reduction of sulfur dioxide by hydrogen sulfide (the Claus process);

M. A. Kerzhentsev took part in the work.

- reduction of sulfur dioxide by methane (natural gas);
- reduction of sulfur dioxide by hydrogen, carbon monoxide or their mixture and also by syngas.

The comparative characteristics of used processes are given in Table 1.

Process	Temperature, °C	Sulfur yield, %	Number of stages
Claus process	Torch furnace, >1,200 Catalytic stages, 250–400	>90	3–4
Reduction by methane (natural gas):			
noncatalytic	1,250	60	1
catalytic	800–950		
Reduction by syngas	300–400	>90	1

The Claus process despite of more than century-old experience is mainly used at the enterprises for petroleum and natural gas refining (NPZ and GPZ), primarily as a way of recycling of hydrogen sulfide, and its use at the enterprises of metallurgical industry is restricted because of the need of establishment of hydrogen sulfur production for aimed cleaning. In this regard, the most promising technology of cleaning treatment is reduction of sulfur dioxide by natural gas (the high-temperature version of the process) or syngas (low-temperature version of the process).

This article presents the results of study on development of catalysts of high- and low-temperature of sulfur dioxide reduction and the results of pilot tests of sulfur dioxide reduction processes with catalysts providing the required parameters.

Catalysts of high-temperature sulfur dioxide reduction

The choice of catalyst systems is performed on the basis of comprehensive analysis of the modern patent and scientific-research literature with regard to ZF specific objects (high concentration of oxygen, presence of sulfur trioxide), which define the following requirements to catalysts under development:

- high thermal stability (the working temperature up to 950 °C. The working temperature range is determined by the temperature of effective decomposition of sulfur trioxide (920–950 °C);

- stability as to coking.

In the process subjected to screening were alumina supports of domestic production and samples of laboratory carrier materials synthesized by techniques previously developed at the Institute of Catalysis (IC) SB RAS. Researchers selected the alumina supports with the best technological characteristics: the advanced spe-

cific surface area (at least 150 m²/g) and porous structure (at least 0.5 cm³/g), high mechanical strength (at least 10 MPa) and thermal stability up to 1000 °C, geometric form (sphere and ring).

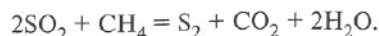
Physicochemical and catalytic properties of more than 30 catalytic systems were studied on the basis of selected carrier materials. Transition metals oxides (chrome, copper, nickel, and others) and complex oxides of various structures (spinel, perovskite, solid solutions, and others) were selected as the active catalysts component. In most cases, to prepare the catalysts use was made of the method of capillary intake of the porous carrier material with the appropriate salt solution followed by heat treatment. This method is the simplest in technological execution and most non-waste.

After tests characteristics of initial samples and catalysts were studied by physicochemical methods. Textural-geometrical parameters (specific surface area (S_{sp}), distribution of the pore volume in size) were measured by adsorption methods using devices ASAP-2400 and Digisorb-2600, PoreSizer 9300 and AutoPore 9200 (Micrometrics, USA). The phase composition of catalysts was investigated by the radiography analysis method.

The developed catalysts possess the mature specific surface area varied depending on the composition of the active component in the range of 70–100 m²/g, porous structure with the pore volume making up in average 0.28–0.35 cm³/g, high mechanical bearing strength reaching 38 MPa. The presented physicochemical characteristics fully meet the operational requirements of the process of sulfur dioxide high-temperature reduction by methane.

The catalytic activity of synthesized catalysts in the model reaction of SO₂ reduction by methane was studied on a specially laboratory set up equipped by a gas preparation and delivery system, a flow reactor, a block of gas chromatographic analysis of initial substances and reaction products. The initial (model) gas mixtures contained, depending on the task of concrete experiment, sulfur dioxide, methane, water vapors.

Conditions of the experiment on study of activity of catalysts in a model reaction of SO₂ reduction by methane: the volume velocity — 1,200 h⁻¹, a shot of the catalyst of fractional composition of 1.8–2.0 mm per 1 cm³, initial concentration SO₂ — 67% (vol.), ratio of SO₂ : CH₄ = 2 : 1, which corresponds to stoichiometric relationship for the reaction equation:



The activity was measured in the temperature range of 650–950 °C in the interval of 50 °C. Concentrations of SO₂ and CH₄ was tested by aid of the chromatograph. The catalyst activity was described by conversion of sulfur dioxide and methane, selectivity and yield of the element sulfur, hydrogen sulfide and COS at the assigned temperature.

As a result of researches, the receipt of the optimum catalyst of high-temperature sulfur dioxide reduction by methane and its preparation conditions have been developed. The catalyst possesses high activity and selectivity in the whole temperature range of 650–950 °C, providing high sulfur yield (up to 65%) and low selectivity in COS formation: <1%. The working brand IK-NN-1 is given to the catalyst.

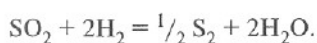
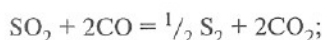
Catalysts of low-temperature sulfur dioxide reduction

The low-temperature catalytic process of sulfur dioxide reduction by syngas is mainly intended for sulfur extraction from highly concentrated (as to sulfur dioxide) gas emissions. In addition to high activity and selectivity in respect to element sulfur within the temperature range of 300–600 °C, the main requirement as to prevent formation of COS by-product is imposed on the catalyst. On the basis of analysis of the patent and scientific-technical literature selected as the active component of catalysts of sulfur dioxide reduction by syngas were oxides of various nature, for example, oxides of aluminum, cerium, magnesium, chrome (III), copper, iron, cobalt and others or their mixtures including the ones as a part of complex oxides on the base of spinel and perovskite like structures.

Catalysts were prepared by the method of capillary impregnation of the porous carrier material with salt solution of the selected active component followed by calcining.

Single- and multi-component catalysts have a specific area of 150–180 and 80–110 m²/g respectively, pore volume in average 0.50–0.52 and 0.28–0.32 cm³/g. Catalysts possess high mechanical bearing strength reaching 38–41 MPa in case of multi-component catalysts and 28–30 MPa in case of single-component catalysts. The presented physicochemical characteristics fully meet the operational requirements of the process of sulfur dioxide reduction by syngas.

Activity of synthesized samples was tested on the laboratory set up intended for study of the reaction of SO₂ reduction by syngas with a flow quartz reactor. In the experiment for measurement of catalytic activity use was made of the catalyst specimen of the fractional composition 1.8–2.0 mm, in volume of 1 cm³. The reaction mixture containing SO₂, CO and H₂ of the given composition at the preset velocity was delivered to the catalyst at an ambient temperature. The volume velocity made 1,200 h⁻¹. The syngas composition: 25% CO; 75% H₂; the ratio of SO₂ to syngas was chosen equal to 0.5 in compliance with the reaction equations:



Upon completion of setting the required primary concentration values of reactants and the flow velocity, the gas mixture composition was analyzed after the reactor within 200–600 °C in the interval of 100 °C. The composition of reaction products was analyzed at every temperature of the reactor till the fixed concentration values were set.

On the basis of measurement data of the catalytic activity, one sample possessing the required operational characteristics was chosen, and the marking IK-NN-2 was given to it. The IK-NN-2 catalyst provides conversion of sulfur dioxide of 98–100% and sulfur yield of 86–88% in the temperature range of 500–600 °C at a ratio (CO + H₂)/SO₂ equal to 1.73. Increase of the flow velocity and ratio (CO + H₂)/SO₂ results in displacement of catalytic activity to the high-temperature area. At the flow velocity of 1,630 h⁻¹ and at a ratio (CO + H₂)/SO₂ equal to 2.4, the catalyst activity remains high, however conversion of sulfur dioxide of 90% and sulfur yield of 86–88% is reached at a temperature of 600 °C. The catalyst possesses low selectivity in respect to COS, formation of which is observed only at 300 °C with yield not exceeding 4%.

Pilot tests of processes of sulfur dioxide catalytic reduction

Description of pilot setup. For endurance testing of catalysts on model gas mixtures in the IC SB RAS the pilot setup was designed and constructed for reduction of sulfur dioxide to the element sulfur using natural gas (in the diagram NG) and syngas (Fig. 1). The pilot tests were conducted in the flow reactor with model gas mixtures of air, methane, sulfur or nitrogen dioxide, syngas, sulfur dioxide, sulfur trioxide flown through the catalyst layer at the total flow rate of 0.3 nm³/h at a temperature of 200–1,000 °C and at the atmospheric pressure.

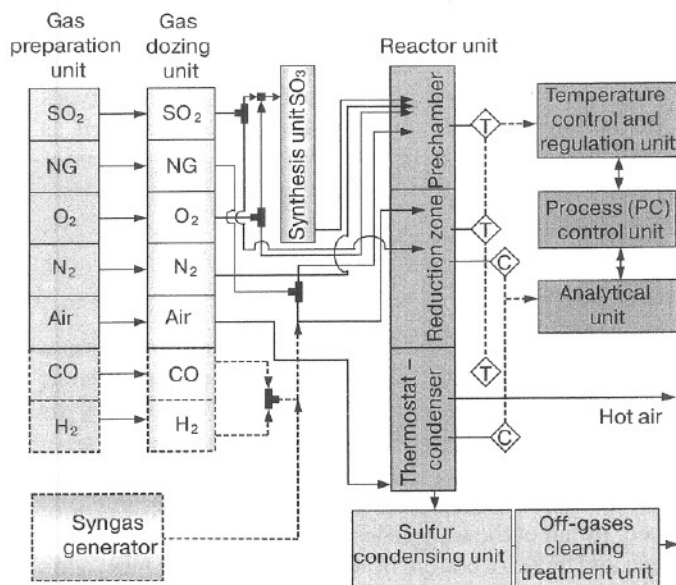


Fig. 1. Block diagram of pilot setup

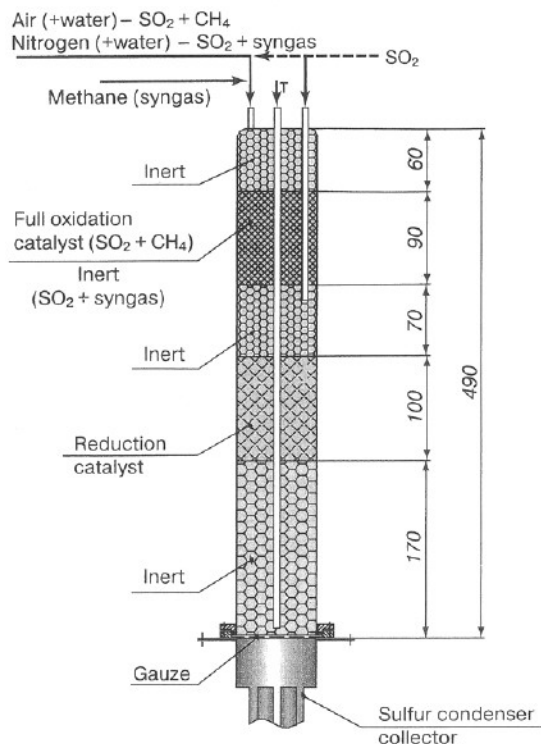


Fig. 2. Layout diagram of catalysts and inert materials in combined quartz reactor-prechamber unit

The pilot setup comprises the following parts.

1. A reactor unit which includes the prechamber. In the reactor at a temperature of 700–900 °C methane oxidation by oxygen contained in the model gas (air + methane) takes place (high-temperature sulfur dioxide reduction) till complete removal of oxygen. In the reduction zone at a temperature of 250–1,000 °C sulfur gas is reduced by natural gas or syngas to the element sulfur. Heat is supplied to the reactor due to gas heating in the prechamber and due to electrical heating of the reactor. During fulfillment of operations, different types of loading of inert materials and catalysts as well as schemes of delivery of material flows in the reactor assembly were varied. The results of experiments have shown that usage of the quartz reactor (Fig. 2) is the best from the point of reliability and precision of the obtained results.

2. A fluid bed thermostat (sulfur condenser). The device consists of a fluidized bed of spherical aluminum oxide. The aluminum oxide is used in the thermostat as a heat carrier and is brought to the fluidized state by air flow delivered to the lower portion of the condenser.

The tube bundle with the extended heat-exchange surface passes through the volume of the thermostat fluidized bed; by aid of the top header it is connected to the reactor exit and by aid of bottom header passing into the tube, connected to the vessel for collection of fluxed sulfur (Fig. 3).

3. Units of preparation and dozing of material flows.

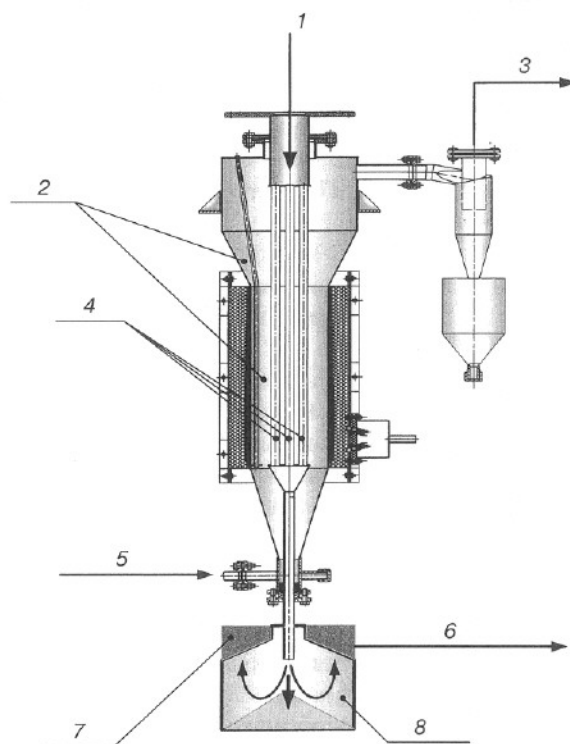


Fig. 3. Thermostat-condenser diagram:

1 — gas from catalytic reduction reactor; 2 — sulfur condenser thermostat; reactor with inert fluidized bed; 3 — air from thermostat; 4 — tube bundle of sulfur condenser; 5 — air to inert fluidized bed in thermostat inter-tube space, $t = 200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 6 — gas, traces of sulfur + water in neutralization system; 7 — filter, silicic wool; 8 — calibrated bath vessel

4. An analytical unit including the electrically heated line for gas bleeds from a vessel for sulfur collection, a filter for sulfur and water removal, an air-lift pump for gas bleeding through a gas chromatograph. The chromatograph is equipped with a heat conductivity detector, a flame-photoionization detector, and chromatographic columns. In the experiments the analysis of the "dry" gas, i. e. gas formed after complete trapping of sulfur and water from flue gases, is made to check the content of O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2S , COS , CS_2 и SO_2 . Control of the analysis process is performed by aid of a computer (in the diagram PC).

5. A temperature control unit including primary temperature sensors and controllers "Miniterm-300".

6. A process control unit including the system of regulation, control, recording and archiving of the data on material streams.

Test results of catalysts of SO_2 high-temperature reduction. To conduct the tests of technology of high-temperature sulfur dioxide reduction by methane, the experimental batches of catalysts were synthesized:

— IK-NN-1 on the spherical carrier material (diameter 1.8–2.0 mm);

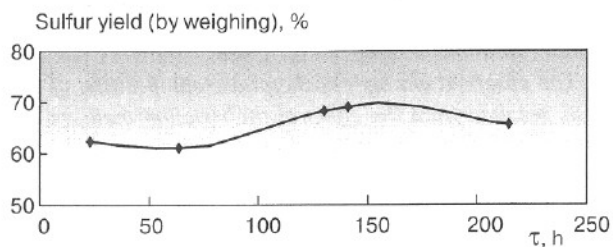


Fig. 4. Sulfur yield depending on duration of life-test. Temperature — 910–965 °C; catalyst — IK-NN-1/S; volume velocity — 1,250–1,320 h⁻¹

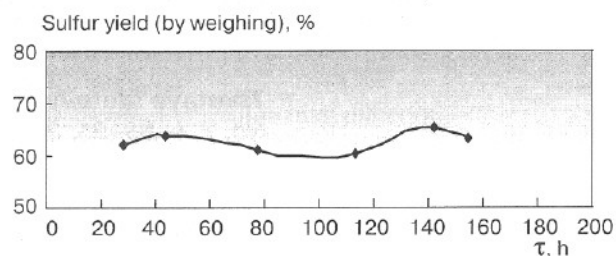


Fig. 5. Sulfur yield depending on duration of pilot test. Temperature — 910–965 °C; catalyst — IK-NN-1/K; volume velocity — 1,320 h⁻¹

— IK-NN-1 on the carrier material in the form of a ring.

Before studying the catalysts in the aimed process, the preliminary tests in the idle mode with loading of the inert material were conducted. The stated material as fire clay rings (with the outside diameter of 5, height of 10 mm) were loaded in the reduction zone. The test duration was 17 h.

Conversion of sulfur dioxide throughout the experiment did not exceed 10%, the average yield of the element sulfur made 7%. Thus, it has been shown that the loaded inert material used for filling the reactor space, in itself is small-active during sulfur dioxide reduction by methane and does not make essential contribution to the general catalytic activity.

The results of pilot test have shown (Figs 4, 5) that the developed catalysts provide sulfur yield of 60–69% in the whole range of parameters of the technological process.

Test results of catalyst of low-temperature SO₂ reduction by syngas. By results of study of catalytic activity obtained in the laboratory setup for sulfur dioxide reduction by syngas, the IK-NN-2 (granule size is 3–5 mm) was chosen for testing on the pilot setup, the temperature in the reactor being 400–600 °C, the volume velocity, 625–1,430 h⁻¹.

The preliminary tests have shown that the catalyst shall be subjected to sulfidizing in order to increase activity. This process was conducted directly in the reactor in delivery of the SO₂ + H₂ mixture. In the experiment use was made of syngas of three compositions with different ratio of carbon monoxide to hydrogen:

— 1/3 (25% (vol.) CO, 75% (vol.) H₂), the given ratio is typical for syngas obtained by steam conversion of methane;

— 1/2 (33.4% (vol.) CO, 66.8% (vol.) H₂), this ratio is typical for syngas obtained by partial oxidation of methane;

— 1/1 (50% (vol.) CO, 50% (vol.) H₂), this ratio is typical for syngas obtained by steam conversion of coals.

The total operational life of catalysts in different technological conditions made up more than 500 h.

Life-tests of the IK-NN-2 catalyst of low-temperature reduction (Table 2) have allowed us to make a conclusion that the catalyst provides the process of catalytic reduction of sulfur dioxide by methane with sulfur yield over 80% throughout the test. Concentration of carbon oxysulfide did not exceed 0.05% (vol.) in all experiments.

Observed changes of the phase composition and textural characteristics of the catalyst in operation do not render essential influence on catalytic properties of the IK-NN-2 catalyst in the course of reduction of sulfur dioxide by syngas.

Table 2
Test results of IK-NN-2 catalyst at various temperatures of technological process

t, °C (flashpoint /assignment)	CO:H ₂ ratio	Volume velocity, h ⁻¹	Run-on operation time, h	Water vapors*, % (vol.)	Sulfur yield**, %
505/400	1:3	565	92	—	93.2/87
575/450	1:2	525	51	—	68.5/62.5
550/400	1:1	525	66	—	95/82.6
650/400	1:1	1,430	106	—	79/76
650/400	1:1	1,430	204	2.3	85/79
500/400 (return to initial conditions)	1:3	575	10	—	94.6/85

* Water vapors were introduced into the initial mixture.

** Numerator — calculation as to gas composition; denominator — for weighing.

Conclusion

Laboratory and pilot tests have shown that catalysts of high-temperature reduction of sulfur dioxide IK-NN-1/S and IK-NN-1K provide sulfur yield at a level of 60% and higher within a temperature range of 910–960 °C, volume velocities 1,250–1,320 h⁻¹ during the entire period of operational-life tests.

Life-tests of IK-NN-2 catalysts of low-temperature sulfur dioxide reduction with wide variation of the process parameters have allowed the experts to make a conclusion that the catalyst provides the process of catalytic reduction of

sulfur dioxide with sulfur yield above 80% in optimum operational conditions throughout the tests.

The observed changes of the phase composition of catalysts resulted from the effect of the reaction medium and temperature, for every option do not render essential influence on the efficiency of catalytic processes of sulfur dioxide reduction.

The obtained results testify once again to high perspective of low-temperature reduction of sulfur dioxide by syn-gas and its undoubted advantages over the high-temperature variant.

MFM

Tsvetnye Metally
No. 7, p. 88–95, 2007

Development, Creation, and Industrial Tests of Pilot Samples of the System for Pneumatic Pulse Destruction¹

UDK 656:625(98)

V. I. Zvegintsev, I. I. Shabanov, B. F. Akimochkin, M. N. Naftal', I. V. Volyansky



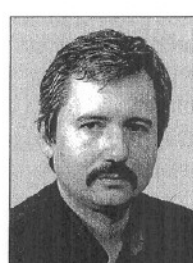
V. I. Zvegintsev,
head of laboratory of hyper-sonic technology, Institute of theoretical and applied mechanics of SB of RAS



I. I. Shabanov,
general manager of
OOO "Sibtekhakadem"



B. F. Akimochkin,
deputy director-general,
Fund "TSSR—Sibir",
ZAO "Siberian innovation
agency"



I. V. Volyansky,
chief engineer of Industrial
association of concentrat-
ing mill, GMD ZF GMK
"Norilsk Nickel",
tel.: 8-(39150)-374-741

Closed joint-stock company "Siberian innovation agency" (ZAO SIA) has been established on the basis of Fund "Center for Strategic Development — Siberia" (TSSR—Sibir) under the Presidential plenipotentiary of the Russian Federation in the Siberian federal district (SFO). One of the co-founders of the Fund is mining-and-metallurgical integrated works (GMK) "Norilsk Nickel". Fund "TSSR—Sibir" coordinates interaction of the whole complex of scientific, scientific-research and scientific-production institutions of the Siberian

branch of the Russian academy of science (SB RAS) with production enterprises of the Siberian Federal District. Close cooperation of Fund "TSSR—Sibir" with ZF "Norilsk Nickel" began in 2002 due to the energy and initiative of the Fund's Director-General, doctor of physical and mathematical science S. R. Sverchkov, science adviser of the Presidential plenipotentiary of the Russian Federation in the Siberian federal district. Since that time, the ZF "Norilsk Nickel" has begun the system work with the institutes of the SB RAS.

For three years in the framework of the cooperation, Fund "TSSR—Sibir" has organized scientific and practical conferences and private seminars for experts of GMK "Norilsk Nickel" with the participation of heads

¹ M. I. Ryabushkin, K. G. Kolesnikovish, A. N. Blinov, R. V. Zarubin, A. N. Kravzhevskikh, V. N. Orlov, A. S. Tsybal, D. V. Kotenev (ZF GMK "Norilsk Nickel") took part in the work.

Catalytic Synthesis of Thiophene from Dialkyl Disulfides and *n*-Butane

A. Yu. Kopylov^a, R. R. Sadykov^a, K. G. Sadikov^a, A. M. Mazgarov^a, A. F. Vil'danov^a,
Z. R. Ismagilov^b, S. R. Khairulin^b, and S. A. Yashnik^b

^a Volga Research Institute of Hydrocarbon Feedstocks, ul. Ershova 35a, Kazan, 420045 Russia

^b Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Lavrent'eva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

e-mail: vniius4lab@mail.ru

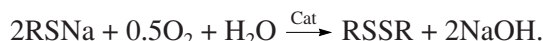
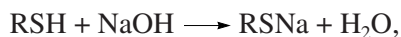
Received September 15, 2007

Abstract—A promising new method for thiophene synthesis on the basis of dialkyl disulfides (byproduct of demercaptanization of hydrocarbon feedstocks) catalyzed by a modified magnesia–chromia–alumina catalyst was developed.

DOI: 10.1134/S0965544108020060

A modern industrial process for hydrocarbon feedstock cleaning of mercaptans is their oxidation to dialkyl disulfides with molecular oxygen in an alkaline medium in the presence of phthalocyanine catalysts [1–4].

The following main reactions relevant to this treatment for the removal of mercaptans occur in the material:



As follows from this scheme, a byproduct of the process is a mixture of organic dialkyl disulfides RSSR, the so-called disulfide oil (DSO), a waste whose disposal from demercaptanization units is still an unresolved problem. To date, the disulfide oil has not found qualified application and is practically undisposable; meanwhile, its storage creates a safety hazard. Thus, the stock of DSO produced all over the world continuously grows. Therefore, the problem of the utilization of the disulfide oil via its processing into chemicals that are in demand is of great importance.

One of the possible ways of coping with the problem is the conversion of DSO into thiophene, a compound used for the synthesis of a range of valuable drugs for human and veterinary medicine, as well as chemicals for agriculture (herbicides and pesticides) [5–8]. New application areas of thiophene as a reactant for the fabrication of conducting and light-emitting polymers [9, 10], dyes and bleaching agents, additives for lubricating oils, and antiknocks [11, 12] are of great interest and perspective.

At present, according to [13–15], there are two main methods for the synthesis of thiophene and its derivatives: the catalytic reaction of C₄ oxygenates with

hydrogen sulfide or carbon disulfide in the presence of catalysts at moderate temperatures of 400–600°C. For preparative purposes, laboratory methods, in particular the Paal–Knorr synthesis, as well as the synthesis of thiophene from furan or pyrrole according to the Yur'ev reaction, can be used. The main drawbacks of these methods are the low economic efficiency, which is primarily due to the use of expensive and less available reagent materials, and an insufficient selectivity of the reactions. All of these factors result in a high production cost of the desired product thiophene.

In this work, we studied the feasibility of thiophene synthesis from organic dialkyl disulfides (disulfide oil) and *n*-butane using a modified magnesia–chromia–alumina catalyst.

EXPERIMENTAL

Feedstock components used in laboratory studies of thiophene synthesis were dimethyl disulfide containing a 99.57 wt % base substance; a mixture of organic dialkyl disulfides (disulfide oil) from the propane–butane demercaptanization unit (Orenburg gas processing plant) with dimethyl disulfide, methyl ethyl disulfide, and diethyl disulfide contents of 69.69, 24.54, and 3.15 wt %, respectively; and a grade B *n*-butane cut (TU (Technical Specifications) 0272-026-00151638-99) which contained 88.0 wt % *n*-butane (OAO Nizhnekamskneftekhim).

A special catalytic system containing chromium and magnesium oxides as an active component and potassium and/or lanthanum oxides as a promoter of the general formula $t\text{Mg}_{1-n}\text{Cu}_n\text{Cr}_2\text{O}_4-x\text{MgO}-y\text{K}_2\text{O}-z\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, where t lies in the range 5 wt %; x , y , and z are at most 3.2, 2, and 10 wt %, respectively; and the value of n ranges within 0–1, was designed for the thiophene

synthesis from organic disulfides. The catalyst was prepared via the impregnation of a grained alumina support with a magnesium and/or copper dichromate solution of predetermined concentration and subsequent drying and thermal treatment. The impregnation was performed in the incipient wetness mode. In the final stage of treatment, catalyst grains containing magnesium and/or copper dichromate were promoted by admixtures of potassium and/or lanthanum oxides.

The process was conducted in a catalytic reactor with a fixed catalyst bed at a space velocity of 400–1800 h⁻¹, a temperature of 400–600°C, and an *n*-butane/dialkyl disulfide molar ratio in the range 1/(1–2).

The reaction mixture was analyzed chromatographically in the on-line mode with an LKhM-80 gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector, a 3000 × 3 mm column packed with 10% 1,2,3-tris-β-cyanoethoxypropane on diatomaceous earth, and a ATsP-E24 (L-Card) analog-to-digital converter; the data acquisition and processing program was NetChrom 2.1.

The yield of thiophene was determined according to the following formula in terms of *n*-butane fed:

$$Y = [C_{C_4H_4S}/C_{C_4H_{10}}]K \times 100\%,$$

where $C_{C_4H_4S}$ is the mass fraction of thiophene in the products (g/g), $C_{C_4H_{10}}$ is the mass fraction of *n*-butane in the reactants (g/g), and K is the ratio of the molar mass of thiophene to that of *n*-butane.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of the catalyst activity in the synthesis of thiophene is based on the study of the model reaction between *n*-butane and dimethyl disulfide (DMDS). This reaction is most complicated from the viewpoint of both its thermodynamic parameters and the mechanism of the process.

Earlier, Mashkina et al. [16–18] experimentally showed that, independent of the choice of the sulfur-containing feedstock, the activity of hydrogen sulfide-sulfided specimens of alumina–chromia catalysts during thiophene synthesis is somewhat higher than the activity of analogous oxide specimens. In this work, the catalyst was also sulfided; however, we used dimethyl disulfide as the sulfiding agent. This method significantly simplifies the sulfiding procedure, as dimethyl disulfide is less toxic than hydrogen sulfide and has a low vapor pressure, properties that facilitate its storage and accurate dosing. In addition, DMDS is a component of disulfide oil and is readily isolated upon its rectification, i.e., is a more available sulfiding agent.

Sulfidation was carried out according to the following procedures:

—sulfiding with pure DMDS in a helium flow at 450°C;

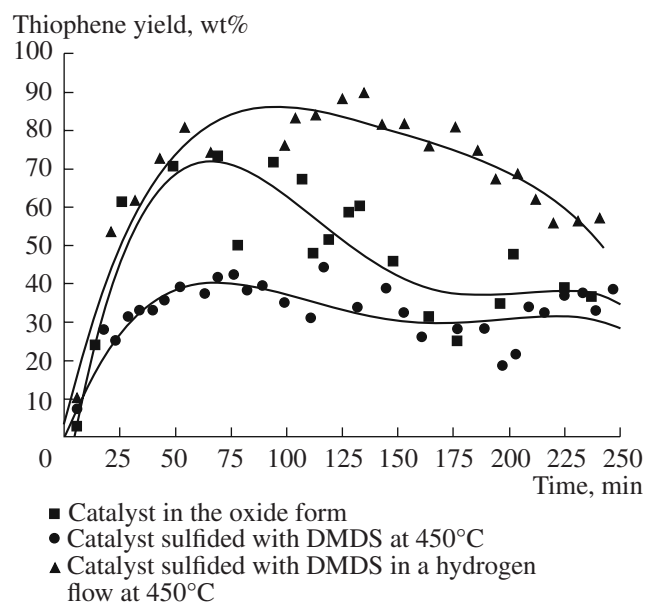


Fig. 1. Dependence of the magnesia–chromia–alumina catalyst activity in the synthesis of thiophene from dimethyl disulfide and *n*-butane on the sulfidation conditions: 580°C, the volume ratio of DMDS : *n*-butane = 1 : 1, contact time was 2 s (for Figs. 1–5, 7 and 8).

—sulfiding with DMDS in a hydrogen flow at a volume ratio of DMDS : H₂ = 1 : 3 and 450°C.

Figure 1 presents the data on the activity of catalysts in the oxide form and the catalysts sulfided according to these procedures. As follows from these data, the DMDS-sulfided catalyst shows the lowest activity: the yield of thiophene for 4 h was 40 wt %; the yield of thiophene on the catalyst in the oxide form for 2 h was 70 wt %; however, during the next 2 h, the yield rapidly decreased to 40 wt %. The highest activity and selectivity is exhibited by the catalyst sulfided with DMDS in a hydrogen flow; in this case, the yield of thiophene was 90 wt %.

This effect can be explained on the basis of published data [16–18]. As follows from that data, the activity of alumina–chromia catalysts in the synthesis of sulfur heterocycles strongly depends not only on the presence of sulfur in the catalyst, but also on the sulfur reactivity. The most active catalysts have sulfur bonded less strongly to the catalyst surface.

Thus, since one of the functional properties of the catalyst is dehydrogenation, active sites of the catalyst in the case of sulfidation with pure DMDS become partially coked because of the lack of hydrogen, owing to the complete dehydrogenation of hydrocarbon fragments formed during the thermal decomposition of DMDS. As a result of this unfavorable effect, a part of the catalyst surface is blocked with coke, thereby leading to a decrease in the catalyst surface area covered with active sulfur.

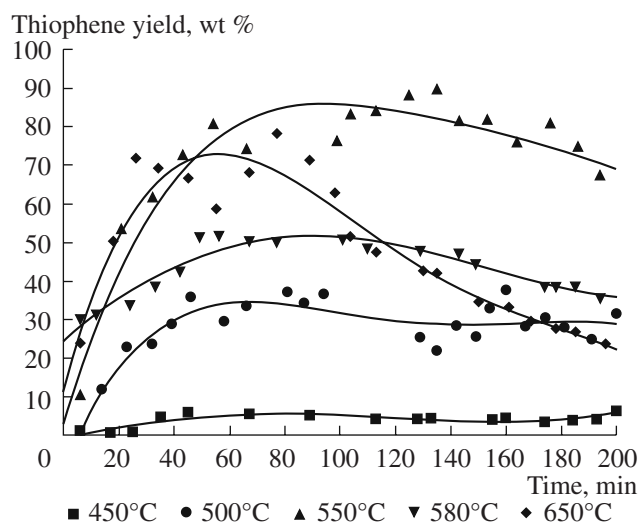


Fig. 2. Influence of temperature on the yield of thiophene from *n*-butane and DMDS; the DMDS : *n*-butane volume ratio is 1 : 1, the reactant concentration in helium is 10 vol %.

The same effect, although to a lower degree, is characteristic of the catalyst in the oxide form. It is likely that the oxide catalyst, exhibiting a higher cracking activity, decomposes the reactants at the initial stage of the process and the forming hydrogen sulfide converts metal oxides to the corresponding sulfides, which are active in the cyclization reaction; however, a portion of the active centers become coked as a result of the parallel reaction of *n*-butane dehydrogenation.

These negative factors can be minimized by the sulfiding catalyst with DMDS in a hydrogen stream.

An analysis of the data presented in Fig. 1 leads to the conclusion that the choice of the sulfiding agent and the sulfidation procedure are important aspects in the synthesis of thiophene from dialkyl disulfides and *n*-butane. Thus, the preliminary sulfidation of the catalyst with DMDS in a hydrogen flow at 450°C significantly improves the catalyst performance characteristics: conversion, selectivity, and stability of operation. Therefore, the following experiments were conducted using the catalyst sulfided with DMDS in a hydrogen flow.

The next step of the work was to determine the influence of the reaction temperature on the catalyst activity, which was evaluated as the yield of thiophene.

A characteristic property of dialkyl disulfides is the relatively low strength of their S–S and C–S bonds, which break upon heating or the interaction of dialkyl disulfides with the catalyst surface. Thermodynamically, the formation of thiophene from DMDS and *n*-butane is allowed even at 300°C. However, as follows from the experimental data (Fig. 2) on varying the temperature in the range 300–650°C, the formation of thiophene takes place only at temperatures above 450°C. In noticeable amounts (more than 50 wt %), thiophene is formed beginning from 550°C and reaches

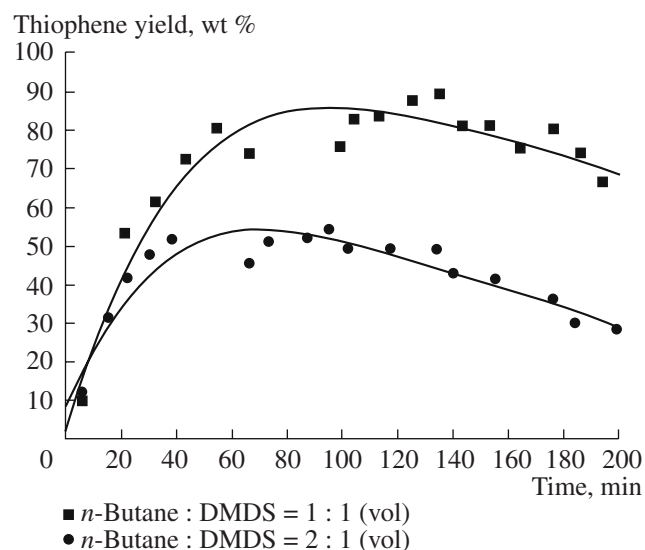


Fig. 3. Dependence of the thiophene yield on the ratio of *n*-butane to DMDS at 580°C and a reactant concentration in helium of 10 vol %.

its maximum yield of 90 wt % at 580°C. The elevation of the temperature above 600°C does not produce a favorable effect: on the contrary, the catalyst is quickly deactivated and its activity falls from 70 to 40 wt % within 2 h. The rapid deactivation of the catalyst at temperatures above 600°C is associated with its coking due to the acceleration of the dehydrogenation reaction.

As follows from the data given in Fig. 3, an increase in the *n*-butane-to-DMDS ratio from equimolar to two-fold excess decreases practically twice the yield of thiophene on a fed *n*-butane basis. Thus, the increase in the hydrocarbon-to-dialkyl disulfide ratio gives no positive effect.

An increase in the concentration of the reactants DMDS and *n*-butane in helium from 10 to 30 vol % (Fig. 4) significantly decreases the thiophene yield from 90 to 50 wt %. This decline can be explained by the fact that the fixed-bed mode of catalyst operation cannot ensure the ideal displacement conditions and, thus, makes it impossible to attain the maximal catalyst productivity. In the stationary regime, even small deviations of the ratio of the reactor diameter to the catalyst grain diameter leads to the disturbance of the plug flow; as a result, the local linear gas velocity can significantly deviate from the average value. The use of an ebullating bed of the catalyst can prevent negative phenomena, such as the breakthrough and the formation of dead spaces; decreases the degree of catalyst coking; and increases its activity in comparison with the fixed bed.

Taking into account the results of investigations concerning the influence of the main parameters (temperature, concentration, and reactant ratio) on the catalytic activity, we conducted three-cycle experiments on thiophene synthesis from *n*-butane and DMDS (Fig. 5);

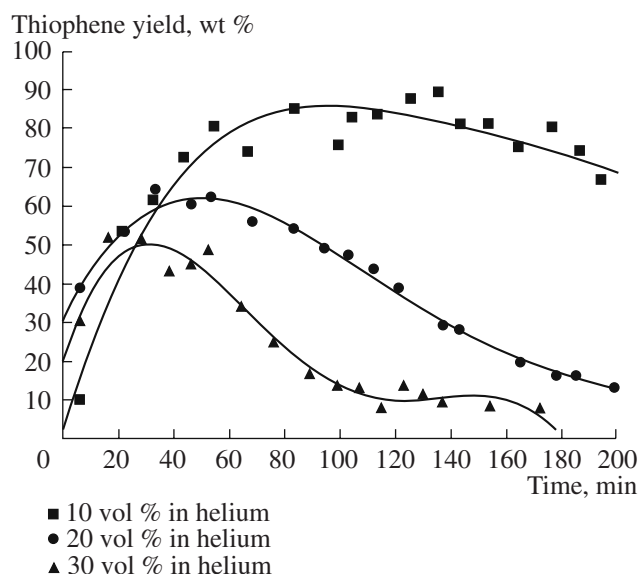


Fig. 4. Dependence of the thiophene yield on the concentration of *n*-butane and DMDS in helium at 580°C and a DMDS : *n*-butane volume ratio of 1 : 1.

each cycle included three stages: sulfidation–synthesis–regeneration.

As follows from the results of the study of the model reaction of thiophene synthesis from dimethyl disulfide and *n*-butane, the magnesia–chromia–alumina catalyst makes it possible to maintain the thiophene yield at a level of 60–90 wt % during 4 h; afterwards, the yield of thiophene gradually decreases (up to 30–40 wt %). To recover the catalytic activity, the catalyst was subjected to oxidative regeneration with air oxygen at 580°C. It was found that the carbon is removed as carbon dioxide from the deactivated catalyst surface. The higher the initial amount of carbon in the specimen, the longer the full catalyst regeneration time. The regeneration conditions employed, ensuring the removal of coke from the catalyst surface, leave intact both the phase composition of the catalyst and the electronic state of chromium.

It follows from the analysis of the results obtained in the second and the third cycle that the catalyst almost completely recovers its catalytic properties after regeneration.

The aim of the kinetic experiments was to obtain an accurate mathematical description of the model reaction on the basis of the experimental data. Studying the kinetic behavior of the reaction of the thiophene synthesis from DMDS and *n*-butane on a magnesia–chromia–alumina catalyst showed that the reaction is first order in dimethyl disulfide at the initial period of time.

Based on the analysis of the results of the experiments, we obtained the rate equation: $w_{\text{DMDS}} = -dC_{\text{DMDS}}/d\tau = k_0 \exp(-E_A/RT)C_{\text{DMDS}}$.

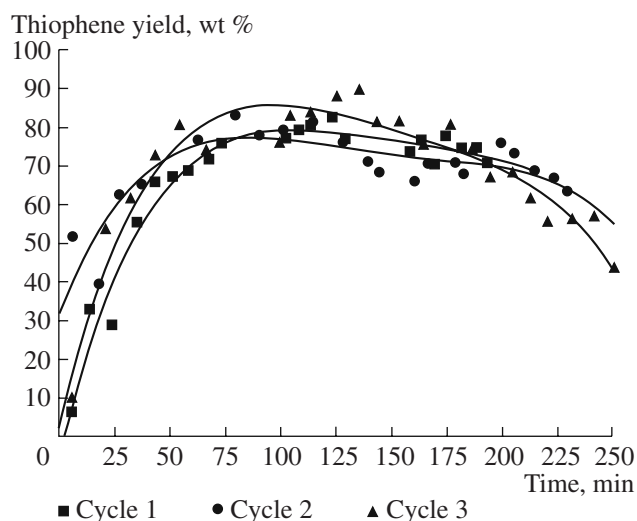


Fig. 5. The yield of thiophene during its synthesis from *n*-butane and DMDS: reactant concentration of the reactants in helium was 10 vol %, temperature was 580°C, and DMDS : *n*-butane = 1 : 1 (vol).

The parameters of the rate equation are as follows: $K_0 = 0.084 \text{ min}^{-1}$ and the activation energy E_A of the process in the temperature range 550–580°C is 2295 J/mol at the initial period of time.

The calculated and experimental data for the model reaction of thiophene synthesis are collated in Fig. 6.

As follows from the obtained data, the proposed kinetic model is not universal; in our case, this model adequately describes the region at the initial period of the reaction at temperatures in the range 550–580°C. This fact allows us to assume that thiophene is initially formed from DMDS at the optimal temperature of 580°C and, then, its formation follows a complex multistage mechanism that cannot be described by this simplified kinetic model.

An analysis of the composition and concentration of the components of the reaction mixture (Fig. 7) in the synthesis of thiophene from *n*-butane and DMDS showed that the equilibrium mixture predominantly consists of methane, thiophene, and hydrogen sulfide. There were no reaction products other than these. The obtained experimental data agree with the results of a preliminary calculation of the equilibrium composition of a gaseous mixture for the reaction between *n*-butane and dimethyl disulfide with the use of the IVTANTERMO program, which makes it possible to calculate the equilibrium parameters of gaseous mixtures on the basis of the thermodynamic data.

The results obtained in this work confirm the stepwise mechanism of the thiophene formation suggested previously [16–18]. At the first stage, the interaction of dimethyl disulfide with the surface of a sulfided catalyst leads to the dissociative absorption of the disulfide with the cleavage of the S–S and C–S bonds and the forma-

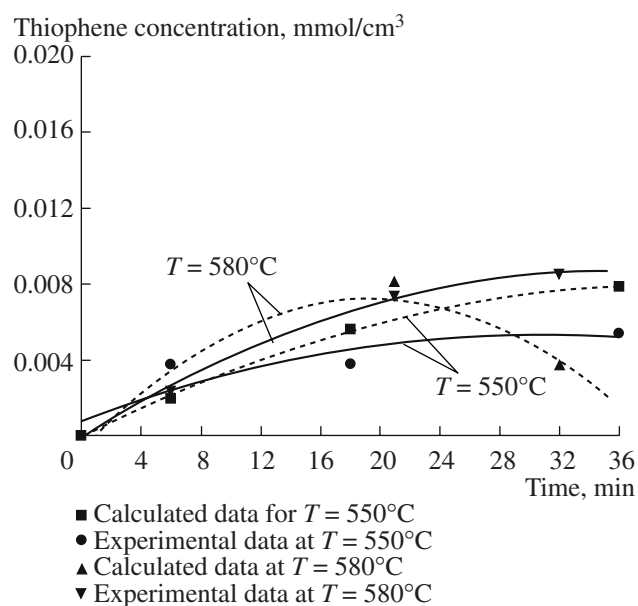


Fig. 6. Experimental and calculated rate curves for thiophene formation at 550°C and 580°C.

tion of adsorbed hydrocarbon fragments that undergo further transformations (dimerization, dehydrogenation, etc.) on the catalyst surface under the given conditions:

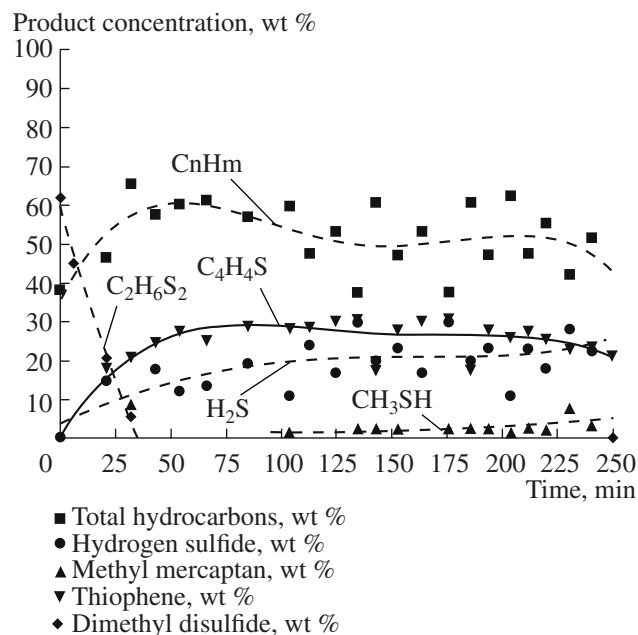
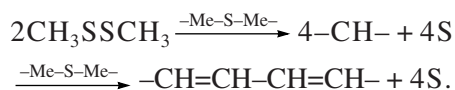
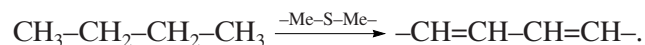


Fig. 7. Product concentrations during the course of thiophene synthesis from *n*-butane and DMDS at 580°C and DMDS : *n*-butane = 1 : 1 (vol).

Along with the dissociative adsorption of dimethyl disulfide on the catalyst surface, *n*-butane undergoes dehydrogenation yielding the reactive hydrocarbon fragment:



Condensation of these dehydrogenated hydrocarbon groups with the surface sulfur of the catalyst results in the formation of the thiophene ring:



Being desorbed from the catalyst surface, the thiophene takes away a portion of the sulfur, thereby resulting in catalyst deactivation. The next stage is the resulturization of the catalyst surface by the reaction medium: $\text{Cat}[\] + \text{S} \rightarrow \text{Cat}[\text{S}]$.

It also follows from the obtained data that the decline in the catalyst activity is due to the deactivation of the catalytic active sites responsible for the cyclization of the thiophene ring because of an increase in the carbon load on the catalyst active sites. The increase in the methyl mercaptan and hydrogen sulfide concentrations in the equilibrium mixture is a clear indication of this fact.

The results presented in Fig. 8 show that, in the case of the disulfide oil used instead of dimethyl disulfide, the magnesia–chromia–alumina catalyst maintains the yield of thiophene at a level of 60–100 wt % for 2 h; afterwards, the yield of thiophene decreases (up to 30–40 wt %). This finding can be explained on the basis of the assumption that an increase in the proportion of disulfides with a higher molecular mass in the feed mix-

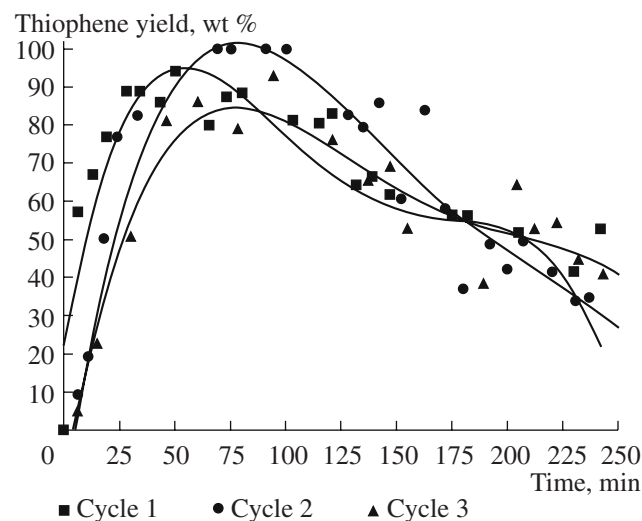


Fig. 8. The yield of thiophene during its synthesis from *n*-butane and disulfide oil at 580°C at a concentration of reactants in helium of 10 vol % and a disulfide oil : *n*-butane volume ratio of 1 : 1.

ture (methyl ethyl disulfide, diethyl disulfide, etc.) facilitates their decomposition to the corresponding mercaptans followed by the transformation of the latter to thiophene.

To summarize, it was shown that aliphatic disulfides or their mixtures can be used for the catalytic synthesis of thiophene. The process proceeds in the presence of a magnesia–chromia–alumina catalyst modified with potassium and lanthanum oxides, with the yield of thiophene depending on the length of the alkyl radicals in the reactant dialkyl disulfide and on the reaction conditions. The developed method makes it possible to obtain thiophene with a yield of up to 90 wt % under appropriate conditions.

Further investigation into the synthesis of thiophene from the disulfide oil will be conducted using the ebullating bed of the catalyst, an arrangement that will presumably increase the lifetime and the activity of the catalyst.

REFERENCES

1. P. Urban, US Patent No. 3,260,665 (1967).
2. S. Takase, M. Nambu, et al., US Patent No. 3,565,959 (1971).
3. S. A. Borisenkova, A. F. Vil'danov, and A. M. Mazgarov, *Russ. Khim. Zh.* **39** (5), 87 (1995).
4. A. F. Vil'danov, A. I. Lugovskoi, A. M. Mazgarov, et al., *Neftepererab. Neftekhim.*, No. 7, 15 (1991).
5. H. D. Hartough, *Thiophene and Its Derivatives* (Wiley, New York, 1952).
6. L. I. Belen'kii, E. P. Zakharov, and M. A. Kalik, *New Trends in Thiophene Chemistry* (Nauka, Moscow, 1976) [in Russian].
7. N. T. Bikbulatov, in *Chemistry of Organic Sulfur Compounds in Petroleum and Petroleum Products* (Vysshaya Shkola, Moscow, 1972), Vol. 9, p. 67.
8. I. M. Nasyrov and I. U. Numanov, in *Proceedings of III Republican Scientific and Technical Conference on Petroleum Chemistry, Gur'ev, 1977*, No. 9, p. 2152.
9. <http://www.azom.com>.
10. <http://www.netcomposites.com>.
11. M. G. Voronkov, E. N. Deryagina, N. A. Korchevin, et al., RU Patent No. 2 036 920 (1995).
12. M. G. Voronkov, E. N. Deryagina, N. A. Korchevin, et al., RU Patent No. 2 063 967 (1996).
13. B. W. Southward, G. J. Hutchings, and R. W. Joyner, *Catal. Lett.* **68**, 75.
14. Barrault, et al., US Patent No. 4,143,052 (1978).
15. Clark, et al., GB Patent No. 1,345,203 (1974).
16. T. S. Sukhareva, L. V. Shepel', and A. V. Mashkina, *Catalysts of Processes of Synthesis and Transformations of Sulfur Compounds* (Novosibirsk, 1979) [in Russian].
17. T. S. Sukhareva, L. V. Shepel', and A. V. Mashkina, *Kinet. Katal.* **19**, 654 (1979).
18. A. V. Mashkina, *Heterogeneous Catalysis in Chemistry of Sulfur Organic Compounds* (Nauka, Novosibirsk, 1977) [in Russian].



Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts

Zinifer R. Ismagilov^a, Svetlana A. Yashnik^{a,*}, Anatolii N. Startsev^a, Andrei I. Boronin^a, Andrei I. Stadnichenko^a, Vladimir V. Kriventsov^a, Slavik Kasztelan^b, Denis Guillaume^b, Michiel Makkee^c, Jacob A. Moulijn^c

^a Borekov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

^b Institut Français du Pétrole, IFP-Lyon, France

^c Delft University of Technology, Delft, The Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 23 February 2009

Keywords:

Pt-zeolite
Hydrodesulphurization
Ultra-deep desulphurization
Hydrogenation
Diesel fuel

ABSTRACT

The preparation of Pt-zeolite catalysts, including choice of the noble metal precursor and loading (1.0–1.8 wt.%), was optimized for maximizing the catalytic activity in thiophene hydrodesulphurization (HDS) and benzene hydrogenation (HYD). According to data obtained by HRTEM, XPS, EXAFS and FTIR spectroscopy of adsorbed CO, the catalysts contained finely dispersed Pt nanoparticles (2–5 nm) located on montmorillonite and zeolite surfaces as: Pt⁰ (main, $\nu_{\text{CO}} = 2070\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$), Pt^{δ+} ($\nu_{\text{CO}} = 2128\text{ cm}^{-1}$) and Pt²⁺ ($\nu_{\text{CO}} = 2149\text{--}2155\text{ cm}^{-1}$). It was shown that the state of Pt depended on the Si/Al zeolite ratio, montmorillonite presence and Pt precursor. The use of H₂PtCl₆ as the precursor (impregnation) promoted stabilization of an oxidized Pt state, most likely Pt(OH)_xCl_y. When Pt(NH₃)₄Cl₂ (ion-exchange) was used, the Pt⁰ and hydroxo- or oxy-complexes Pt(OH)₆²⁻ or PtO₂ were formed. The addition of the Ca-montmorillonite favoured stabilization of Pt^{δ+}. The Cl⁻ ions inhibit reduction of oxidized Pt state to Pt particles. The Pt-zeolite catalyst demonstrated high efficiency in ultra-deep desulphurization of DLCO. The good catalyst performance in hydrogenation activity and sulphur resistance can be explained by the favourable pore space architecture and the location and the state of the Pt clusters. The bimodal texture of the developed zeolite substrates allows realizing a concept for design of sulphur-resistant noble metal hydrotreating catalyst proposed by Song [C. Song, Shape-Selective Catalysis, Chemicals Synthesis and Hydrocarbon Processing (ACS Symposium Series 738), Washington, 1999, p. 381; Chemtech 29(3) (1999) 26].

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last decade, requirements to the concentration of harmful substances in the exhaust gases of gasoline and diesel engines keep getting much stricter [1]. This tendency led to stricter requirements to the quality of motor fuel. According to the Directive of the European Union, diesel fuel in Europe should not contain more than 50 ppm sulphur (ultra-low-sulphur-diesel-ULSD, EURO-IV) starting from 2005, no more than 10 ppm sulphur (near-zero-sulphur-diesel-NZSD, EURO-V) starting from 2010, and no more than 10 vol.% of aromatic substances [2]. According to the US regulations, the sulphur concentration in diesel fuel should not exceed 15 ppm starting from June 2006 [3]. All diesel fuel

produced in Russia should conform to the EURO-IV standards starting from 2010.

The industrial hydrodesulphurization catalysts CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ decreased typically the sulphur concentration in diesel fuel to 350–500 ppm [4,5]. The new present-day catalysts such as TK558-Brim, TK559-Brim and TK576-Brim provide a decrease of sulphur content to 50 ppm [6]. To purify diesel fuel to 50 ppm S or less one has to remove the least-reactive sulphur-containing-alkyl-substituted dibenzothiophenes [7–10] while maintaining the other diesel fuel requirements such as the cetane number, density, polynuclear aromatics contents and 95% distillation point [2,3]. The conventional supported CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ sulphide hydrodesulphurization catalysts cannot accomplish these tasks.

Usually crude oil contains a wide range of sulphur-containing compounds: mercaptans, sulphides, thiophenes, benzothiophenes and their alkyl-substituted derivatives. The reactivity of organosulphur compounds depends on their structure and local environment of the sulphur atom [8,11]. Low-boiling oil fractions

* Corresponding author at: Borekov Institute of Catalysis, Pr. Akad. Lavrentieva, 5 Novosibirsk 630090, Russia.

E-mail address: yashnik@catalysis.ru (S.A. Yashnik).

contain mainly aliphatic organosulphur compounds: mercaptans, sulphides and disulphides that are easily and completely removed in industrial hydrodesulphurization processes over CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ sulphide catalysts [11]. These substances can be easily eliminated by non-catalytic methods as well, e.g. by Merox process [11]. Meanwhile, organosulphur compounds containing the thiophene ring predominate in heavier oil fractions, such as diesel fraction, light and heavy gasoil [11]. It is more difficult to eliminate them by hydrodesulphurization compared to mercaptans and sulphides. The oil fractions such as bottom fluid catalytic cracking (FCC) naphtha, coker naphtha, FCC and coker diesel contain mostly alkylated benzothiophenes, dibenzothiophene and its derivatives, as well as polynuclear organosulphur compounds [11], which have very low reactivity in hydrodesulphurization reactions.

Solution of the deep hydrodesulphurization problem requires either improvement of severity of industrial hydrodesulphurization processes (increase of the process temperature and pressure [10–13], decrease of the feed flow rate [10]) or development of new catalysts with high activity and selectivity [10–14]. However, more severe conditions of the HDS process are not always possible. For example, higher pressure leads to olefins saturation, and higher temperature results in increased coke formation and subsequent catalyst deactivation. When the fuel feed flow rate is considerably reduced, the catalyst lifetime is shortened. It is most desirable economically to increase the activity and selectivity of the catalysts. This is the reason why the interest of researchers to development of catalytic systems for hydrodesulphurization processes does not go down.

The main approaches to improvement of the catalysts for deep hydrodesulphurization can be tentatively divided into three groups:

- (1) Development of new methods for deposition and activation of the active component in Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ catalysts [6,13–18];
- (2) Application of improved supports with optimal textural and acid–base properties, e.g. amorphous silicates, mixtures of silica, titania or zirconia with alumina, zeolites [13,14,19–24];
- (3) Application of active complexes different from Co(Ni)MoS that have high hydrogenation activity, e.g. Pt, Pd [25–29], nitrides [30], carbides [30–32], phosphides [33,34].

Each of these three approaches for improvement of the catalyst increases the efficiency of the motor fuel desulphurization mostly by changing the reaction pathway from direct desulphurization (DDS) to preliminary conversion of alkylidibenzothiophenes to more reactive molecules by “benzene ring hydrogenation” (HYD), isomerization and dealkylation [10–14]. The catalytic activity in HYD reaction is mostly determined by the catalyst hydrogenation properties that can be increased by introduction of appropriate metals, such as Ni and W [4,15], Pt [25], Pd [27,29,35–38], and/or use of a suitable support [25–28]. The activity in other, non-HYD reactions, mostly depends on the acid–base properties of the support [10,12–14].

Today, catalysts based on Pt and Pd supported on various oxide supports [23,24,28,29] or zeolite-containing materials [25–27] are considered as candidates for second stage of two-stage deep hydrodesulphurization of motor fuels when the oil fraction is already mostly desulphurized on sulphide catalysts CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ [13,14,28]. PtPd/ASA catalysts are excellent for hydrodesulphurization of oil fractions with low concentrations of sulphur and aromatic substances [25,26]. However, supported PtPd/ASA catalysts are quickly deactivated by sulphur if its concentration in the fuel is high [11,26]. At high concentration of aromatic compounds Pt/ASA was found to be more active than PtPd/ASA [11,26]. Pd was found to be more active than Pt in

hydrogenation reaction in the presence of sulphur components [29,35–38]. So, the introduction of a second metal, e.g. Pd to Pt, improves the catalytic activity in hydrogenation reaction in the presence of sulphur [39] and the catalytic performance in conversion of substituted dibenzothiophenes [40,41].

A new concept in design of hydrodesulphurization catalysts suggested by Song [10,42] makes it possible to improve the stability of noble metals to deactivation in hydrodesulphurization processes [10,11,25,27,42,43]. According to his concept, the catalyst must be bifunctional, have bimodal pore size distribution (e.g. zeolite) and two types of active sites [10,42]. The sites of the first type are located in large pores, accessible to large organosulphur molecules and sensitive to deactivation with sulphur. The sites of the second type are located in small pores (zeolite channels), inaccessible to organic molecules and stable to deactivation. Hydrogen easily penetrates into the small pores where it is dissociatively adsorbed. Then, it can move along the pore system and be used for regeneration of the deactivated sites of the first type. Such autoregeneration maintains the high activity even when the sulphur concentration on the oil fraction is high. However, this concept requires supports with suitable textural and surface properties to be developed.

The current study was devoted to rational design of nanostructured sulphur-tolerant Pt catalysts based on zeolite-monolithic materials and investigation of their activity in thiophene hydrogenolysis and benzene hydrogenation. These catalytic materials enable simultaneous ultra-deep desulphurization and dearomatization of petroleum feedstocks. FTIR spectroscopy of adsorbed CO molecules, electron microscopy (SEM and TEM), nitrogen adsorption, XPS and EXAFS were used for investigation of the state of Pt, morphology, textural and acid properties of the zeolite materials and catalysts. These data make it possible to arrive at fundamental understanding of relationships between their structure and catalytic performance.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The honeycomb zeolite-containing monoliths were prepared by extrusion according to the technique described in [44]. The extrusion masses were prepared by blending powdered experimental-industrial H-ZSM-5 zeolites (distinguished by the Si/Al atomic ratio) with a Ca-montmorillonite sol (Tagan'skoe deposit, Kazakhstan). The zeolite-containing monoliths were calcined at 600 °C for 4 h. The zeolite and Ca-montmorillonite loadings in the calcined monoliths were 65 wt.% and 35 wt.%, respectively. The physicochemical properties of the zeolite-containing materials are presented in Table 1.

Pt was introduced in the honeycomb zeolite-containing monolith by incipient wetness impregnation or by ion-exchange. For incipient wetness impregnation the zeolite-monolith was immersed in aqueous solutions of hexachloroplatinum acid, H₂PtCl₆, or tetraammineplatinum chloride, Pt(NH₃)₄Cl₂, with specified concentration for 15 min. Then, the monoliths were taken from the solutions, and solution excess was removed by compressed air flow.

For ion-exchange the zeolite-monolith was plunged into aqueous solutions of Pt(NH₃)₄Cl₂ with 2.5 mg Pt ml⁻¹ concentration and kept for 2 days. Then, the zeolite-monolith was taken from the solution and washed with water, and excess of solution and water was removed by compressed air flow.

After the impregnation or ion-exchange procedure the monoliths were dried at 110 °C and calcined at 400 °C for 4 h. The Pt loadings were 0.8–1.9 wt.%. The physicochemical properties of the Pt-zeolite catalysts are presented in Table 2.

Table 1

Textural and physicochemical characteristics of monoliths prepared by extrusion of the oxide powder with montmorillonite sol.

Monolith	Oxide component	Pore structure ^a			S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{external} (m ² g ⁻¹)	Mechanical strength on generatrix (kg/cm ²)
		V_{Σ} (cm ³ g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ g ⁻¹)	D_{av} (nm)			
ZM-17	H-ZSM-5-17	0.28	0.08	4.5	265	89	10
ZM-30	H-ZSM-5-30	0.26	0.08	4.5	290	100	19
ZM-45	H-ZSM-5-45	0.36	0.07	4.7	250	98	21
YM	Na-Y	0.28	0.2	2.0	460	28	7
SiM	SiO ₂	0.63	–	15.5	162	157	48
AlM	Al ₂ O ₃	0.30	–	9.3	129	125	32
ZA ^b	H-ZSM-5-45	0.33	0.07	5.0	300	100	4
Z ^c	H-ZSM-5-45	0.25	0.095	–	127	346	–
M ^d	Montmorillonite	0.036	0.0001	6.0	23	24	–

^a N₂ adsorption technique: V_{Σ} —total pore volume of pores between 1 and 300 nm, V_{micro} —micropore volume, D_{av} —BET average pore diameter, S_{BET} —BET surface area, S_{external} —surface area of crystallites.

^b Prepared with Al hydroxide (as a binder).

^c Powder of H-ZSM-5-45 calcined at 600 °C.

^d Powder of Ca-montmorillonite calcined at 600 °C.

For comparison the catalysts based on H-ZSM-5 and Ca-montmorillonite powders were prepared under similar conditions. Their properties are also presented in Table 2.

The catalysts are designated in the text as follows: xPt(a)/Y-b, where x is the Pt loading (0.8–1.9 wt.%), a is the Pt precursor and preparation route (Cl—H₂PtCl₆, impregnation; A—Pt(NH₃)₄Cl₂, ion-exchange), Y is the support (Z—H-ZSM-5 zeolite powder; ZM—honeycomb monolith based on zeolite with montmorillonite, M—montmorillonite powder), and b is the zeolite Si/Al ratio (17, 30, and 45).

2.2. Physicochemical properties

The textural properties of the zeolite powders and the zeolite-containing monoliths—total pore volume (V_{Σ} cm³ g⁻¹), volume of micropores (V_{micro} , cm³ g⁻¹) and mesopores (V_{mezo} , cm³ g⁻¹), specific surface area (S_{BET} , m² g⁻¹) and crystallite external surface area (S_{external} , m² g⁻¹)—were determined from the nitrogen adsorption isotherms. The nitrogen adsorption isotherms were measured at 77 K using ASAP-2400 instrument. The samples were degassed under vacuum at 570 K before the nitrogen adsorption. The micropore volumes and the crystallite external surface areas were calculated from the nitrogen desorption isotherm by the t-method. The data were processed according to the procedure described in [45]. Mercury porosimetry was used to study the macropore volume of the zeolite-containing monoliths.

The morphology of the zeolite-monoliths and Pt-zeolite catalysts was studied by scanning electron microscopy (SEM)

and by transmission electron microscopy (TEM) using SEM-100-Y and JEM-100CX microscopes, respectively. For the SEM investigation the samples were pasted on the substrates and covered with a thin layer of gold to create a conducting layer. The accelerating voltage was 30 kV. For the TEM study the samples were dispersed in alcohol suspensions by means of an ultrasonic disperser and placed on copper grids with 3 mm diameter covered by a microperforated carbon film.

The Pt loading was determined by atomic absorption spectroscopy with inductively coupled plasma (AAS-ICP), employing a BLYRD analyzer. The catalyst was previously dissolved by heating in a mixture of concentrated hydrofluoric and sulphuric acids.

The acidic properties and the state of Pt in the Pt-zeolite catalysts were studied by FTIR spectroscopy, XPS and EXAFS.

The FTIR spectra were recorded using a BOMEM MB102 FTIR spectrometer. The adsorption of carbon monoxide was studied in a low-temperature spectroscopic cell equipped with CaF₂ glasses. Powdered samples were pressed into self-supported wafers of 15–25 mg cm⁻² thickness. A catalyst pellet was placed into the spectroscopic cell, which was then connected to a vacuum adsorption apparatus. Prior to the adsorption measurements, the pellets were heated in air at 400 °C for 1 h and then pretreated under vacuum for 3 h at the same temperature to remove surface-adsorbed compounds and water. Then, the sample was cooled down to room temperature, and background spectra were recorded. Pure carbon monoxide was introduced into the cell at 1.3–2.6 mbar pressure. FTIR spectra were recorded at room temperature with spectral resolution of 2 cm⁻¹ and accumulation

Table 2

HDS activity of Pt catalysts on substrates of different chemical composition.

Catalyst	Catalyst composition			Thiophene decomposition activity		
	Oxide component in substrate	Pt precursor	Pt loading (wt.%)	Initial/steady-state total conversion $X_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}}$ (%)	Reaction rate W (mol C ₄ H ₄ S/mol Pt h)	Selectivity (%) C ₄ H ₁₀ /C ₄ H ₈ S
1Pt(Cl) ZM-17	H-ZSM-5-17	H ₂ PtCl ₆	1.1	49/40	3500	52/48
1Pt(Cl)ZM-30	H-ZSM-5-30	H ₂ PtCl ₆	1.0	38/33	2900	30/70
1Pt(Cl)ZM-45	H-ZSM-5-45	H ₂ PtCl ₆	1.1	50/35	3100	40/60
2Pt(Cl)ZM-45	H-ZSM-5-45	H ₂ PtCl ₆	1.8	48/45	2190	46/54
2Pt(A)ZM-45	H-ZSM-5-45	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	1.6	52/40	1760	50/50
1Pt(Cl)YM	Na-Y	H ₂ PtCl ₆	0.8	23/18	1045	51/49
1Pt(Cl)SiM	SiO ₂	H ₂ PtCl ₆	0.9	23/16	760	54/46
1Pt(Cl)AlM	Al ₂ O ₃	H ₂ PtCl ₆	0.9	33/22	1345	47/53
2Pt(Cl)ZA-45	H-ZSM-5-45	H ₂ PtCl ₆	1.9	36/26	710	45/55
1Pt(Cl)Z-45	H-ZSM-5-45	H ₂ PtCl ₆	1.22	58/46	3715	37/63
1Pt(A)Z-45	H-ZSM-5-45	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	1.23	62/50	3090	47/53
1Pt(Cl)M	Montmorill	H ₂ PtCl ₆	0.51	24/6	710	0/100
1Pt(A)M	Montmorill	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	0.12	26/12	6700	26/74

of 64 scans. Then, the sample was cooled to $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ with liquid nitrogen, and FTIR spectra were recorded. This procedure gives information about the strength of Bronsted and Lewis acid sites of the support and the catalyst.

Spectral bands at $2070\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ and $2120\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ were used to identify Pt^0 particles and $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^{2+}$ cations, respectively. The Pt^0 amount was calculated from the intensities of the corresponding spectral bands using BLB law: $A = 10^{-3} \cdot A_0 \cdot C_s \cdot \rho$, where A is the observed integral absorbance, cm^{-1} ; A_0 is the integral extinction coefficient, $\text{cm}/\mu\text{mol}$; C_s is the adsorbate concentration, $\mu\text{mol/g}$; and ρ is the catalyst density, mg cm^{-2} [46]. The integral extinction coefficient equal to $11.7\text{ cm}/\mu\text{mol}$ [46] was used for the Pt^0 site.

XPS spectra were obtained by electron spectrometer VG ESCALAB HP (VG Scientific, Great Britain). Non-monochromatic $\text{Al K}\alpha$ X-rays (1486.6 eV) were used as primary excitation. The Si 2p peak of silica from zeolite was selected as the internal standard, which value was accepted equal to 103.0 eV . Before spectroscopic measurements all samples were degassed in the preparation chamber up to pressure 10^{-7} mbar and subsequently moved in the analyzer chamber where the base vacuum was not above 10^{-9} mbar. The main background gases were CO, CO_2 , and H_2O . The analysis of a platinum chemical state was carried out from analysis of core Pt4d- and Pt4f-levels. Difference spectra of the catalyst and the support samples were used except the Al2p line of alumina from the support, because of superposition of Al2p and Pt4f lines.

The EXAFS spectra of the Pt- L_3 edge for all the studied samples were obtained at the EXAFS Station of Siberian Synchrotron Radiation Center (SSRC, Novosibirsk). The storage ring VEPP-3 with the electron beam energy of 2 GeV and the average stored current of 80 mA has been used as the source of radiation. The X-ray energy was monitored with a channel cut Si(111) monochromator. All the spectra were recorded under transmission mode using ionization chambers filled with argon. For the EXAFS measurements, the samples were prepared as pellets with thickness varied to obtain ca. 0.5–1.0 jump at the absorption edges. The harmonic rejection was performed by a SiO_2 (quartz) mirror for all Pt- L_3 measurements. All EXAFS spectra were recorded with the steps of ca. 1.5 eV.

The EXAFS spectra were treated by the standard procedures [47]. The background was removed by extrapolating the pre-edge region onto the EXAFS region by Victoreen's polynomials. Three cubic splines were used to construct the smooth part of the absorption coefficient. The inflection point of the edge of the X-ray absorption spectrum was used as initial point ($k = 0$) of the EXAFS spectrum. The radial distribution function (RDF) of the atoms was calculated from the EXAFS spectra in $k^3\chi(k)$ as modulus of Fourier transform at the wave number intervals $3.5\text{--}13.5\text{ \AA}^{-1}$. Curve fitting procedure with EXCURV92 code [48] was employed to determine the distances (R) and effective coordination numbers (CN) in similar wave number intervals after preliminary Fourier filtering using the known XRD literature data for the bulk reference compounds. The values of Debye-Waller factors were fixed.

2.3. Catalytic tests in thiophene HDS and benzene HYD

The procedure of the catalytic experiments is presented in [49]. An experimental flow set-up with a fixed bed catalytic reactor was used for the catalyst testing. The thiophene hydrodesulphurization (HDS) reaction $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_{10}$ (C_4H_8) was studied in the kinetic region at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, hydrogen pressure 20 atm and weight-hourly space-velocity 0.7 h^{-1} . The hydrogen-to-thiophene volume ratio was equal to 500. The catalyst loading was 10 mg. The catalyst fraction with 0.25–0.5 mm size was used. A mixture of thiophene with cyclohexane was fed into the reactor with flowing hydrogen saturated by thiophene at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The reaction mixture feed rate

($\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2$) was equal to $10\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. The reaction products were analyzed using a LChM-8 chromatograph equipped with a flame-ionization detector and a packed column filled with tricresylphosphate supported on shimalite at the oven temperature of $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. The chromatogram contained peaks corresponding to the C_4 -products, tetrahydrothiophene and unreacted thiophene. Different C_4 -components were not separated, only the total C_4 signal was considered for calculating the activity. The fractional conversion (α_{C_4} and $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_8\text{S}}$) was calculated from the ratio of the concentrations of the C_4 -products or tetrahydrothiophene to the sum of the concentrations of the products and thiophene. The total thiophene conversion was calculated as the sum of the fractional conversions α_{C_4} and $\alpha_{\text{C}_4\text{H}_8\text{S}}$.

The catalytic activity in the HDS reaction was evaluated as the rate (W_{HDS} , mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{mol Pt h}$) of the pseudo-first-order thiophene HDS reaction. The rate was determined using the integral reactor equation: $W_{\text{HDS}} = -\ln(1 - \alpha_{\text{C}_4})^* V/W$, where α_{C_4} is the fractional conversion of C_4 -products at the steady-state conditions ($\alpha_{\text{C}_4} = C_4/(C_4 + \text{C}_4\text{H}_8\text{S} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S})$; C_4 and $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ are the concentrations of C_4 -products and tetrahydrothiophene, respectively; $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ is the concentration of unreacted $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$; V is the $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ gas flow rate (mol $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{h}$); and W is the Pt loading in the catalyst weight (mol Pt).

The benzene hydrogenation (HYD) reaction $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$ was studied at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, pressure 20 atm, feed ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$) flow rate $10\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$. Thiophene (1.2 wt.% based on the expectation of sulphur) was introduced in the reaction mixture ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$) at the first stage of benzene HYD testing (I-stage). When the benzene conversion at the I-stage became stable, the thiophene feed was cut off (II-stage) while the benzene conversion was monitored. The catalyst loading was 10 mg. The catalyst fraction with 0.25–0.5 mm size was used.

The catalytic activity in HYD reaction was evaluated as the total conversion of benzene to cyclohexane (CH) and methylcyclopentane (MCP). The selectivities to CH and MCP were also measured.

2.4. Hydrodesulphurization and hydrogenation of DLCO

A "U23" pilot plant was used. This plant contains an isothermal fixed bed reactor operating in the up flow mode. The reactor with the catalyst volume of 40 ml has an interior diameter of 19 mm and is equipped with an interior thermometric probe.

Deeply desulphurized Light Cycle Oil (DLCO) which was prepared by hydrotreatment of pure Light Cycle Oil (LCO) using a commercial HDS catalyst ($\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ from Axens) was used as the feedstock. LCO is a middle distillate refinery product generated in a fluid catalytic cracking (FCC) unit. The main properties of DLCO are summarized in Table 3. DLCO has a very low sulphur content and a relatively high aromatic content. The sulphur content of this feed has been increased artificially up to 50 ppm S by adding dibenzothiophene (DBT). This procedure allows for evaluating the HDS activity and the effect of the amount of sulphur on the hydrogenating properties of the catalysts for the same composition of aromatics in the feed.

DLCO hydrogenation was carried out under the following conditions: total pressure 6 MPa, reaction temperature $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, liquid-hourly space-velocity (LHSV) 1 h^{-1} , hydrogen-to-feed ratio (without recycling) 450 NL/L. The 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst has been tested in two experiments: (1) the crushed sample, 30 ml (20.4 g) of sample with fraction 4–8 mm and diluted in 10 ml of SiC (0.8 mm); (2) the monolithic sample, 8 pieces (30 ml, 18.8 g).

The catalyst was dried in situ under pure H_2 flow for 4 h at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ before being reduced at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h. After reduction, the catalyst was cooled down to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then, DLCO containing 20 ppm sulphur (from DBT) was introduced and the test conditions were adjusted. The change of feedstock containing

Table 3

DLCO composition and performance of 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst in hydrogenation of desulphurized Light Cycle Oil (6 MPa, 300 °C, LHSV 1 h⁻¹, and hydrogen-to-feed ratio 450 NL/L).

Catalyst	S in feed (ppm)	Hours on stream	H (wt.%)	CN	MA (wt.%)	PA (wt.%)	TA (wt.%)	S (ppm)	D 15 °C	k _a (h ⁻¹)
DLCO Feed	1.2	–	12.66	35	30	2.2	32.2	–	0.8646	–
Crushed	20	132	13.20	32.9	17.14	1.03	18.17	0	0.8305	0.57
	20	144	13.20	32.8	17.28	1.04	18.32	0	0.8304	0.56
Crushed	50	312	12.96	31.2	22.19	1.32	23.51	0	0.8353	0.32
	50	324	12.96	30.9	22.66	1.37	24.03	0	0.8352	0.29
Monolith	50	336	12.79	30.2	25.32	1.61	26.93	2	0.8405	0.18
	50	348	12.79	30.1	25.66	1.63	27.29	3	0.8406	0.17

H—hydrogen, wt.%; CN—cetane number; MA—monoaromatics, wt.%; PA—polyaromatics, wt.%; TA—total aromatics, wt.%; D—density at 15 °C.

50 ppm sulphur (from DBT) was implemented after the performance stabilization.

The experiment was followed by measuring the product density (D) every twelfth hour. When the density was stabilized, the percentage and type of aromatics (Total Aromatics (TA), Mono Aromatics (MA) and Poly Aromatics (PA)) in the products were measured by UV spectroscopy (Burdett method). The Cetane Number (CN) was determined by near infrared (NIR) spectroscopy referring to ASTM D613 (cetane motor). The percentage of Hydrogen (H) was also determined by NIR spectroscopy referring to the IFP method based on NMR measurements. The total amount of Sulphur (S) was measured by X-ray fluorescence. Simulated distillations (ASTM D86) were also carried out using the products.

The decrease in the total aromatic content in DLCO was assumed to be a pseudo-first-order reaction. The rate constant was defined by the following equation:

$$k_a (h^{-1}) = \ln(C_{\text{feed}}/C_{\text{product}}) \times \text{LHSV},$$

where C_{feed} and C_{product} are the concentration of aromatics in the feedstock and the product, respectively.

3. Results

3.1. Properties of zeolite-monoliths

The zeolite-containing monoliths prepared by extrusion of H-ZSM-5 powder with Ca-montmorillonite have a bimodal structure and developed specific surface area, reaching 330–350 m² g⁻¹ (Table 1) even after introduction of the montmorillonite additive in 35 wt.% concentration. The microporous structure of the zeolite-containing monolith is formed by the channel system of the ZSM-5 zeolite (Fig. 1). Its pore volume and channel size are close to 0.1 cm³ g⁻¹ and 0.54–0.56 nm, respectively. The zeolite crystallites (0.5–1.0 μm) are connected into small agglomerated units between 4 and 18 μm in size that are covered by a thin montmorillonite film (Fig. 1). The space between the crystallites and between the agglomerated units forms the mesoporous structure of a material ($V_{\mu} = 0.26\text{--}0.36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D \sim 4.5 \text{ nm}$) and a small amount of transport pores ($V = 0.15\text{--}0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_{\text{ef}} \sim 110 \text{ nm}$) [50]. In this way an attractive architecture of the pore space is realized.

The zeolite substrates are characterized by proton acidity. The concentration and strength of the acid sites can be regulated by changing of the zeolite/montmorillonite ratio in the extrusion mass and the zeolite Si/Al ratio [50]. FTIR spectroscopy showed that the zeolite-monolithic materials had high proton acidity characterized by Bronsted acid sites observed as absorption bands at 3610 (Al(OH)Si groups), 3665 (AlOH groups), and 3740 (SiOH groups) cm⁻¹. The spectral shift of the OH bands at 3610–3615 cm⁻¹ due to interaction with CO was 320–340 cm⁻¹ for the zeolite-monoliths compared to 260–290 cm⁻¹ for pure HZSM-5. The proton acidity of OH groups, PA(OH), for the zeolite-monoliths

was 1120–1160 kJ/mol. FTIR spectroscopy of chemisorbed CO recorded at 77 K showed absorption band (a.b.) at 2174 cm⁻¹ attributed to vibrations of CO molecules H-bonded with OH groups.

We suppose that the physicochemical properties of the zeolite substrate: high surface area, developed pore structure with enough micro-, meso- and macropore volume, proton acidity, high mechanical strength, make them very attractive supports for Pt catalysts for deep desulphurization of diesel fuel. Besides, the bimodal texture of the developed zeolite substrates allows realizing a concept for design of sulphur-resistant noble metal hydrotreating catalyst proposed by Song [10,42]. According to this concept, noble-metal particles located in the micropores (<5 Å) and in large pore openings (>6 Å) provide for the sulphur resistance and desulphurization-hydrogenation activity, respectively. It was noted that the alumina and silica monoliths extruded with montmorillonite (Table 1) do not have the necessary textural properties. They have lower surface areas (129–162 m² g⁻¹) and larger mesopore diameters (9–15 nm) compared to the zeolite-monoliths. The monoliths based on alumina, silica or Y zeolite extruded with montmorillonite and ZSM-5 extruded with alumina are also characterized by low proton acidity.

3.2. Morphology of Pt particles in Pt-zeolite catalysts

The morphology, location and size distribution of Pt particles have been investigated by TEM. The TEM micrographs of different Pt-zeolite catalysts are shown in Fig. 2. According to different contrast in the TEM micrographs we observed coffin-shaped zeolite crystallites (with length 300–500 nm and width 150–200 nm), laminated structure of montmorillonite and Pt particles. The Pt particles were located both on the montmorillonite and the zeolite crystallite surfaces. The shape, size and distribution of Pt particles depended on the preparation method.

When Pt catalyst was prepared by ion-exchange with the Pt(NH₃)₄Cl₂ solution, we observed two types of Pt particles (Fig. 2a and c). The particles of one type were finely dispersed with roundish shape and prevalent size 2–5 nm, and were uniformly distributed on the catalyst surface. However, it was not possible to determine the state of Pt (Pt⁰ or PtO or PtO₂) in the small particles and their location (inside the zeolite channels or on the outside surface). The particles of the second type were well crystallized Pt⁰ particles with prismatic shape and prevalent size 10–25 nm. The large Pt⁰ crystallites were located on the outside surface of the zeolite crystals. The concentration of these large crystallites was much higher in Pt-ZSM-5 catalysts with high Pt content, especially in the samples without montmorillonite (Fig. 2a).

When the Pt catalyst was prepared by incipient wetness impregnation with H₂PtCl₆ solution, we observed a narrow particle size distribution (1–3 nm). Still, these Pt particles were non-uniformly distributed on surface. Most of them were concentrated close to the defect (footstep) of the montmorillonite surface and to the edges of the zeolite crystallites (Fig. 2b and d). The size of Pt

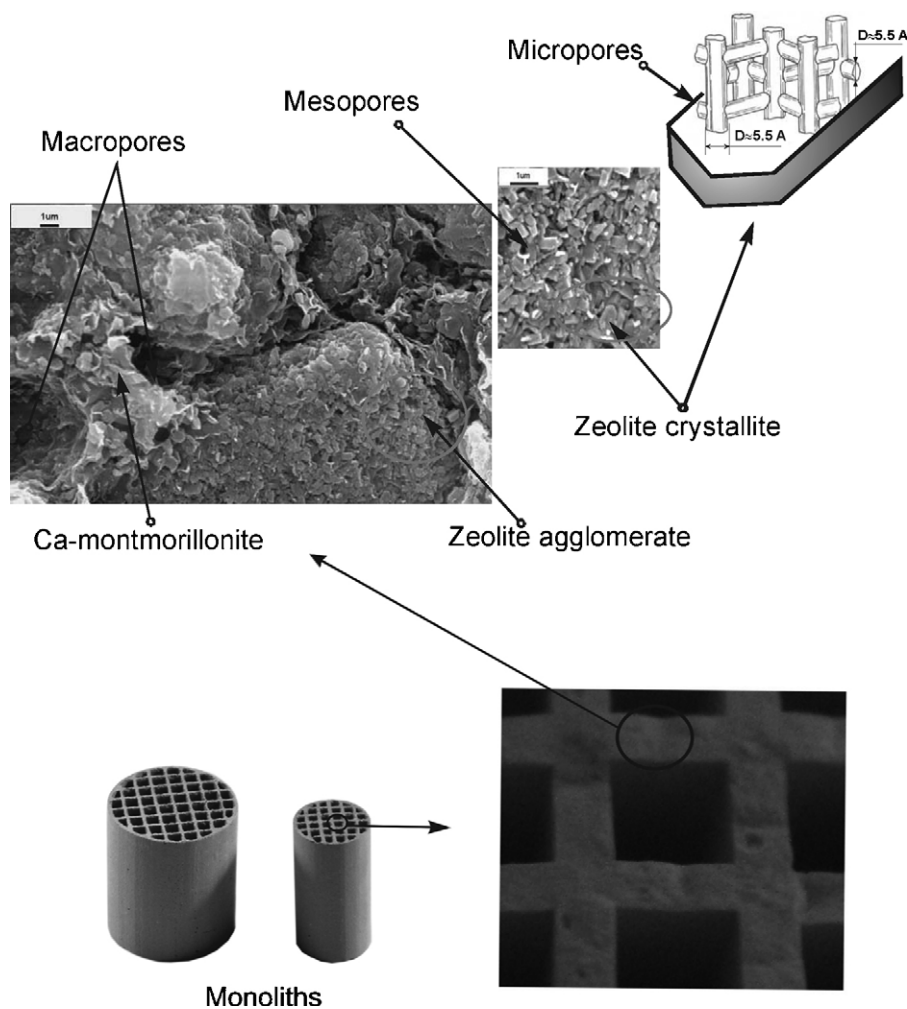


Fig. 1. SEM micrographs of the wall of zeolite-monomolithic substrate and scheme of the pore structure.

particles in the impregnated catalyst increased (up to 3–10 nm) after reduction in hydrogen (Fig. 2e).

The zeolite Si/Al ratio also affected the shape and size of Pt particles. The shape of Pt particles changed from flat to roundish and their size increased with the growth of the Si/Al ratio from 17 to 30–45. With increasing Si/Al ratio, the acidic strength of HZSM-5 increases, while the concentration of Bronsted acid sites decreases. These results suggest that the size and shape of Pt particles depend on the support acidity, and they are determined by the strength of the interaction between the Pt particles and the support.

Note that both the impregnated and the ion-exchanged Pt catalysts can contain Pt as particles with size 1–2 nm inside the zeolite channels, which are not visible by TEM. According to the data published in [51,52], the maximum size of Pt particles located inside the ZSM-5 zeolite channels is around 3.5 nm.

3.3. States of Pt in Pt-zeolite catalysts, FTIR of adsorbed CO

The states of Pt were studied by XRD, FTIR spectroscopy of adsorbed CO, XPS, and EXAFS as a function of the support chemical composition, the nature of the Pt precursor, its loading, and the catalyst preparation method.

The coordinatively unsaturated sites in nanostructured Pt catalysts were monitored by FTIR spectroscopy of chemisorbed CO. The stretching frequencies and relative intensities of the CO bands are known to be sensitive to the oxidation state [53], particle size [51,54–58], and the metal-support interaction [53,59], and can be

used for characterization of the electronic state of Pt in supported catalysts.

The FTIR spectra of our Pt-zeolite catalysts showed the bands at 3745, 3610, and 3700 cm^{-1} in the O-H stretching region. The first two bands were observed for H-ZSM-5 and assigned to the O-H stretching of silanol groups and zeolite bridged hydroxyls, respectively. The band at 3700 cm^{-1} probably corresponds to the O-H stretching of Pt(OH) groups [60].

Fig. 3 shows the FTIR spectra of CO adsorbed on Pt catalysts supported on the zeolite powder (a and b) and zeolite-monomoliths (c, d, e) at room temperature. For Pt catalysts prepared by different methods (Fig. 3), an intensive asymmetric absorption band at 2070–2100 cm^{-1} with a shoulder at 2050–2065 cm^{-1} was observed in the FTIR spectra of adsorbed CO. In addition, high frequency bands at 2122, 2149–2155 and 2196 cm^{-1} were recorded in the FTIR spectra of the ion-exchanged Pt-zeolite catalysts (Fig. 3a and c). An additional band at 2134–2136 cm^{-1} was found in the FTIR spectra of the impregnated Pt-catalyst on zeolite-montmorillonite monoliths (Fig. 3d and e). Note that the above-mentioned adsorption bands were not observed in the spectra of H-ZSM-5 and HZSM-5 with montmorillonite without Pt.

The asymmetric peak is likely a superposition of the absorption bands with the maxima at 2055–2065 and 2090–2095 cm^{-1} . The band at 2090 cm^{-1} is usually assigned to Pt⁰-CO species produced with participation of finely dispersed platinum about 3–5 nm in size [53–59]. The band at 2070 cm^{-1} can be assigned to Pt⁰-CO carbonyls formed on larger platinum particles resulting from CO-

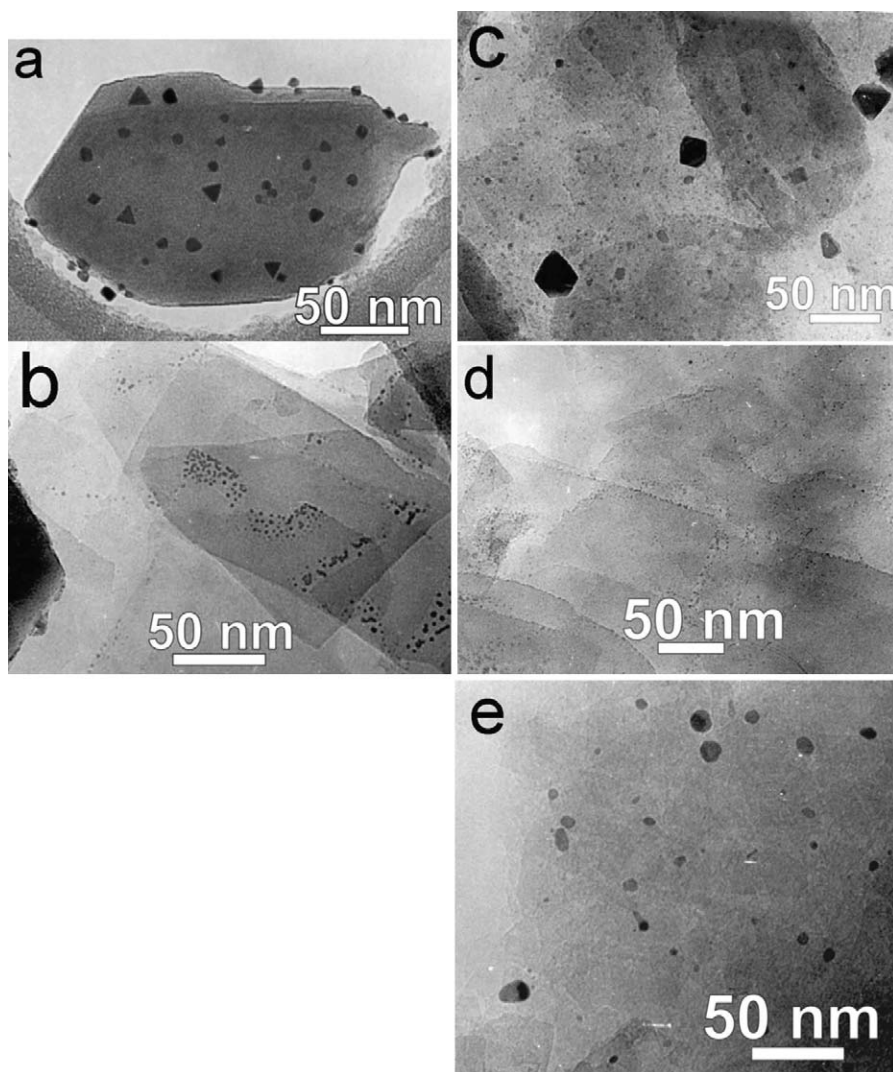


Fig. 2. HRTEM micrographs of ion-exchanged ((a) and (c)—fresh) and impregnated ((b) and (d)—fresh, (e)—reduced) Pt-catalysts based on the zeolite-monolith ZM-45 ((c)–(e)) and zeolite H-ZSM-5 (a) and (b).

induced platinum agglomeration [57,58]. Based on the literature data, the band at $2050\text{--}2055\text{ cm}^{-1}$ can be assigned either to CO molecules linearly adsorbed on big Pt metal particles with the size $10\text{--}50\text{ nm}$ on the outside surface [57,61] or to CO molecules linearly adsorbed on small Pt metal particles with the size $1\text{--}2\text{ nm}$ [58]. The difference between the vibration frequencies of CO molecules linearly adsorbed on Pt metal (changed from 2050 to 2095 cm^{-1}) is basically explained by the change of the electronic properties of superficial platinum atoms [57,61,62]. The electronic properties of platinum atoms, apparently, depend on their interaction with the support [57,59,62–64], and consequently, on the preparation route of Pt catalysts and acidic properties of the supports. In our case, the a.b. at $2055\text{--}2065\text{ cm}^{-1}$ was more intensive for the impregnated catalysts on H-ZSM-5 powder, for example, 1Pt(Cl)Z-45 sample (Fig. 3b). The a.b. at $2090\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$ was more intensive for the ion-exchanged Pt catalyst (Fig. 3a and c) and for the impregnated Pt catalysts on the support with the montmorillonite additive. Its intensity increased with the Pt loading. The intensity of these absorption bands at $2055\text{--}2065$ and $2090\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$ did not significantly change during the desorption process. This indicates that there was strong interaction of the CO molecules with the Pt particles. The band at $2090\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$ shifted to low frequency during the CO desorption,

which is typical of the Pt metal [61,62]. The Pt particles smaller than 5 nm were observed by TEM on the outside surface of the impregnated sample (Fig. 2b and d). The ion-exchanged sample had both $2\text{--}5\text{ nm}$ and $10\text{--}25\text{ nm}$ particles (Fig. 2a and c). The acidity of H-ZSM-5 significantly increases when Ca-montmorillonite was added to the zeolite supports (Table 4). In agreement with the TEM and acidity data, we suppose that the absorption bands at $2055\text{--}2065$ and $2090\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$ are related to small Pt metal particles varying by location and interaction with the support.

The absorption bands at 2122 , $2149\text{--}2155$ and 2196 cm^{-1} could be clearly detected on the ion-exchanged Pt-zeolite catalysts (Fig. 3a and c), when the formation of charged cations and atomically dispersed metal species is possible [59,65,66]. The carbonyl bands at high stretching frequencies have been assigned to the oxidized Pt species [53–55,57,58,61–64]. The observed bands can correspond to CO molecules adsorbed on the positively charged monoatomic Pt species. The band at 2195 cm^{-1} is probably due to Pt^{3+} [58], the band at 2150 cm^{-1} is due to Pt^{2+} [51,57], and the band at 2122 cm^{-1} is due to the partially positively charged Pt species coordinated to the charged zeolite sites [57,58]. The a.b. $2113\text{--}2128\text{ cm}^{-1}$ and 2150 cm^{-1} can also describe vibrations of CO adsorbed on Pt^{2+} as monocarbonyl [57,58] and bicarbonyls [57], respectively.

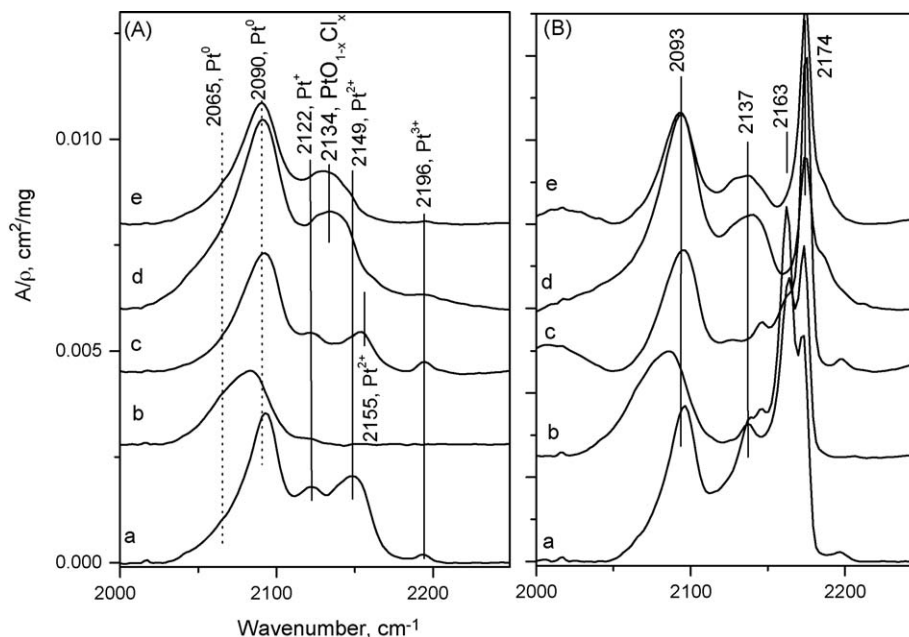


Fig. 3. FTIR spectra of chemisorbed CO (A, 25 °C; B, -196 °C) on the ion-exchanged ((a) and (c)—fresh) and the impregnated ((b) and (d)—fresh, (e)—reduced) Pt-zeolite catalysts: (a) 1.2Pt(A)Z-45; (b) 1.2Pt(Cl)Z-45; (c) 1.6Pt(A)Z-45; (d) and (e) 1.8Pt(Cl)ZM-45.

The absorption band at 2134–2136 cm^{-1} is more intensive on the impregnated Pt-zeolite catalysts (Fig. 3d), when the formation of dispersed PtO_x species doped by Cl^- ions [67–69] on the surface is possible. These absorption bands can also correspond to CO molecules adsorbed on the positively charged monoatomic Pt species, for example, Pt^+-CO [57,58].

The observation of the bands at 2090–2095 cm^{-1} and 2122 cm^{-1} in the FTIR spectra of the ion-exchanged Pt catalysts suggests that both bands can be assigned to electron-deficient Pt atoms anchored to the zeolite by one or two acidic hydroxyl group located inside the zeolite channels. Similar results were discussed by Zholobenko for Pt-mordenite [64] and by Stakheev for Pt-ZSM-5 [61]. This assumption is supported by the experimental data because the observation of the band at 2122 cm^{-1} depends on the preparation route and acid properties of the support, namely it is mainly observed in the FTIR spectra of ion-exchanged zeolite. In this case, the bands at 2095 cm^{-1} and 2122 cm^{-1} would correspond to the asymmetric and symmetric vibrations of dicarbonyl adsorbed on highly unsaturated Pt atoms [61].

In addition to the adsorption bands mentioned above, we observed adsorption bands at 2137–2142, 2146, 2163–2175, and 2186–2196 cm^{-1} in the FTIR spectra of adsorbed CO recorded at

–196 °C (Fig. 3B). The adsorption band at 2186–2196 cm^{-1} is likely caused by the vibrations of CO adsorbed on different Lewis acid sites, such as Al^{3+} (a.b. 2196 cm^{-1}), Ca^{2+} (a.b. 2188 cm^{-1}), Fe^{3+} , Mg^{2+} and others present in Ca-montmorillonite. The adsorption band at 2163–2175 cm^{-1} is produced by vibrations of CO associated with the surface OH groups by a weak hydrogen bond.

For the Pt catalysts on the support with montmorillonite, the spectral shifts of OH bands at 3612 and 3740 cm^{-1} due to interaction with CO were 120–130 cm^{-1} and 65–80 cm^{-1} , respectively. The proton acidity of the strongest OH groups (3612–3615 cm^{-1}) in these Pt-zeolite-monoliths was 1320–1330 kJ/mol . The proton acidity of the strongest OH-groups (3612–3615 cm^{-1}) of the impregnated and ion-exchanged Pt-HZSM-5 catalysts was equal to 1295 kJ/mol and the spectral shift was 140–165 cm^{-1} . The experimental data indicate that the proton acidity of the Pt catalysts supported on both HZSM-5 powder and monoliths was very low in comparison with the ones of H-ZSM-5 and H-ZSM-5 with montmorillonite (1120–1160 kJ/mol). So, the acidic properties of the zeolite support were modified by supporting the metal particles.

The adsorption bands at 2137–2138 cm^{-1} (specific to Pt-zeolite) and 2142–2146 cm^{-1} (specific to Pt-zeolite-montmorillo-

Table 4

Concentrations of Pt sites on the monolith surface according to FTIR data.

Catalyst	PA(OH) for a.b. 3612 cm^{-1} (kJ/mol)	CO absorption site							
		Pt ⁰ -CO			Pt ⁺ -CO		Pt ²⁺ -CO		Pt ³⁺ -CO, 2196
		ν_{CO} (cm^{-1})	C_s ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$C_{\text{FTIR}}/C_{\text{ICP}}$	ν_{CO} (cm^{-1})	A/A^*	ν_{CO} (cm^{-1})	A/A^*	A/A^*
Z-45	1210	–	–	–	–	–	–	–	–
ZM-45	1160	–	–	–	–	–	–	–	–
1Pt(Cl)ZM-17	1260	2095	32	0.63	2128	1.0	–	–	–
1Pt(Cl)ZM-30	1230	2091	37	0.72	2125	1.0	2146	1.25	–
1Pt(Cl)ZM-45	1210	2090	43	0.84	2118	1.0	2131	1.0	–
2Pt(Cl)ZM-45	1347	2091	18	0.19	2129	–	2138	0.9	4.5
2Pt(Cl)ZM-45 reduced in H ₂	1352	2088	9	0.10	2129	–	2134	0.6	–
2Pt(A)ZM-45	1356	2091	9	0.11	2124	2.0	2151	0.65	1
1Pt(Cl)Z-45	1290	2083	6	0.10	2119	0.08	–	–	–
1Pt(A)Z-45	1290	2093	11	0.18	2122	2.0	2149	1.75	2.5

A/A^* —relative value calculated as a ratio between the areas of absorption band of the indicated sample and the sample which area is taken equal to 1.

nite) in the FTIR spectra recorded at -196°C are due to CO condensed in the pores, most likely in the zeolite pores. The observation of the a.b. at $2137\text{--}2142\text{ cm}^{-1}$ proves that the zeolite micropores are available for CO molecules and probably for other small molecules, for example, hydrogen.

So, the FTIR spectroscopy of adsorbed CO shows that Pt catalysts supported on zeolite-monoliths contain Pt in two oxidation states: Pt metal particles of different sizes (a.b. $2070\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$) and oxidized $\text{Pt}^{\delta+}$ species (a.b. 2128 and 2150 cm^{-1}). The concentrations of these Pt states depend on the Pt precursor, Pt loading, presence of montmorillonite and pre-treatment conditions. Table 4 shows the relative concentrations of different states of Pt observed on the surface of the Pt-catalysts. These data led us to the following conclusions.

First, at the same Pt loading (1.2 wt.%) the use of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ or H_2PtCl_6 solution as the Pt precursor promotes stabilization of Pt^0 particles of different sizes. The impregnated Pt catalysts have smaller Pt^0 particles in comparison with the ion-exchanged Pt catalysts.

Second, the use of different precursor results in the formation of different types of oxidized $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^{2+}$ species. When $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ was used for the catalyst preparation we observed the formation of the oxidized $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^{2+}$ species, probably inside the zeolite channels close to the cation-exchanged zeolite site (a.b. $2122\text{--}2124$ and $2150\text{--}2155\text{ cm}^{-1}$). When H_2PtCl_6 was used for the catalyst preparation the oxidized $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^{2+}$ species were the PtO -species doped by Cl-ions, e.g. like to $\text{PtO}_{1-x}\text{Cl}_x$ (a.b. $2134\text{--}2146\text{ cm}^{-1}$).

The increase of the Pt loading (from 1.0 to 1.8 wt.% Pt) decreases the concentration of the FTIR-visible Pt species. The amount of Pt^0 particles decreases more significantly, whereas the amount of oxidized Pt species does not considerably change. As mentioned above, the formation of more oxidized Pt species, such as Pt^{3+} , takes place when the Pt loading in the impregnated catalysts is doubled. The most part of the oxidized Pt species transform to Pt^0 during reduction of the Pt catalysts in H_2 -containing feed at 400°C .

The presence of Ca-montmorillonite in the catalyst promotes the formation of the oxidized Pt-species: $\text{Pt}^{\delta+}$ and Pt^{2+} , independent of the Pt precursor. The formation of more $\text{Pt}^{\delta+}/\text{Pt}^{2+}$ ions in the montmorillonite-containing catalysts can be explained by strong interaction of platinum particles with OH groups of the support that changes the electronic properties of superficial Pt particles.

The ratio between the concentrations of Pt observed by FTIR as $\text{Pt}^0\text{-CO}$ at $2070\text{--}2090\text{ cm}^{-1}$ and that obtained by the chemical analysis (denoted as $C_s^{\text{FTIR}}/C_s^{\text{ICP}}$) was calculated. It was shown that the FTIR-visible part of Pt was as high as 0.6–0.8 in the catalysts containing 1 wt.% of Pt. These experimental data suggest that these catalysts contain Pt as finely dispersed particles. However, this ratio decreased to 0.2 when the Pt loading was doubled. The most significant decrease of this ratio was observed for reduced Pt catalysts, indicating the increase of the Pt^0 particle size.

3.4. States of Pt in Pt-zeolite catalysts, XPS

The investigation of Pt-zeolite supported systems by means of XPS has some spectroscopic obstacles. First of all, the most intensive platinum line Pt4f, usually used for XPS analysis of Pt oxidation states, lies in the region in XPS-spectra with very intensive Al2p line of alumina from zeolite. As a consequence, to get the reliable information about platinum states in Pt-Al systems is very difficult. The analysis of Pt4d lines is possible, but the low intensity of this line leads to a decrease of analysis precision and to a limitation of minimal Pt loads in the samples (not less than 1 wt.%). In the present work, analysis of both Pt4f- and Pt4d- core lines was used for investigation of platinum oxidation states. Examples of difference spectra of Pt4f_{7/2} and Pt 4d_{5/2} for 1.1Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(Cl)Z-45 samples are presented in Fig. 4.

The binding energy of Pt4f_{7/2} line, received from the difference spectra of 1.1Pt(Cl)ZM-45 catalyst and ZM-45 support, is $\text{BE}(\text{Pt}4f_{7/2}) = 72.5\text{ eV}$ (Fig. 4a). It is a typical BE for the platinum in oxidized state like $\text{Pt}(\text{OH})_2$ or Pt_2Si . Formation of Pt_2Si is not

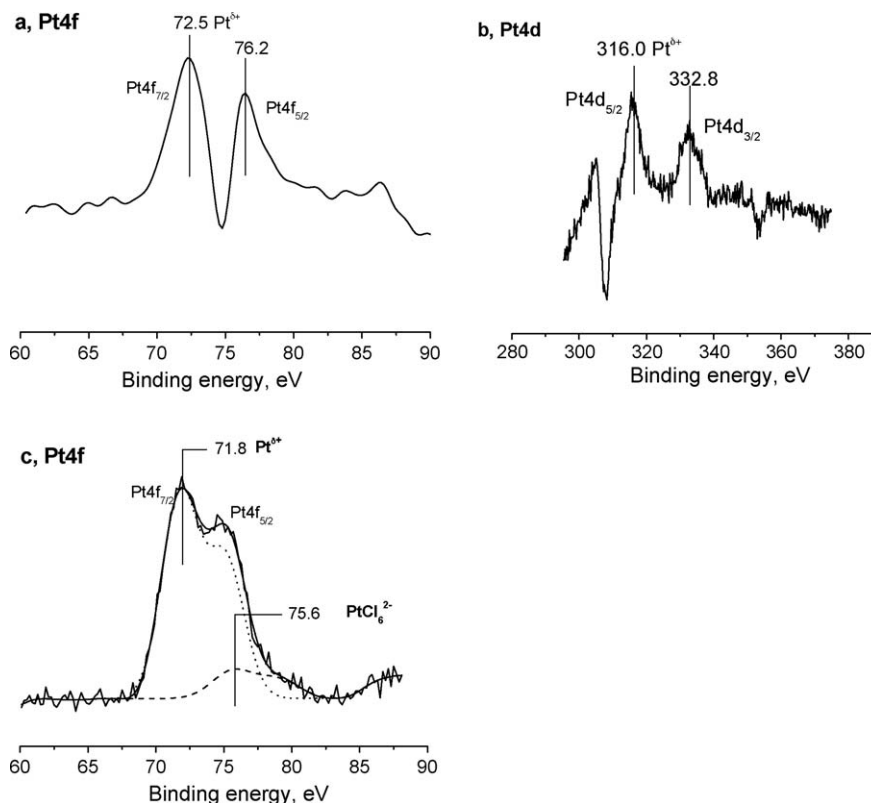


Fig. 4. The difference XPS spectra of Pt4f ((a) and (c)) and Pt4d (b) for 1.2Pt(Cl)/ZM-45 ((a) and (b)) and 1.2Pt(Cl)/Z-45 (c).

possible in the used mild thermal pre-treatment conditions. It should be noted that this BE of Pt4f_{7/2} line might be caused by nano-size effect of metal platinum particles. Pt4d peaks are also well-defined in the difference spectra. For the sample 1.1Pt(Cl)/ZM-45 the binding energy for Pt 4d_{5/2} is 316.0 eV (Fig. 4b). This binding energy may be ascribed to platinum in the oxidized state or to highly dispersed metallic particles (BE of Pt4d_{5/2} for the Pt-metal is 314.6 eV).

For the samples 1.2Pt(Cl)Z-45 and 1.2Pt(A)Z-45 the HWHM (Half Width on the Middle Height) of Pt4f_{7/2} line was quite large, so the Pt4f and Pt4d spectra were decomposed to some individual states. For the 1.2Pt(Cl)Z-45 sample this is shown on Fig. 4c. It is clear that in this sample there are two different states of platinum, corresponding to two doublets with BE(Pt4f_{7/2}) = 71.8 eV and BE(Pt4f_{7/2}) = 75.6 eV. Most part of platinum in the 1.2Pt(Cl)Z-45 sample has an effective charge δ+ (BE = 71.8 eV). Probably it is platinum present in small Pt-clusters, containing Pt–Pt bonds inside and Cl in a stoichiometry Cl/Pt ≈ 1/1. Additional platinum species are present in PtCl₆²⁻ (BE = 75.6 eV). Pt4d spectra also contain two doublets with BE = 314.9 eV and BE = 318.1 eV, corresponding to platinum with δ+ and oxidized platinum in PtCl₆²⁻.

The Pt4f XPS spectra from the ion-exchanged and impregnated Pt-zeolite catalyst are shown in Fig. 5 while numerical values of the binding energy (BE) of Pt 4f_{7/2} and Pt 4d_{5/2} are summarized in Table 5. One can see that the BE of Pt 4f_{7/2} shifts to higher values (to 71.8–72.5 eV) for all calcined Pt-catalysts in comparison to that of metallic platinum crystallites (Pt⁰, 71.1 eV [70]). This shift indicates a more oxidized state of the Pt particles than Pt⁰. The shift of the BE is more pronounced on Pt-catalysts which possessed higher acidity of zeolite support, namely, zeolite with montmorillonite additive. The BE was 72.3–72.5 eV for Pt(Cl)ZM-45 and 71.8 eV for Pt(Cl)Z-45. The BE of Pt 4f_{7/2} corresponding to Pt⁰ is observed only after Pt-catalyst reduction in hydrogen at 400 °C and for the Pt(A)Z-45 sample calcined in air at 400 °C. Significant enrichment of the catalyst surface with platinum is observed for all Pt-zeolite catalysts, because their Pt/Si surface atomic concentration ratios calculated from XPS are higher than their Pt/Si volumetric atomic ratios calculated from AAC-ICP (Table 5).

It was also shown by XPS that the main Pt states, such as Pt⁰ and Pt^{δ+}, in the nanostructured ion-exchanged and impregnated catalysts prepared by using of Pt(NH₃)₄Cl₂ and H₂PtCl₆, respectively, depend on the zeolite Si/Al ratio, the montmorillonite additive and the Pt precursor.

First, the stabilization of the oxidized state of Pt-particles, Pt^{δ+}, with BE of Pt 4f_{7/2} and Pt4d_{5/2} equal to 72.5 eV and 315.0 eV, respectively, was observed when the Ca-montmorillonite additive and H₂PtCl₆ were used for synthesis of the Pt catalyst. For example, all impregnated Pt catalysts on zeolite-monomoliths exhibited a higher Pt 4f_{7/2} binding energy, 72.5 eV. The oxidized states are Pt(OH)₂ or Pt metal particles with the size smaller than 1 nm. In survey XPS spectra (Cl2p line) the chlorine-ion was observed, indicating that the modification of Pt-species and zeolite surface by Cl-ions is possible.

On the other hand, the impregnated Pt catalysts on H-ZSM-5 powder (e.g. Pt(Cl)Z-45) contain two Pt states that can be ascribed to Pt⁺¹ and Pt⁺⁴, respectively. The former state has a BE of Pt 4f_{7/2} and Pt 4d_{5/2} equal to 71.8 eV and 314.9 eV, respectively, and it is probably represented by Pt clusters containing a Pt–Pt bond and Cl-ions with stoichiometry Pt/Cl = 1. The second one has a BE of Pt 4f_{7/2} 75.6 eV and BE of Pt 4d_{5/2} 318.1 eV. Most likely, this is a [PtCl₆]²⁻ anion, some of which were not decomposed completely during the catalyst thermal treatment in the oxygenated environment [69,71]. The comparison of these data suggests that higher support acidity leads to a more oxidized state of Pt. It evidences the interaction between the Pt particles and the zeolite support which was also observed for Pt-MOR [59].

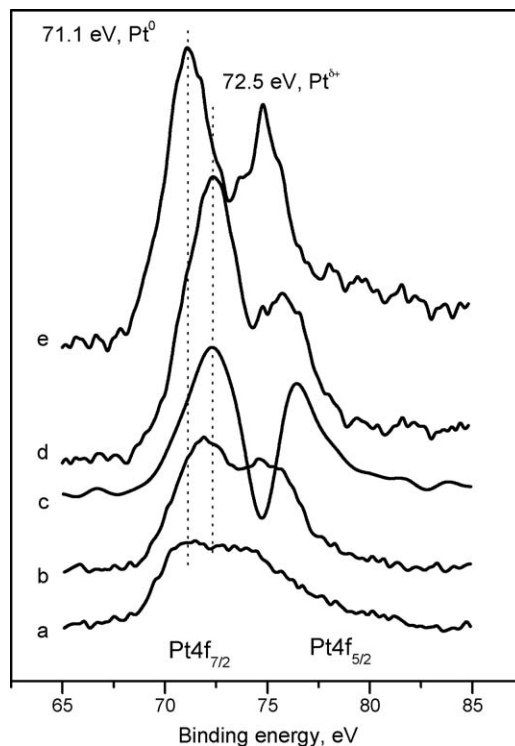


Fig. 5. The difference XPS spectra of Pt4f for Pt-zeolite catalysts: (a) 1.2Pt(A)Z-45; (b) 1.2Pt(Cl)Z-45; (c) 1.1Pt(Cl)ZM-45; (d) and (e) 1.8Pt(Cl)ZM-45 ((d)–fresh, (e)–reduced)).

Second, the formation of Pt⁰ state with BE of Pt 4f_{7/2} and Pt4d_{5/2} equal to 71.1 eV and 314.8 eV, respectively, is favoured by a low support acidity and Pt(NH₃)₄Cl₂ as the precursor. For example, the ion-exchanged Pt-catalysts contain two Pt states. The main state has a BE of Pt 4f_{7/2} 71.1 eV and BE of Pt 4d_{5/2} 314.9 eV, which is typical of Pt metal [70]. The second state has a BE of Pt 4f_{7/2} 75.1 eV corresponding to Pt in hydro/oxo or chloride complexes Pt(OH)₆²⁻ or PtCl₄. The chlorine-ion was also observed in survey XPS spectra (Cl2p line), but its quantity was lower than in impregnated Pt-catalysts.

The impregnated catalyst on H-ZSM-5 has higher binding energy (71.8 eV) than the ion-exchanged catalyst (71.1 eV). This is attributed to the relatively smaller size of the active metal particles. The comparison of the ratio of the silicon and platinum XPS-peak areas shows that the Pt particles are bigger in the ion-exchanged catalyst 1.2Pt(A)Z-45 than in the impregnated catalyst 1.2Pt(Cl)Z-45. The statement about the distinction in the particle sizes also proves to be true regarding the intensity of Pt 4d lines. In the 1.2Pt(A)Z-45 sample the line is less intensive, indicating growth of the platinum particles. These data agree with the particle sizes observed by HRTEM, and can be easily explained by different concentrations of chlorine anions observed by XPS in the samples. It is known that chlorine prevents Pt from being aggregated into large particles [72–74].

Third, the most part of Pt^{δ+} species transform to Pt⁰ during reduction in hydrogen at 400 °C (BE_{Pt4f7/2} = 71.1 eV). The oxidized Pt state is also presented in very small quantity, which does not allow its identification.

3.5. States of Pt in Pt-zeolite catalysts, EXAFS

The curves of the radial distribution function (RDF) of atoms describing the Pt local arrangement in Pt-ZSM-5 and Pt-zeolite-monomolith are shown in Fig. 6. The RDF curve of the platinum foil (reference) is also presented for comparison. The structural data

Table 5

Pt sites on the monolith surface according to XPS and EXAFS data.

N	Catalyst	AAS-ICP		XPS				EXAFS					
		Pt content (%)	Atomic Pt/Si ratio	Pt binding energy (eV)		Pt state	Atomic Pt/Si ratio	Pt–O		Pt–Cl		Pt–Pt	
				Pt 4f _{7/2}	Pt 4d _{5/2}			R (Å)	CN	R (Å)	CN	R (Å)	CN
1	1Pt(Cl)ZM-17	1.1	0.004	72.4	315.6	Pt ^{δ+} as Pt(OH) ₂ or Pt ⁰ (<10 Å)	n.d.						
2	1Pt(Cl)ZM-30	1.0	0.003	72.4	315.8	Pt ^{δ+} as Pt(OH) ₂ or Pt ⁰ (<10 Å)	n.d.						
3	1Pt(Cl)ZM-45	1.1	0.004	72.5	316.0	Pt ^{δ+} as Pt(OH) ₂ or Pt ⁰ (<10 Å)	0.013	–	–	2.29	2.6	2.77	2.6
4	2Pt(Cl)ZM-45	1.8	0.007	72.3	315.7	Pt ^{δ+} as Pt(OH) ₂ or Pt ⁰ (<10 Å)	0.042	–	–	2.31	4.3	~3.1–4.3	~1–2
5	2Pt(Cl)ZM-45 reduced in H ₂	1.8	0.007	71.1	314.4	Pt ⁰	0.058						
6	2Pt(A)ZM-45	1.6	0.006	n.inv.	–	–	–	1.99	3.4	–	–	2.79	5.1
7	1Pt(Cl)Z-45	1.2	0.004	71.8	314.9	Pt ^{δ+} , Pt:Cl = 1:1 (~88 %)	0.023	–	–	2.29	2.4	–	–
				75.6	318.1	PtCl ₆ ²⁻ (~12%)							
8	1Pt(A)Z-45	1.2	0.004	71.1	314.9	Pt ⁰ (~75%)	0.019	2.01	3.6	–	–	2.79	2.5
				75.1	–	Pt(OH) ₆ ²⁻ , PtO ₂ or PtCl ₄ (~25%)							
	Pt-foil							–	–	–	–	2.77	11.8

Chlorine was observed in survey XPS spectra (Cl2p line) of all samples; R–Pt–O, Pt–Cl and Pt–Pt distances; CN–effective coordination number; n.inv.–the sample was not investigated by XPS or EXAFS; n.d.–not determined.

such as effective coordination numbers and distances for the Pt–O, Pt–Cl, Pt–Pt coordination spheres calculated from the EXAFS spectra for the local Pt arrangement are presented in Table 5.

Analysis of the RDF curves and calculated EXAFS data for our PtZ-45 and PtZM-45 samples led us to the following conclusions.

Addition of Ca-montmorillonite to the support, e.g. in samples 1.8Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(Cl)Z-45 prepared using the H₂PtCl₆ precursor, hinders the formation of platinum metal particles, Pt⁰. However, addition of Ca-montmorillonite in the same amount in the case of 1.6Pt(A)ZM-45 prepared from [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O precursor is not sufficient to prevent formation of Pt⁰ particles promoted by tetraammineplatinum chloride. In the 1.8Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(Cl)Z-45 catalysts platinum is present only in the form of a partially decomposed initial chloride complex and practically no platinum metal is observed. The distant peaks at 3.1–4.2 Å giving coordination numbers ~2 after fitting correspond to the distances R_{Pt–Pt} and R_{Pt–Cl} for far coordination spheres in the structures of platinum chloride and tetrachloroplatinates [75].

In the RDF curves of the samples 1.8Pt(Cl)ZM-45, 1.1Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(Cl)Z-45 there are peaks (for the first coordination sphere), which correspond to the distance Pt–Cl (~2.3 Å) typical of platinum-chloride systems [75]. The fitting data also confirm the presence of such distances. However, the obtained coordination numbers are somewhat low (CN = ~2.4, 4.2; Table 5) in comparison with the octahedral arrangement of Pt typical of platinum-chloride systems [75]. The lower values of the effective coordination numbers are most likely caused by small particle sizes and significant distortion of the octahedral chloride arrangement.

In the RDF curves of the samples 1.2Pt(A)Z-45 and 1.6Pt(A)ZM-45 there are peaks (for the first coordination sphere) that correspond to the distance Pt–O (~1.98–2.1 Å) typical of some oxide and hydroxide Pt systems [76]. The fitting data confirm the presence of such distances. Still, the obtained coordination numbers are again low (CN = ~4; Table 5) in comparison with the octahedral arrangement of Pt typical of platinum-chloride systems [75]. The lower values of the effective coordination numbers are related to the small size of particles with significant distortion of the octahedral oxygen arrangement.

It should be noted that in a number of samples, platinum is present in two forms. For instance, platinum metal Pt⁰ was observed in addition to the “chloride” form for samples 1.8Pt(Cl)ZM-45 and 1.1Pt(Cl)ZM-45 and the “oxide” form for samples 1.2Pt(A)Z-45 and 1.6Pt(A)ZM-45. In the RDF curves of these samples there are far peaks corresponding to the first peak in

the fcc structure typical of platinum metal [77] (Fig. 6). Such comparison was carried out using reference Pt-foil. However, noteworthy are the substantial differences in the amplitudes and some shifts in the positions of the peaks attributed to platinum metal in the RDF curves of the local arrangement for these samples (Fig. 6).

The fitting data (Table 5) also completely prove the above-mentioned finding. The calculated values of the effective coordination numbers for 1.1Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(A)Z-45 are ca. 2.5–2.6. These values indicate that there are significant distortions of the platinum metal structure and small dimensions of Pt⁰ particles compared to the reference sample. The sample 1.6Pt(A)ZM-45 had rather high CN value equal to 5.1. This fact

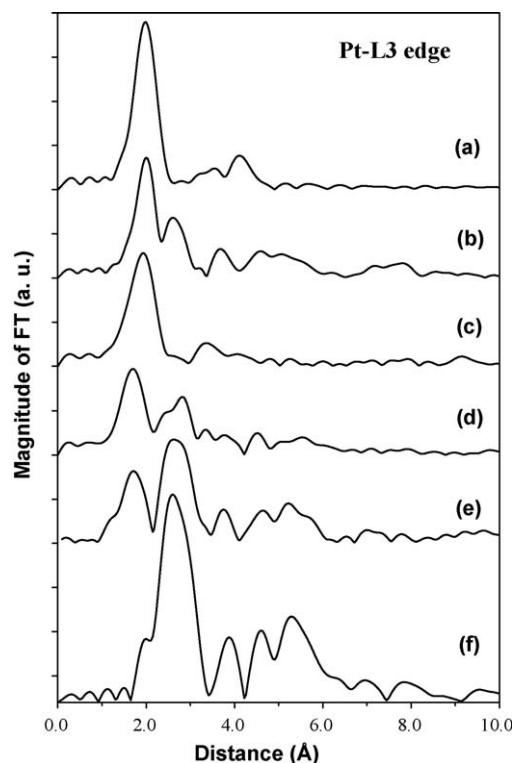


Fig. 6. Radial distribution function (RDF) curves describing Pt local arrangement for the studied samples calcined at 400 °C: (a) 1.8Pt(Cl)ZM-45; (b) 1.2Pt(Cl)Z-45; (c) 1.1Pt(Cl)ZM-45; (d) 1.2Pt(A)Z-45; (e) 1.6Pt(A)ZM-45; (f) Pt-foil (reference).

indicates that platinum particles Pt^0 in this sample are larger and more ordered in comparison with the other samples. Better structure ordering in this sample compared to the samples 1.1Pt(Cl)ZM-45 and 1.2Pt(A)Z-45 is also confirmed by the growth in intensity of the distant peaks attributed to Pt–Pt distances 3.5–6.5 Å.

3.6. Catalytic activity

The effect of catalyst chemical compositions, the state of Pt and support acidity on the hydrodesulphurization and hydrogenation activity of supported Pt catalysts was studied.

Three main products were observed in the hydrodesulphurization of thiophene over Pt-zeolite: hydrogen sulphide, C_4 -hydrocarbons (such as butane and butene) and fully hydrogenated sulphur-containing intermediate tetrahydrothiophene ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$). Fig. 7 shows the rates of thiophene conversion to C_4 -hydrocarbons and tetrahydrothiophene over 1Pt(Cl) ZM-45 catalyst. The formation rate of desulphurized C_4 -products decreased with time and achieved a steady-state value in 30–40 min. The tetrahydrothiophene formation rate increased and also reached a constant value after same time, indicating that desulphurization of the fully hydrogenated sulphur-containing intermediate is unfavourable over Pt-zeolite at 300 °C and pressure 20 atm.

The catalytic results obtained over our Pt-zeolite catalysts for the thiophene HDS reaction, in terms of total thiophene conversion, rate of thiophene conversion, selectivity to C_4 -hydrocarbons via the HDS route, and selectivity of tetrahydrothiophene formation via the HYD route are summarized in Table 2. Our Pt-zeolite-monolithic catalysts exhibit fair activity in thiophene HDS, which achieved 1700–3400 moles of $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ per mole of Pt per hour at 300 °C. The high thiophene and DBT hydrodesulphurization activity and sulphur resistance were reported for Pt on H-ZSM5 [78,79] and Y [36,78–80] zeolites and ASA [22,25,81].

The steady-state activity of Pt-zeolite-monolithic catalysts in thiophene HDS reaction depends on the montmorillonite presence, zeolite Si/Al ratio (17,30,45) and the noble metal precursor. At the same Pt loading (1 wt.%), the total thiophene conversion over Pt(Cl)ZM catalysts was 33–40%, while the rate increased slightly with decreasing the zeolite Si/Al ratio from 45 to 17. The C_4 -hydrocarbon formation rate was twice higher for 1Pt(Cl)ZM-17 than for 1Pt(Cl)ZM-30. At the same zeolite Si/Al ratio (e.g. Si/Al-45), doubling of the Pt loading increased the total thiophene conversion by 10% and reduced the rate by a factor of 1.4. At nearly the same Pt loadings (1.6 and 1.8 wt.%), the impregnated Pt-zeolite catalyst was 1.2 times more active in thiophene HDS than the ion-exchanged Pt-zeolite catalyst. Meanwhile, the ion-exchanged Pt-zeolite prepared by using tetraammineplatinum chloride showed higher selectivity to C_4 -hydrocarbons in comparison with the impregnated Pt catalyst prepared from hexachloroplatinum acid. The regularities observed of thiophene HDS activity versus Pt-catalyst composition correlate with changes in the state of Pt and size of its particles.

The thiophene HDS activity of Pt catalysts supported on zeolite and on montmorillonite is also reported in Table 2. At the same Pt loading (1 wt.%) and Pt precursor, the Pt catalyst on the zeolite-montmorillonite monolith (e.g. Pt(Cl)ZM-45) was slightly more active and selective to C_4 -hydrocarbons than the one on the zeolite (e.g. Pt(Cl)Z-45). Meanwhile, the Pt-montmorillonite catalyst (see Pt(Cl)M and Pt(A)M) was not selective to C_4 -hydrocarbons, especially the 1Pt(Cl)M catalyst prepared by impregnation with hexachloroplatinum acid. The 1Pt(Cl)M catalyst had the highest activity in the thiophene hydrogenation to tetrahydrothiophene. This indicates that the zeolite channels play an important role in the sulphur removal from thiophene. On the other hand, the replacement of montmorillonite for alumina in the composition of

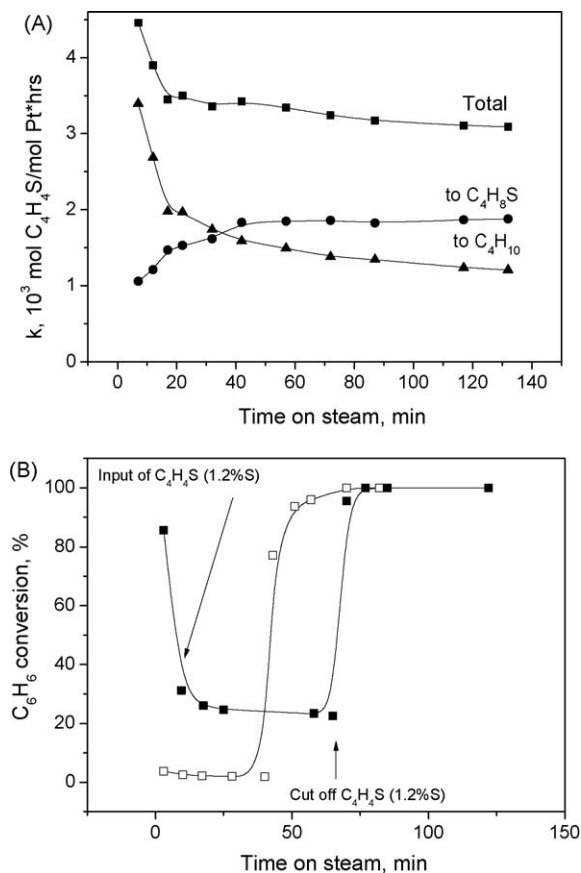


Fig. 7. (A) The rate of thiophene conversion by HDS and HYD routes versus duration time. The catalyst is 1Pt(Cl)ZM-45. (B) The benzene conversion on 1Pt(Cl)ZM-45 (■) and Pt/SiO₂ (□) versus duration time.

the support decreased the activity by a factor of three, whereas the selectivity of thiophene decomposition did not change (see samples 2Pt(Cl)ZM-45 and 2Pt(Cl)ZA-45). When Pt was supported on monoliths containing Y-zeolite, silica or alumina with montmorillonite, we also observed low activity in thiophene decomposition ($X_{\text{C}_4\text{H}_4\text{S}}$ –16–22%) and selectivity to C_4 -hydrocarbons 47–54%, e.g. for 1Pt(Cl)YM, 1Pt(Cl)SiM, 1Pt(Cl)AIM. This indicates that both the textural properties and the proton acidity of the support play an important role in the thiophene hydrodesulphurization. The aggregate of these properties was more optimal when the monoliths were prepared from H-ZSM-5 with montmorillonite.

The most active catalyst 1Pt(Cl)ZM-45 was tested in benzene hydrogenation and hydrodesulphurization of diesel fractions.

Pt-zeolite catalysts have higher hydrogenation activity, e.g. in benzene hydrogenation, and stability to thiophene deactivation. Their benzene HYD activity was shown to be determined by the catalyst composition and the support acidity, as discussed above for thiophene desulphurization. Benzene conversion at 300 °C is close to 100% on our Pt-zeolite catalyst. If thiophene is introduced into the gas mixture at 300 °C, the benzene conversion decreases rapidly and reaches a stable value of 23–26%, whereas the thiophene conversion is 100% (Fig. 7B). MCP formation was observed on Pt(Cl)ZM-45 catalysts supported on zeolite-monoliths, and was not detected on commercially available Pt/SiO₂ (Pt ~ 0.5 wt.%). Benzene conversion to MCP was 5–8%. When the thiophene feeding was cut off, the benzene conversion sharply increased and reached 100% on the Pt-catalyst (Fig. 7B). The zeolite Si/Al ratio did not influence catalytic activity in benzene HYD of Pt-catalysts. It was noted that the 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst possessed

higher stability to deactivation by thiophene in comparison with commercially available Pt/SiO₂ (Fig. 7B). The benzene hydrogenation activity in thiophene presence over our Pt-zeolites was well correlated with tetralin hydrogenation activity observed for Pt-Pd/Y zeolite [36] and Pt-Pd/ASA [27,81] in presence of dibenzothiophene.

The performance of Pt supported on the zeolite-monolith in desulphurization and hydrogenation of Desulphurized Light Cycle Oil was evaluated on the IFP hydrotreating pilot plant. Table 3 presents the aromatic contents, the cetane numbers, the hydrogen contents and the sulphur contents measured in the products for stabilized chemical conditions. Figs. 8 and 9 show the density evolution versus time on stream and the distillation curves of the products for the three hydrogenation experiments on 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst, respectively. The density of the liquid product obtained during the hydrogenation of DLCO on 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst at 300 °C was observed to increase during the first 100 h. Then, the density reached a steady value (Fig. 8), which was lower than the one of the initial feed (Table 3). The smaller densities observed with the 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst indicate higher hydrocracking activity of this catalyst. Indeed, the distillation curves of the products for the 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst are different from those of the DLCO feed. The yield on liquid product (with distillation temperature above 100 °C) obtained on 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst was close to 88% (Fig. 9). The crushed catalyst had higher hydrogenation activity than the monolithic catalyst. Their rate constants were 0.29–0.32 and 0.17–0.18 h⁻¹, respectively. The hydrogenation activity of the crushed catalyst increased twice when the sulphur content in the feed was decreased from 50 to 20 ppm. The differences observed in the performance of the crushed and the monolithic catalysts suggest intragranular diffusion limits on the monolith catalyst (in connection with the used loading). The slight decreasing of cetane numbers and the slight increasing of hydrogen contents obtained with the 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst are also in accordance with its lower efficiency in hydrogenation in the presence of sulphur.

The test showed that 1Pt(Cl)ZM-45 catalyst had high activity in desulphurization of DLCO feeds containing 20–50 ppm of sulphur in the form of dibenzothiophene. At pressure 6 MPa and temperature 300 °C, the crushed and the monolithic catalysts decreased the sulphur concentrations to 0 and 2–3 ppm, respectively.

Our results show that both crushed and monolithic samples of the 1Pt(Cl)ZM-45 have rather high activity in desulphurization of the DLCO feeds, in hydrocracking it has moderate activity, and it is least active in hydrogenation.

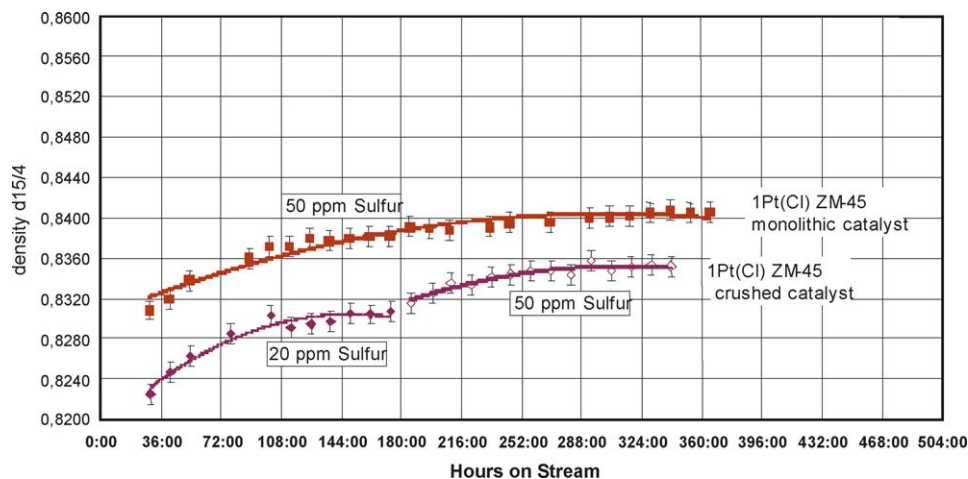


Fig. 8. Density evolution versus hours on stream.

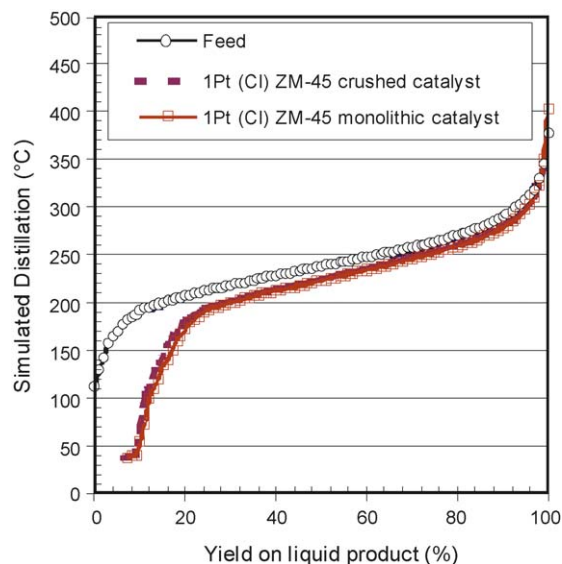


Fig. 9. Product distillation curve-comparison with the DLCO feed (reaction conditions: 50 ppm S (from DBT) in the feed).

4. Discussion

4.1. Electronic state of Pt

HRTEM, FTIR, XPS and EXAFS data correlate well with each other. According to TEM, the catalysts with any zeolite Si/Al ratio contain finely dispersed platinum species with size 2–5 nm located on the surface of the zeolite crystallites and montmorillonite. The ion-exchanged Pt-catalysts have also the well crystallized Pt⁰ particles with prismatic shape and prevalent size 10–25 nm, which are located on the outside surface of the zeolite crystals. The main Pt-species state observed by FTIR of adsorbed CO molecules is Pt⁰ ($\nu_{\text{CO}} = 2070\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$). Besides, the oxidized Pt⁺/Pt²⁺ on surface of Pt⁰-nanoparticles or close to cation-exchange zeolite site ($\nu_{\text{CO}} = 2122\text{--}2128\text{ cm}^{-1}$), Pt ^{$\delta+$} in PtO_{1-x}Cl_x particles ($\nu_{\text{CO}} = 2134\text{--}2138\text{ cm}^{-1}$), Pt²⁺ ($\nu_{\text{CO}} = 2150\text{--}2155\text{ cm}^{-1}$) and Pt³⁺ ($\nu_{\text{CO}} = 2196\text{ cm}^{-1}$) are also presented. The electronic properties of the surface Pt atoms depend on their interaction with the support [57,59,61–63], and therefore on the preparation route of the Pt catalysts and the acidic properties of the supports.

According to the XPS and EXAFS data, the stabilization of the oxidized Pt ^{$\delta+$} -state, indicated by BE of Pt 4f_{7/2} 72.5 eV and

$R_{\text{Pt-O}} = 1.98\text{A}$, $R_{\text{Pt-Cl}} = 2.1\text{A}$, is promoted by Ca-montmorillonite and hexachloroplatinic acid used as the Pt precursor. The oxidized $\text{Pt}^{\delta+}$ -state can correspond to oxygenated and/or chloride platinum compounds with $(\text{Cl} + \text{O})/\text{Pt}$ ratio less than 2 (probably, $\text{Pt}(\text{OH})_2$ or $[\text{Pt}(\text{OH})\text{Cl}]$ or $[\text{PtO}_x\text{Cl}_y]$). The other oxidized $\text{Pt}^{\delta+}$ -state can be assigned to metal species dispersed at atomic scale with the size smaller than 1 nm, having the strong interaction with the support. We do not exclude a possibility of Pt particles with size up to 1 nm being located inside the zeolite channels. In this case they are not visible by TEM. According to the data published in [51,52], the maximum size of Pt particles located inside the channels of the ZSM-5 zeolite is around 3.5 nm. The a.b. at $2090\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$ in the FTIR spectra of adsorbed CO molecules could indicate the formation of small Pt particles located inside the zeolite channel close to the acid site. This hypothesis is also confirmed by the decrease of the acidic strength of Pt-zeolite in comparison with the H-zeolite, observed before for Pt-mordenite [64] and Pt-ZSM-5 [61]. In our case, the decrease of the acidic strength of Pt-zeolite is most significant when Ca-montmorillonite is added to the zeolite supports. The interaction of the electron-deficient Pt atoms or smaller Pt particles with one or two acidic hydroxyl groups located inside the zeolite channels can change the electron density in the conjugated base-acid, and therefore decrease the acid strength [61,64]. Similar interaction of large Pt particles located usually on outside surface should not affect the support acidity [64].

The formation of metal species dispersed at atomic scale is possible both for the ion-exchange and the impregnation preparation routes of Pt catalysts. The formation of such dispersed metal species can result from the ligand-exchange of Al-OH surface groups with hexachloroplatinic acid solution [59,67–69]. The ligand-exchange is well known to take place upon impregnating the alumina surfaces with hexachloroplatinic acid solution [68,69]. As a result, some of the Al-OH surface groups can be replaced by $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ complexes with the formation of $[(\text{AlOH})_2\text{PtCl}_4]$ and $[(\text{AlCl})_2\text{PtCl}_4]$ surface complexes [67,68]. Such chlorines coordinating the Pt ions will prevent the Pt species from migrating during drying and calcinations. Most likely, some traces of chlorine are preserved on the catalyst surface after calcination and reduction with hydrogen [69]. The formation of $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ and $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]$ was earlier found during calcinations at $300\text{ }^\circ\text{C}$ and $500\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, for Pt/ Al_2O_3 catalyst prepared by impregnation with H_2PtCl_6 solution [74]. We assume that the Cl^- ions hinder $\text{Pt}^{\delta+}$ species from agglomeration and further reduction to Pt metal. This assumption correlates with a narrow size distribution of TEM-visible Pt particles for the catalyst prepared by incipient wetness impregnation with hexachloroplatinic acid. Our assumption agrees with previous investigations of supported Pt/ Al_2O_3 catalysts [72–74]. These works have pointed out that chlorine is strongly bonded to the alumina and, then, the platinum oxide crystallites interact with it to form oxychloroplatinum complexes such as PtO_xCl_y up to $500\text{ }^\circ\text{C}$ [72–74].

The formation of Pt metal (with BE of Pt $4f_{7/2}$ 71.1 eV and $R_{\text{Pt-Pt}} = 2.75\text{A}$) and hydroxy- or oxy-complex such as $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ or PtO_2 (with BE of Pt $4f_{7/2}$ 75.1 eV and $R_{\text{Pt-O}} = 2.00\text{A}$) is observed when H-ZSM-5 powder or tetraammineplatinum chloride $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ is used for preparation of Pt catalysts. This assumption agrees with the FTIR data of adsorbed CO, because the absorption band at 2090 cm^{-1} typical of Pt^0 clusters and high frequency absorption bands at 2122 , 2150 , and 2196 cm^{-1} corresponding to the oxidized Pt species were observed for the ion-exchanged Pt samples. Observation of chlorine in survey XPS spectra ($\text{Cl}2p$ line) of these samples, although its quantity was smaller than in impregnated catalysts, does not exclude the doping of Pt-species by Cl-ions. The formation of the positively charged Pt species (Pt^{2+} , a.b. 2155 cm^{-1} and Pt^{3+} , a.b. 2196 cm^{-1}) is possible as a result of the interaction of the $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complex with the support via ion-exchange with

the protons of bridged hydroxyls of the zeolite and montmorillonite. This interaction seems to be strong. So, the Pt complex remains on the surface during the drying process. During the calcination, the ammine groups decompose yielding Pt metal particles coordinated with the surface oxygen on the support [59,65–67]. Thus, calcination under mild conditions—the ambient air and temperatures up to $250\text{ }^\circ\text{C}$ —will lead to evolution of ammonia which provides reducing media and formation of finely dispersed Pt^0 particles [65,66].

On the other hand, the formation of the large Pt metal particles is possible when the electrostatic interaction between the $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ complex and the support surface takes place. Above $250\text{ }^\circ\text{C}$ in ambient air the NH_3 ligands are quickly oxidized with the formation of PtO particles [65,66]. When the temperature increases further, the small and mobile PtO particles merge leading to low metal dispersion. Besides, fast exothermic NH_3 oxidation may promote the particle sintering [66] and the formation of large Pt particles, which were observed by TEM. As mentioned above, the catalyst prepared by ion-exchange with $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ contains well-crystallized Pt^0 particles with prevalent size $10\text{--}25\text{ nm}$. The large Pt^0 crystallites are located on the outside surface of the zeolite crystals.

The strong electronic interaction of Pt atoms or small Pt particles located inside the zeolite channels close to the zeolite proton sites changes significantly the electron density of both Pt and the zeolite, influencing the catalytic activity. The Pt-zeolite exhibits high catalytic activity in hydrogenation [27,36,59] and hydrogenolysis [10,27,78–80].

4.2. Catalytic activity

HDS reactions are generally performed at temperatures between 320 and $450\text{ }^\circ\text{C}$ in the presence of hydrogen. Under these conditions, decomposition of thiophene usually leads to the formation of butadiene, *n*-butenes, and butane [71,72]. At $300\text{ }^\circ\text{C}$ we observed also the formation of tetrahydrothiophene. The formation of C_4 -hydrocarbons and tetrahydrothiophene suggests that there are two pathways of thiophene conversion: via direct hydrogenolysis of the C–S bond with the formation of intermediate butadienes (direct DDS pathway) and via prehydrogenation of the thiophene ring followed by the C–S bond breaking with formation of intermediate tetrahydrothiophene (HYD pathway). The relative contribution of each pathway is determined by the reaction conditions, by the type of substrate, and by the catalyst. However, thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene and other reactive substances (mercaptans, sulphides, etc.) are known to react predominantly via the hydrogenolysis reaction pathway [10–13,21,22]. It is only in the case of 4- and/or 6-methyldibenzothiophene that the conversion following the DDS reaction pathway is significantly slowed down. So, they are removed via preliminary hydrogenation of one aromatic ring followed by expulsion of the sulphur atom [11–13].

As mentioned above, the selectivity to tetrahydrothiophene on our Pt-zeolite catalysts, e.g. Pt(Cl)ZM-45, does not decrease with time. This indicates that tetrahydrothiophene is a stable intermediate and sulphur removal from the fully hydrogenated sulphur-containing intermediate is unfavourable over the Pt-zeolite. The thiophene hydrogenation is the main pathway for thiophene decomposition on Pt-montmorillonite, e.g. Pt(Cl)M. It can be assumed that the tetrahydrothiophene formation takes place on the surface Bronsted acid site, and the zeolite channel plays an important role in its further transformations. The large kinetic diameter of tetrahydrothiophene and/or its strong interaction with the Bronsted acid site prohibit later tetrahydrothiophene penetration into the zeolite channels, where it would undergo rupture of the C–S bond. Meanwhile, a linear intermediate, such as $\text{S}=\text{C}=\text{CH}-$

$\text{CH}=\text{CH}_2$, which is formed as a product of thiophene decomposition via hydrogenolysis of the C–S bond, easily penetrates into zeolite channel, where it undergoes hydrogenation to C_4 -products and H_2S [79].

At similar platinum loadings the activity and selectivity of Pt catalysts in thiophene HDS substantially depend on the method used for platinum deposition in the catalyst. At similar Pt loading (1 wt.%) the thiophene HDS activity of our Pt-zeolite catalyst increases with decreasing Si/Al ratio (from 45 down to 17), and when hexachloroplatinum acid is used as the precursor. However, the Pt-zeolite catalysts are more selective to C_4 -hydrocarbon formation during thiophene removal, when tetraammineplatinum chloride and Ca-montmorillonite are used for the catalyst preparation.

The analysis of activity in thiophene HDS and other studied hydrotreating reactions as a function of catalyst composition shows their good correlation both with the support acidity and with the electronic states of platinum and its location. The Pt-zeolite catalyst containing the small Pt metal particles (1–5 nm) and the positively charged metal particles exhibit higher catalytic activity in thiophene hydrogenolysis and hydrocarbon hydrocracking. Our data agree with high activity in hydrogenation and isomerization of hydrocarbon observed for the catalyst containing well-crystallized Pt metal particles on the surface [59]. The strength and concentration of Bronsted acid sites affect the HDS activity of the catalysts prepared by impregnation with hexachloroplatinum acid. However, the process selectivity is affected more by location of platinum metal particles in the vicinity of BAS, which is possible if the catalyst is synthesized by ion-exchange.

A similar tendency to the increase of thiophene HDS activity with the decrease of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in HZSM-5 was earlier observed for Pt/HZSM-5 [79]. Similar tendencies were observed for hydrogenation and isomerization of hydrocarbons on Pt/zeolite [59]. The high activity of Pt/HZSM-5 catalysts was explained by possible spillover of atomic hydrogen, which hydrogenates the zeolite surface species formed by thiophene decomposition after decomposition of molecular hydrogen on the metal. It is known that the BAS concentration in H-ZSM-5 decreases when the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio decreases but their strength grows. The Bronsted acid sites of HZSM-5 and Pt particle accounting for activation of thiophene and hydrogen, respectively, play an important role in the hydrodesulphurization of thiophene on Pt/HZSM-5 catalyst [5,79].

Thus, the design of our catalyst conforms to the concept suggested by Song [10,42]. The catalyst is bifunctional. The activation of hydrocarbons and hydrogen takes place over the proton sites of the support and platinum metal particles, respectively. The catalyst has two types of pores. The channels of the ZSM-5 zeolite with diameter 0.55 nm act as micropores inaccessible to large organic molecules. Independent of the method used for deposition of platinum, there are two types of active platinum particles. The sites of the first type are platinum metal particles with the size 2–25 nm located on the surface of the zeolite crystallites and montmorillonite. These sites are accessible to large organosulphur molecules and sensitive to deactivation with sulphur. Yet, they are active in hydrogenation of aromatic molecules. The platinum sites of the second type are located inside the zeolite channels and inaccessible to the organic molecules. These sites account for activation of hydrogen used for regeneration of the deactivated sites of the first type. The electronic state of Pt in the sites of the second type has not been determined unambiguously. Probably, these are small Pt^0 particles located close to Bronsted acid sites. Such location facilitates spillover of hydrogen from Pt to the reaction intermediate. The presence of a larger number of Pt particles in contact with Bronsted acid sites favours the thiophene decomposition.

5. Conclusion

The Pt-zeolites are very active catalysts for thiophene hydrodesulphurization and benzene hydrogenation with high sulphur tolerance. The Pt-zeolite catalyst demonstrated high efficiency in ultra-deep desulphurization of DLCO. The good catalyst performance can be explained by the favourable pore space architecture and the location and the state of the Pt clusters. The catalyst has two types of well connected pores (micro and meso, macro) and contains two types of Pt particles—finely dispersed Pt nanoparticles (2–5 nm) and well-crystallized Pt^0 particles (10–25 nm)—located on montmorillonite and zeolite surfaces. The Pt-states are Pt^0 ($\nu_{\text{CO}} = 2070\text{--}2095\text{ cm}^{-1}$) and oxidized Pt-species such as $\text{Pt}^{\delta+}$ ($\nu_{\text{CO}} = 2128\text{ cm}^{-1}$) and Pt^{2+} ($\nu_{\text{CO}} = 2149\text{--}2155\text{ cm}^{-1}$). The presence of Pt metal particles dispersed at atomic scale with the size smaller than 1 nm and located close to Bronsted acid sites in microporous zeolite channels has also been proposed based on the FTIR data.

Acknowledgments

This research was supported by INTAS (00-413), RFBR (06-03-33005a), RFBR (08-03-01150a), RFBR (08-03-90435-Ukr_a) and RAS Presidium (1.3) grants.

References

- [1] European Directive for emissions of light duty vehicles (70/220/CE amended by 99/69/EC as Euro3 and 2002/80/EC as Euro4), European Directive for emissions of heavy duty vehicles (88/77/CE amended by 1999/96/CE as Euro4 and Euro5).
- [2] Directive of the European Parliament and of the Council, Brussels COM (11.05.2001) 241 final (BS EN 590-2004/DIN EN 590-2004) Automotive fuels, Diesel, Requirements and test methods; and 2003/17/EC OJ L 76, 22.3.2003, p. 10.
- [3] EPA-Diesel RIA, United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, EPA 420-R-00-026, December 2000; and Clean Air Act Tier 2; 1999.
- [4] H. Topsøe, B.S. Glausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1996, p. 310.
- [5] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* 39 (1997) 13.
- [6] H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytøft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catal. Today* 107–108 (2005) 12.
- [7] T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
- [8] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218.
- [9] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 59 (2000) 423.
- [10] C. Song, *Catal. Today* 86 (1–4) (2003) 211.
- [11] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [12] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, *Catal. Today* 84 (3–4) (2003) 129.
- [13] S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy & Fuels* 18 (5) (2004) 1227.
- [14] T.C. Ho, *Catal. Today* 98 (2004) 3.
- [15] T. Fujihawa, M. Kato, H. Kimura, K. Kiriya, M. Hashimoto, N. Nakajima, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 48 (2) (2005) 106.
- [16] T. Fujihawa, M. Kato, T. Ebihara, K. Hagiwara, T. Kubota, Y. Okamoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 48 (2) (2005) 114.
- [17] H.R. Reinhoudt, R. Troost, S. van Schalkwijk, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 61 (1999) 117.
- [18] C. Song, K.M. Reddy, *Appl. Catal. A* 176 (1999) 1.
- [19] G.R. Li, W. Li, M.H. Zhang, K.Y. Tao, *Appl. Catal. A* 273 (1–2) (2004) 233.
- [20] J. Ramirez, G. Macias, L. Cedeno, A. Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today* 98 (1–2) (2004) 19.
- [21] G. Perot, *Catal. Today* 86 (1–4) (2003) 111.
- [22] C.E. Hedouire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Mauge, M. Vrinat, *J. Catal.* 220 (2) (2003) 433.
- [23] E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli, *Appl. Catal.* 235 (2002) 71.
- [24] L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher, *Catal. Today* 73 (2002) 105.
- [25] H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. Van Veen, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* 61 (1999) 133.
- [26] H.R. Reinhoudt, PhD Thesis, Delft University of Technology, 1999, p. 225.
- [27] R.M. Navarro, B. Pawelec, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 189 (2000) 184.
- [28] S. Haji, Y. Zhang, D.F. Kang, M. Aindow, C. Erkey, *Catal. Today* 99 (2005) 365.
- [29] A. Niquille-Rothlisberger, R. Prins, *J. Catal.* 242 (2006) 207.
- [30] E. Furimsky, *Appl. Catal. A* 240 (2003) 1.
- [31] P. Costa, J.-M. Manoli, C. Potvin, G. Djega-Mariadassou, *Catal. Today* 107–108 (2005) 520.
- [32] P. Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, G. Djega-Mariadassou, B. Genin, *Fuel* 83 (2004) 1717.
- [33] S.T. Oyama, *J. Catal.* 216 (2003) 343.
- [34] M. Nagai, T. Fukiage, S. Kurata, *Catal. Today* 106 (2005) 201.
- [35] C.S. Song, A.D. Schmitz, *Energy & Fuels* 11 (1997) 656.

- [36] H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* 46 (1997) 43.
- [37] W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A* 184 (1999) 91.
- [38] J.L. Rousset, L. Stievano, F. Aires, C. Geantet, A.J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* 202 (2001) 163.
- [39] T.B. Lin, C.A. Jan, J.R. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4284.
- [40] H.R. Reinhoudt, R. Troost, S. van Schalkwijk, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, H. Schulz, D. Chadwick, J. Cambra, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.L.G. Fierro, J.A. Moulijn, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 106 (1997) 237.
- [41] A. Ishihara, F. Dumeignil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal. A* 289 (2005) 163.
- [42] C. Song, Shape-selective catalysis, chemicals synthesis and hydrocarbon processing, in: ACS Symposium Series 738, Washington, (1999), p. 381; C. Song, *Chemtech* 29 (3) (1999) 26.
- [43] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 207.
- [44] S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, A.N. Startsev, V.P. Doronin, I.V. Babich, J.A. Moulijn, Sulphur-resistant Catalysts for Hydrodesulphurization and Hydrogenation of Motor Fuels, Russian Application No. 2296618, priority from August 8, 2005, published 10.04.2007.
- [45] R.V. Zagrafskaja, A.P. Karnaukhov, V.B. Fenelonov, *Kinet. Catal.* 20 (2) (1979) 465.
- [46] E.A. Paukshtis, *Infrared Spectroscopy in Heterogeneous Acid-Base Catalysis*, Nauka, Novosibirsk, 1992 (in Russian).
- [47] D.I. Kochubey, *EXAFS Spectroscopy of Catalysts*, Nauka, Novosibirsk, 1992 (in Russian).
- [48] N. Binsted, J.V. Campbell, S.J. Gurman, P.C. Stephenson, SERC Daresbury Laboratory EXCURV92 program (1991).
- [49] Yu.I. Yermakov, A.N. Startsev, V.A. Burmistrov, *Appl. Catal.* 11 (1984) 1.
- [50] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, N.V. Shikina, et al. Book of Abstracts 13th Intern. Congress on Catalysis (ICC-13), 11-16 July, Paris (France), part 1, p. 108.
- [51] P. Kubanek, H.-W. Schmidt, B. Spliethoff, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 77 (2005) 89.
- [52] D. Exner, N.H. Jaeger, A. Kleine, G. Schulz-Ekloff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (1988) 4097.
- [53] A. Bourane, O. Dulaurent, D. Bianchi, *J. Catal.* 195 (2) (2000) 406.
- [54] E. Rogemond, N. Essayem, R. Frety, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, *J. Catal.* 186 (2) (1999) 414.
- [55] P.J. Levy, V. Pitchen, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* 178 (1) (1998) 363.
- [56] G.J. Arteaga, J.A. Anderson, C.H. Rochester, *Catal. Lett.* 58 (4) (1999) 189.
- [57] K. Chakarova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Micropor. Mesopor. Mater.* 81 (2005) 305.
- [58] K. Chakarova, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, *Catal. Comm.* 6 (2005) 466.
- [59] J.I. Villegas, D. Kubicka, H. Karhu, H. Osterholm, N. Kumar, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 192.
- [60] S. Ito, H. Tanaka, Y. Minemura, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 295.
- [61] A. Stakheev, E. Shpiro, O. Tkachenko, N. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *J. Catal.* 169 (1997) 382.
- [62] A. Solomennikov, A. Davydov, *Kinet. Catal.* 25 (1984) 403.
- [63] Y. Yamasaki, M. Matsuoka, M. Anpo, *Catal. Lett.* 91 (2003) 111.
- [64] V.L. Zholobenko, G.-D. Lei, B.T. Carvill, B.A. Lerner, W.M.H. Sachtler, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 233.
- [65] A. Munoz-Paez, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* 99 (12) (1995) 4193.
- [66] A. Goguet, D. Schweich, J.-P. Candy, *J. Catal.* 220 (2003) 280.
- [67] J. Dawody, M. Skoglundh, S. Wall, E. Fridell, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 225 (2005) 259.
- [68] B.N. Shelimov, J.-F. Lambert, M. Che, B. Didillon, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 158 (1) (2000) 91.
- [69] W.A. Spieker, J. Liu, J.T. Miller, A.J. Kropf, J.R. Regalbutto, *Appl. Catal. A* 232 (1–2) (2002) 219.
- [70] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden, Prairie, MN, 1979.
- [71] A. Muiioz-Phezt, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4193.
- [72] G.I. Straguzzi, H.R. Aduriz, C.E. Gigola, *J. Catal.* 66 (1980) 171.
- [73] T.J. Lee, Y.G. Kimi, *J. Catal.* 90 (1984) 279.
- [74] H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler, J. Volteri, *J. Catal.* 81 (1983) 8.
- [75] ICSD database, Collection codes: 22073, 2722, 2582, 44512, 65296.
- [76] ICSD database, Collection codes: 15271, 8256, 26599, 202407, 24922, 24923.
- [77] ICSD database, Collection code: 64923.
- [78] M. Sugioka, F. Sado, Y. Matsumoto, N. Maesaki, *Catal. Today* 29 (1996) 255.
- [79] M. Sugioka, F. Sado, T. Kurosaka, X. Wang, *Catal. Today* 45 (1998) 327.
- [80] Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima, T. Kameoka, *Appl. Catal.* 207 (2001) 303.
- [81] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra, P.L. Arias, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 269.

CHAPTER 6
Preparation of nanostructured zeolite
catalysts.

Copper-containing linear structures and
molybdenum-containing catalysts for
methane dehydroaromatization

Tellurium NaX Zeolites

I. Deuterium Tracer Studies of Cyclohexane Dehydrogenation to Benzene

GEOFFREY L. PRICE,¹ ZINFER R. ISMAGILOV,² AND JOE W. HIGHTOWER³

Department of Chemical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77001

Received July 27, 1981; revised October 5, 1981

Deuterium tracers were used to explore the mechanisms of dehydrogenation of six-membered cyclic compounds to benzene over a Te NaX zeolite catalyst. Dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexene (and probably to cyclohexadiene) precedes the formation of benzene. A large primary kinetic isotope effect ($k_{C_6H_{12}}/k_{C_6D_{12}} \sim 2.5$ at 400°C) indicates that cleavage of the C-H bonds in cyclohexane is the rate-determining reaction step. Although the presence of gaseous hydrogen is required to maintain catalyst activity, the dehydrogenation rates are the same in H₂ as they are in D₂. Only a limited amount of exchange occurs between D₂ and H atoms in the hydrocarbons. The exchange which is observed probably arises from double bond shift that occurs in the olefins by an addition/abstraction mechanism on a single Te atom containing one adsorbed D atom. Cyclohexane can be formed from cyclohexene by hydrogen transfer from another cyclohexene molecule much more readily than it can be formed by direct saturation with gaseous H₂. Both the dehydrogenation and isomerization sites are probably Te⁰ surface atoms.

INTRODUCTION

Early in the 1970s, researchers at the Mobil Research Labs published several papers dealing with a dehydrocyclization (DHC) catalyst which has the unique feature of promoting aromatics formation from *n*-paraffins without any skeletal isomerization in the nonaromatic hydrocarbons (1-5). Their work centered mainly on the structural aspects of this catalyst which was prepared from a physical mixture of elemental tellurium and NaX zeolite. However, they published very little information about the mechanisms of these interesting reactions.

In a previous paper (6) we described some studies with ¹⁴C-labeled tracers that were designed to elucidate the pathways by

which the DHC reactions occur. We presented evidence that the reaction proceeds via successive catalytic dehydrogenation steps to olefins, diolefins, and eventually triolefins which cyclize homogeneously in the gas phase. A final catalytic dehydrogenation step produces the aromatics. Even though cyclohexane readily forms benzene over this catalyst, the tracer results clearly demonstrated that neither cyclohexane nor cyclohexene are intermediates in the DHC of *n*-paraffins. In other words, cyclization occurs *after* extensive dehydrogenation.

The purpose of this work was to investigate in more detail some of the mechanistic steps of the dehydrogenation of cyclohexane to benzene. Deuterium tracers served as a focal point of these studies. Unlike acidic oxide catalysts that promote deuterium exchange with hydrocarbons below 100°C (7, 8), Te/NaX does not rapidly scramble deuterium with hydrocarbons even at temperatures exceeding 500°C. Experiments with deuterium tracers have allowed us to draw conclusions about the

¹ Present address: Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, La. 70803.

² US/USSR Exchange Fellow; present address: Institute of Catalysis, Novosibirsk, USSR 630090.

³ To whom correspondence should be addressed.

sequence of reaction steps and the rate-limiting process in the overall reaction.

EXPERIMENTAL

The catalyst used for the deuterium exchange reactions was prepared by researchers at Mobil Research and Development Company (9). It contained 11% by weight elemental tellurium, the remainder being NaX zeolite (13X) prepared by Linde. These two constituents were physically mixed for 4 hr in a ball-mill. Another catalyst prepared in exactly the same manner in our laboratory was used for the isotope effect experiments. Comparative tests demonstrated that, within an experimental error of $\pm 10\%$, the two preparations had the same activity for DHC.

All reactions were carried out in a Pyrex high-vacuum recirculation batch reactor described previously (10, 11). Catalysts were activated by treatment in recirculating hydrogen or deuterium at 500°C for at least 3 hr. Water was continuously removed from the recirculating gas with a liquid nitrogen trap during activation. Regeneration of the catalyst was not necessary between successive experiments.

Reaction products were analyzed by gas chromatography and/or mass spectrometry. Separation of the components was achieved by injecting a mixture into a 3-m Carbowax 20M/Chromasorb W column

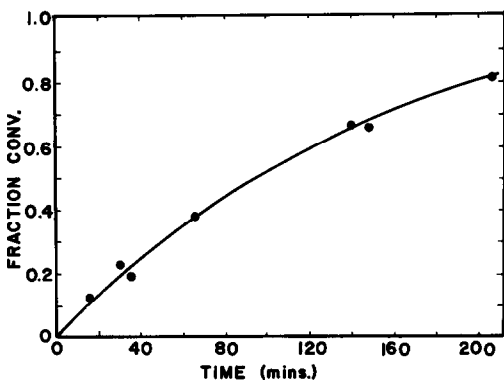


FIG. 1. Conversion of cyclohexane to benzene in a batch recirculation reactor over 100 mg of Te NaX zeolite at 500°C.

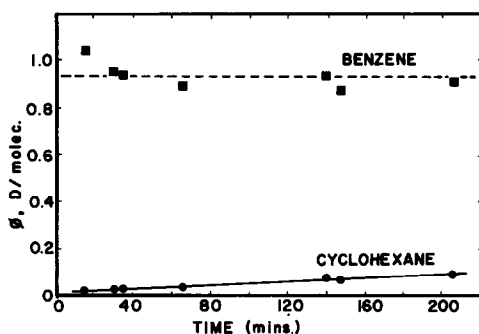


FIG. 2. Deuterium incorporation into cyclohexane and benzene during reaction described in Fig. 1.

thermostated at 120°C; the helium carrier gas flowed through a thermal conductivity detector. The isolated compounds were transferred to a CEC 21-104 mass spectrometer for deuterium analysis. All spectra were taken at low ionization voltages to minimize fragmentation, and all the data were corrected for naturally occurring ^{13}C .

RESULTS

1. Cyclohexane Reaction in Presence of D_2

Figure 1 shows the conversion of cyclohexane as a function of time in the recirculation reactor. The initial mixture consisted of 50 Torr (1 Torr = 133.3 N m $^{-2}$) cyclohexane and 200 Torr D_2 . Figure 2 shows the simultaneous incorporation of D atoms into the cyclohexane reactant and the benzene

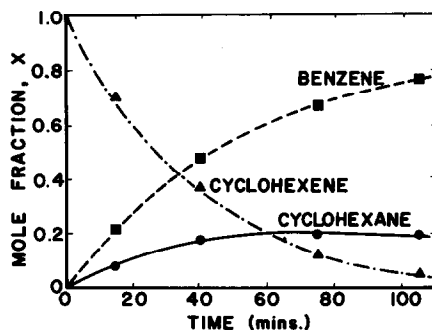


FIG. 3. Hydrocarbon distribution from reaction of cyclohexane and D_2 over 25 mg Te NaX zeolite in a batch recirculation reactor at 440°C.

product as a function of time. ϕ represents the average number of deuterium atoms contained in each molecule (12). In every case the deuterium incorporation could be statistically accounted for by the binomial distribution equation (13, 17) indicating stepwise exchange.

Figure 2 shows that cyclohexane has very little propensity for deuterium exchange. This result is quite peculiar considering that the reaction takes place at 500°C. The benzene product, however, contains an almost constant amount of deuterium indicating that most deuterium incorporation occurs during the dehydrogenation reactions and not after the benzene product is formed. Another experiment demonstrated that a benzene/D₂ mixture similar to the cyclohexane/D₂ mixture showed very little exchange under the same conditions. Furthermore, a C₆D₆:C₆H₆ = 1:1 mixture reacting in D₂ showed almost no H/D mixing among the benzene molecules (10).

2. Cyclohexene Reaction in Presence of D₂

Figure 3 shows the hydrocarbon distribution for the cyclohexene reaction in the recirculation reactor as a function of time at 440°C. The initial mixture consisted of 50 Torr cyclohexene and 300 Torr D₂. The dehydrogenation of cyclohexene to benzene

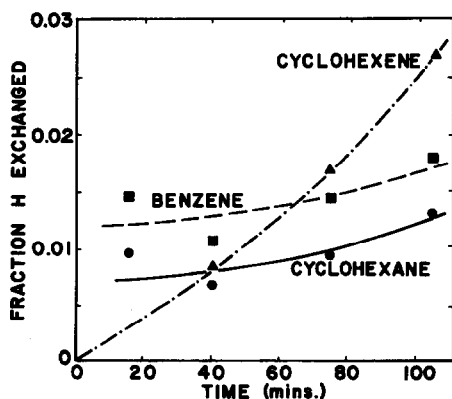


FIG. 4. Deuterium incorporation into hydrocarbons during reaction of cyclohexene and D₂ described in Fig. 3.

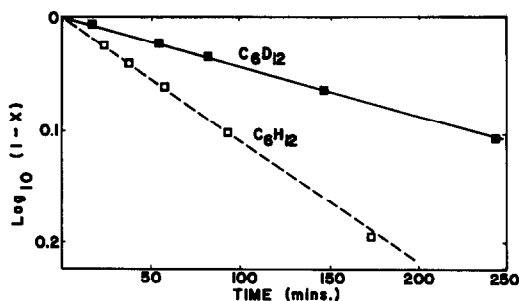


FIG. 5. First-order rate plot for the reaction of perdeuterated cyclohexane (C₆D₁₂) and nondeuterated cyclohexane (C₆H₁₂) over 2.0 g Te NaX zeolite in a recirculation reactor at 400°C. X is the fractional conversion of cyclohexane.

as well as the hydrogenation of cyclohexene to cyclohexane occurred simultaneously.

Figure 4 shows the deuterium incorporation into the various species. In this case the *fraction* of the molecules' H atoms that have been replaced by D atoms is plotted as a function of time. Fraction exchange is defined as ϕ/n , where n is the number of (H + D) atoms in the molecule. The very low level of D incorporation (compared with that in Fig. 2) is due to the lower temperature in the cyclohexene experiment, 440 vs 500°C. The temperature had to be reduced considerably to decrease the rate of cyclohexene reaction below the point where mixing in the recirculation reactor could have influenced the results.

3. Cyclohexane Isotope Effect

Data presented to this point clearly indicate that rapid scrambling of D₂ with H atoms in the hydrocarbons does not occur. One might then expect that the cleavage of C-H bonds may be the rate-determining step in the dehydrogenation reaction. This thesis was tested by comparing the reactivities of perdeuterated cyclohexane, d_{12} with undeuterated cyclohexane, d_0 in the presence of H₂ and/or D₂.

In one set of experiments, the rate of cyclohexane dehydrogenation was independent of whether the gaseous hydrogen

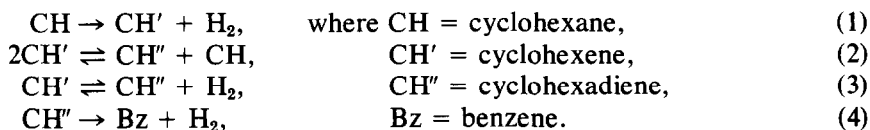
was H₂ or D₂. This demonstrated that there is no isotope effect associated with activation of the hydrogen molecules.

On the other hand, the reaction rate was strongly dependent on the presence of D atoms in the cyclohexane. Figure 5 shows the first-order rate plots obtained for the reactions of C₆H₁₂ and C₆D₁₂ cyclohexane. In each case the reactant mixture contained 40 Torr of cyclohexane and 300 Torr of D₂. Identical curves were observed when the D₂ was replaced with an equivalent pres-

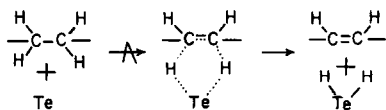
sure of H₂. Note that the C₆H₁₂ reacted almost 2.5 times as fast as did the C₆D₁₂ at 400°C. Several experiments were carried out over a limited temperature range near 400°C, and the resulting linear Arrhenius plots indicated apparent activation energies of 40.1 kcal/mole for the C₆H₁₂ reaction and 42.9 kcal/mole for C₆D₁₂.

DISCUSSION

To explain all these observations, let us assume the following set of reactions.



The first reaction must be rate limiting and irreversible to account for the large C₆H₁₂/C₆D₁₂ isotope effect (Fig. 5) and the absence of significant D incorporation into the unreacted CH (Fig. 2). This step likely involves the simultaneous removal of *two* H atoms, since the observed isotope effect is larger than one would reasonably expect for a single C–H cleavage at this high temperature of 400°C (14). The two atoms may become attached to a single Te⁰ atom, viz.,

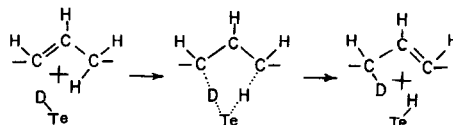


with the olefin and H₂ being desorbed into the gas phase to regenerate the site. Supported tellurium has been shown to adsorb up to 2 H/Te (4, 15). In a similar way, steps (3) and (4) produce cyclohexadiene and finally benzene. Both steps are relatively facile with the ease of reaction increasing in the order (3) < (4). The last step occurs so rapidly that no cyclohexadiene was observed among the products in any of these experiments. It must also be essentially irreversible since almost no D is scrambled into the benzene when a benzene/D₂ mix-

ture is recirculated over the catalyst at 500°C (10).

The hydrogen transfer reaction step (2) must be invoked to account for the formation of *both* cyclohexane and cyclohexadiene (which is manifested among the products as benzene due to the very rapid step (4)) which are formed from cyclohexene (Fig. 4). The tracer results shown in Fig. 4 rule out the possibility that a significant fraction of the cyclohexane is formed by the reversal of step (1). Had this occurred, the excess gaseous D₂ would have led to the formation of cyclohexane C₆H₁₀D₂, which would have had a "fractional exchange" value of 0.167; the observed value in Fig. 5 is less than 0.01.

As also seen in Fig. 4, there is considerable D incorporation into unreacted cyclohexene when it is circulated over the catalyst in presence of D₂. This exchange may well occur through an olefin isomerization (double bond shift around the ring) mechanism on a Te site that contains one D atom, viz.,



Only molecules capable of both accepting and donating hydrogen atoms from a different C atom can undergo exchange by such a push-pull mechanism (16). Thus, cyclohexane (which has no unsaturated bonds to accept an H atom) and benzene (which cannot donate an atom from the third C removed) will not be expected to undergo exchange. This is consistent with the observations. Compared with the dehydrogenation, this exchange reaction should be relatively fast since only a single C-H bond is broken rather than the two required for dehydrogenation.

Additional information about the nature of the active sites for these reactions is described in the second paper in this series (15).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Phillips Petroleum Company for the Phillips Fellowship (GLP) and the National Science Foundation (Grants GP-39482 and CHE-77-10541) for support of the US/USSR Scientific Exchange Program (ZRI). We also thank the Mobil Corporation for providing the catalyst samples and the Robert A. Welch Foundation for equipment and supplies.

REFERENCES

1. Maile, J. N., and Weisz, P. B., *J. Catal.* **20**, 288 (1971).
2. Lang, W. H., Mikovsky, R. J., and Silvestri, A. J., *J. Catal.* **20**, 293 (1971).
3. Mikovsky, R. J., Silvestri, A. J., Dempsey, E., and Olson, D. H., *J. Catal.* **22**, 371 (1971).
4. Olson, D. H., Mikovsky, R. J., Shipman, G. F., and Dempsey, E., *J. Catal.* **24**, 161 (1972).
5. Silvestri, A. J., and Smith, R. L., *J. Catal.* **29**, 316 (1973).
6. Price, G. L., Ismagilov, Z. R., and Hightower, J. W., "Proceedings of the Seventh International Congress on Catalysis, Part A" (T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.), p. 708. Elsevier, Amsterdam/New York, 1981.
7. Hightower, J. W., and Hall, W. K., *Trans. Faraday Soc.* **66**, 477 (1970).
8. Rosynek, M. P., and Hightower, J. W., "Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis" (J. W. Hightower, Ed.), Vol. 2, p. 851. American Elsevier, New York, 1973.
9. Mikovsky, R. J., Mobil Research and Development Corporation, Princeton, New Jersey.
10. Price, G. L., "The Active Nature of Tellurium Loaded Zeolite Dehydrocyclization Catalysts." Ph.D. Thesis, Rice University, 1979.
11. Saunders, P. C., and Hightower, J. W., *J. Phys. Chem.* **74**, 4323 (1970).
12. Kemball, C., in "Advances in Catalysis" (D. D. Eley, H. Pines, and P. B. Weisz, Eds.), Vol. 11, p. 223. Academic Press, New York, 1957.
13. Kemball, C., *Proc. R. Soc. Ser. A* **223**, 377 (1954).
14. Melander, L. C., "Isotope Effects on Reaction Rates." Ronald Press Co., New York, 1960.
15. Price, G. L., Ismagilov, Z. R., and Hightower, J. W., submitted for publication.
16. Turkevich, J., and Smith, R. K., *J. Chem. Phys.* **16**, 466 (1948).
17. Mikovsky, R. J., and Wei, J., *Chem. Eng. Sci.* **18**, 253 (1953).

Tellurium NaX Zeolites

II. Nature of Active Sites

GEOFFREY L. PRICE,¹ ZINFER R. ISMAGILOV,² AND JOE W. HIGHTOWER³

Department of Chemical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251

Received October 21, 1982

An unusual dehydrocyclization catalyst can be prepared from an intimate mixture of NaX zeolite and tellurium metal. Careful X-ray diffraction studies by researchers at Mobil Research and Development Company indicated that the active site was a Te^{2-} species nestled in the supercage of the zeolite and coordinated to sodium ions in the zeolite. Our ESCA spectra, however, point toward elemental Te^0 as the active sites, and sodium NMR data confirm that the Te is coordinated to sodium ions in the host oxide. These sites are capable of accommodating up to 2H/Te in an activated adsorption process. A dehydrogenation mechanism consistent with the observed kinetics involves the simultaneous removal of two hydrogen atoms by these Te^0 sites in a rate limiting step.

INTRODUCTION

Maile and Weisz (1) first reported the discovery of an unusual dehydrocyclization (DHC) catalyst which was prepared from an intimate mixture of elemental tellurium and sodium-X zeolite. Activation was achieved by treatment in hydrogen at a temperature of about 500°C. A subsequent study by Lang *et al.* (2) described optimal preparation techniques for the system, and they suggested that tellurium was coordinated to the sodium cations in the zeolite support.

Mikovsky *et al.* (3) and Olson *et al.* (4) later published interrelated papers containing information about the structure of the active sites. From a careful X-ray crystallographic study, they concluded that there are two types of Te sites. The first site is a Te^{2-} species coordinated to Na^+ ions within the sodalite cage, and the second site is Te^{2-} coordinated to Site II and Site III

sodium atoms in the supercage of the zeolite. The second type of site was considered to be the one responsible for aromatization activity since it is the only site accessible to reactant molecules. The main argument supporting the assignment of a negative valence Te^{2-} species as the active site was the X-ray crystallographic work. The interatomic distance between the Te species and the Na^+ ions is approximately the same as the sum of the Pauling radii for Te^{2-} and Na^+ . However, the low occupancy of tellurium in the zeolite (about 4.5% by weight) made the detection of this site difficult, and the assignment of a negative oxidation state for Te is not absolutely conclusive.

If a Te^{2-} species does exist, then hydrogen, which is necessary for activation of the catalyst, must be responsible for its reduction from the original elemental state. The question that remains is what happens to the H^+ ions produced in the reduction step, and do they have any catalytic effect? In addressing these issues, Mikovsky *et al.* (3) and Olson *et al.* (4) studied Te retention and selectivities of Te/NaX and Te/KX, hydrogen sorption, and diffuse-reflectance spectroscopy of the Te/NaX catalyst. Some of their results are summarized as follows.

(1) Catalysts with very low Te contents

¹ Present address: Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, La. 70803.

² US/USSR Exchange Fellow. Present address: Institute of Catalysis, Novosibirsk, U.S.S.R. 630090.

³ To whom correspondence should be addressed.

(0.2–0.4% Te on NaX) show much more cracking activity than the support alone, but these materials have little DHC activity. Addition of small amounts of Te to KX causes a marked increase in DHC but no increase in cracking activity (2).

(2) All the tellurium can be eluted from the catalyst at high temperature in an inert atmosphere. However, an atmosphere of hydrogen gas will cause the catalyst to stabilize at a loading of about 3.5% by weight on the NaX support at 538°C. No more Te is eluted so long as the H₂ atmosphere is present.

(3) Diffuse-reflectance spectra showed a band at 3650 cm⁻¹ which was assigned to H⁺ ions on the zeolite.

(4) Approximately one hydrogen molecule is sorbed per Te atom.

From the results, it was concluded that H⁺ ions were indeed on the surface and were responsible for the cracking activity of the low concentration samples. The authors attributed the high cracking activity of these catalysts to an initial deposition of the Te in the sodalite cage which would not be accessible to the reactants. The mobile H⁺ ions, produced in the reduction of the Te, would then be available for cracking. Further Te loading would populate the supercage sites and cause a shift in selectivity to DHC. The explanation for the high aromatization activity of Te/KX even at low Te levels was that Te is not able to get into the sodalite cages of the KX zeolite due to the large size of the K⁺ ions. Thus, essentially all the Te sites would be in the supercage locations and active for aromatization.

We (5, 6) have recently reported information about the pathways, mechanisms, and rate limiting steps involved in the DHC reactions. The purpose of this paper is to describe some experiments designed to provide additional information about the nature of the active sites. Evidence we have accumulated in some cases supports and in other cases contradicts the conclusions of the Mobil investigators.

EXPERIMENTAL METHODS AND RESULTS

Catalysts

The sodium based catalyst used in this study was kindly donated by R. J. Mikovsky of the Mobil Research and Development Laboratories. As mentioned in the previous paper (6), it contained 11% elemental Te by weight and 89% NaX (13X) zeolite. The two constituents were dry ball milled for 4 hr before being activated in flowing hydrogen at 500°C.

A LiX zeolite was prepared in a manner similar to the procedure described for the preparation of the KX zeolite (3), except that both LiCl and LiNO₃ were used as the exchange agents. This 11% Te on LiX zeolite catalyst was inactive for the aromatization of cyclohexane even though we were easily able to prepare active Te/NaX zeolites by this method (7). After treatment with hydrogen, the Te/LiX catalyst did not show the characteristic brownish color reported by the Mobil researchers (4) and observed in our laboratory for the Te/NaX catalyst.

Hydrogen Isobar

A conventional Pyrex volumetric adsorption apparatus was used to measure a hydrogen adsorption isobar. A 1-g sample of Te/NaX was evacuated overnight at 200°C to remove moisture. Evacuation at higher temperatures caused loss of Te as evidenced by the formation of a metallic mirror in the cool section of the sample tube above the heater. After evacuation, the sample tube was isolated and cooled to 100°C. One atmosphere of hydrogen was admitted to the system and allowed to equilibrate with the catalyst. The volume of the system was adjusted periodically during a 15-min adsorption period to keep the pressure constant at 1 atm. The amount of hydrogen adsorbed was determined, and the sample was heated to 200°C for another adsorption measurement. This process was repeated at 100°C temperature increments to 500°C. Corrections were made for the

expansion of the gas phase due to increasing temperature; a blank run with the support alone showed no hydrogen adsorption. Figure 1 shows the results of the experiment.

During the course of this experiment, a small amount of Te was seen plated out in the cool section above the heater. If we assume that the catalyst contained 3.5% Te by weight after H₂ treatment (this is the "stable" Te after high temperature reduction (3, 4)), the maximum adsorption in the isobar corresponds closely to two H atoms per Te atom. If none of the Te had been lost during the H₂ treatment, the maximum would correspond to about 0.6 H/Te. The amount adsorbed declines after the maximum is reached, which is typical of an activated chemisorption process.

ESCA

To determine the valence state of Te in the catalyst, ESCA spectra were taken at the Shell Development Westhollow Research Center. The catalyst samples were prepared in a U-tube Pyrex reactor connected to a four-way stopcock via O-ring ball and socket joints. The sample could be pretreated in the reactor and then isolated by closing the stopcock. One sample of NaX support alone and one sample of the

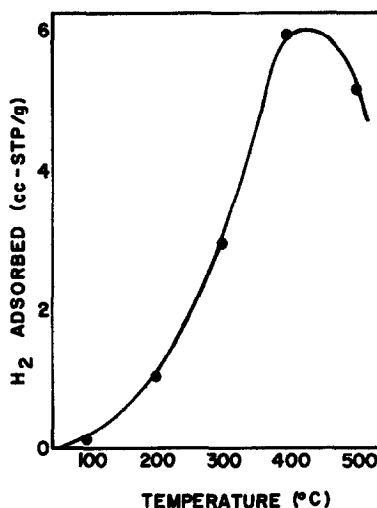


FIG. 1. Hydrogen isobar at 1 atm pressure, 1 g Te/NaX zeolite.

Te/NaX were prepared by treating each in flowing hydrogen for 12 hr at 500°C. The samples were cooled under flowing hydrogen and isolated. They were opened in a nitrogen glovebox and transferred directly into the ESCA spectrometer without being exposed to air. The spectrometer was a Varian IEE instrument equipped with a high intensity aluminum X-ray anode operated at 10 kV and 100 mA. The analyzer pressure was between 2×10^{-6} and $5 \times$

TABLE I

ESCA Data

Species	NaX Alone		Te/NaX	
	Binding ^a energy (eV)	Relative no. of atoms	Binding ^a energy (eV)	Relative no. of atoms
Te(3d)	—	—	573.6	0.42 (Te ⁰)
Te(3d)	—	—	576.6	0.35 (Te ⁺⁴) ^b
Na(1s)	1072.55	29.4	1072.40	17.5
Al(2s)	119.15	17.3	119.20	13.6
Si(2p)	102.3	23.4	102.3	18.9
O(1s)	531.4	94.0	531.5	87
Na(α)	574.0		574.2	
O(α)	552.8		552.8	

^a Binding energies corrected to C(1s) = 284.6 eV.

^b Te⁺⁴ dropped to zero after 30 min of irradiation.

10^{-6} Torr. Table 1 shows the results for NaX alone and for Te/NaX.

No Te^{2-} was observed and, surprisingly, Te^{4+} was observed along with Te^0 . The Te^{4+} peak disappeared after about 30 min of irradiation in the spectrometer; this was possibly due to reduction caused by the photoelectrons. No corresponding growth in the Te^0 peak was observed. There was also a slight shift in the Na^+ lines when comparing the NaX with the Te/NaX. Since the shift was only slightly larger than the expected experimental error, the shift may not be significant.

Sodium NMR

Samples for sodium NMR spectroscopy were prepared in a similar fashion to those described above except that after the samples were cooled, the hydrogen was evacuated to 10 Torr (1 Torr = 133.3 N m²) and the sample tube sealed. Three samples were analyzed at the Exxon Corporate Research Labs in Linden, N.J. The first was tellurium on NaX zeolite activated in hydrogen (Te/NaX/H₂), the second was the same material activated in deuterium (Te/NaX/D₂), and the last was the NaX zeolite support alone. A Varian model WL-112 wide-line NMR instrument with a 12" Varian magnet was used for these measurements. A General Radio frequency synthesizer operated from 3 to 35 MHz, and the magnetic field was oscillated sinusoidally at 35 Hz. The samples were transferred from the sealed tubes into other tubes in a helium drybox. The results are shown in Fig. 2.

The spectrum of the NaX support is quite different from the other two spectra. The main line is much broader and shifted very significantly to the left with respect to the other spectra. This indicates that the Te indeed has an effect on the sodium in the NaX sieves. Note that the spectrum of the Te/NaX/D₂ is very similar to the Te/NaX/H₂ spectrum. The major difference is that the Te/NaX/H₂ spectrum has several small satellite peaks on both sides of the main peak; these peaks are absent from the spec-

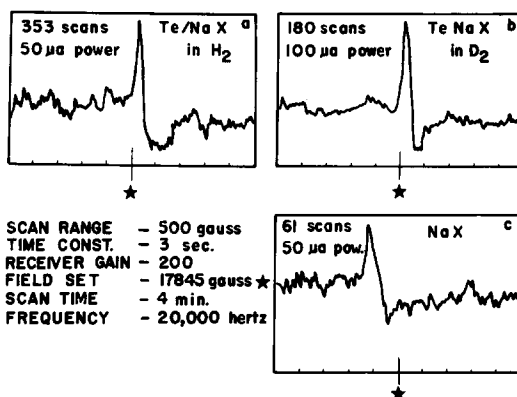


FIG. 2. Derivative NMR spectra for sodium at ambient conditions.

trum of the material activated in D₂. The satellite peaks could be due to the spin-spin splitting of the sodium lines by the hydrogen nuclei, which would indicate that hydrogen may be an integral part of the Te-Na coordination complex which provides the active sites.

DISCUSSION

From these results, we propose that the active site is an elemental Te^0 atom coordinated to sodium ions in the zeolite. This site is capable of adsorbing two hydrogen atoms per Te atom. Our results do not point to any particular position for the Te to occupy, nor do they give an indication of the nature of the Te-Na stoichiometry.

The ESCA results are mostly responsible for leading us to speculate about the Te^0 species. The Te^{4+} observed was probably due to a surface contamination by oxygen even though care was taken to avoid catalyst exposure to O₂. We must admit the possibility that Te^{2-} was oxidized to Te^0 and Te^{4+} by contamination, but we feel that a color change of the catalyst would have been noticed if a serious contamination had occurred. No change from the usual brown color was noted after the ESCA spectra were taken, while activated catalysts generally turn white after several hours of exposure to the atmosphere.

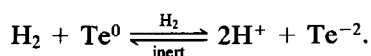
The sodium NMR spectra show clearly

that Te addition to the zeolite significantly alters the chemical environment of the sodium ions. Although the complete interpretation of the NMR spectra would require considerable systematic work (8), information about the actual position of the Na⁺ ions that are coordinated with the Te atoms may be contained in such an analysis. Mikovski *et al.* (3) and Olson *et al.* (4) present strong evidence that Site II and Site III sodium ions are responsible for the coordination of the Te.

An elemental Te site which chemisorbs two hydrogen atoms also explains the hydrogen isobar in that chemisorption processes are frequently activated and reversible. Our stoichiometric value of two hydrogen atoms per tellurium atom agrees well with the results of Olson *et al.* (4).

Chemisorption of hydrogen on the Te/Na coordination complex can also explain the possibility that spin-spin splitting is observed in the Te/NaX/H₂ sample. For spin-spin splitting to occur, the hydrogen would have to be relatively near the sodium ions. If H⁺ ions were formed and associated with the zeolite, as the Mobil workers propose, these ions would not necessarily be coupled to the sodium ions. In such a case the Te/NaX/H₂ NMR spectrum should be identical to the Te/NaX/D₂ spectrum; it was not.

One might also ask why hydrogen is required to maintain the stability of the Te site after the initial activation (reduction) step. The Te²⁻ species proposed earlier (3, 4) could undergo Te elution by helium only if Te²⁻ were able to lose two electrons to establish electrical neutrality. In light of the Te²⁻ site proposed, these observations could be explained by assuming that the activation process simply reverses itself, viz.,

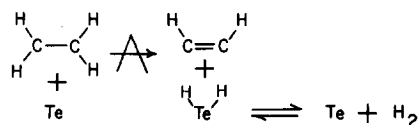


Our proposed site would be capable of simply desorbing hydrogen, and the Te could then be eluted in the elemental state in a helium atmosphere. Chemisorbed hydrogen might cause a partial negative charge

on the Te atoms, and this induced charge could help attract the Te to the positive Na⁺. Thus, the Te would remain in place so long as the hydrogen atmosphere was in place.

One interesting point resulted from the work with the inactive Te LiX zeolite catalyst: apparently the Li is missing some property common to both Na and K which is required for the production of active dehydrogenation sites. Size of the ions is one obvious possibility. It is also possible that the Te-alkali metal coordination may involve *p* electrons of the alkali metal. Li, in contrast with Na and K, contains no *p* electrons and cannot participate in a coordination of this type.

Another piece of evidence supporting this Te-Na-H₂ complex is its prediction of a rather simple dehydrogenation mechanism. The mechanism can be written as follows.



This mechanism is also consistent with the lack of intermolecular hydrogen atom scrambling (6) and the conclusion that the catalyst serves mainly as a dehydrogenation promoter (5) with cyclization of *n*-paraffins occurring homogeneously through hexatriene intermediates. The rate limiting step is cleavage of the C-H bonds (6). The active Te sites are actually coordinated with Na⁺.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. Chuck Wagner of the Shell Development Company for the ESCA work, Dr. B. G. Silbernagel of Exxon Research and Engineering for providing the NMR spectra, and Dr. R. J. Mikovsky of Mobil Research and Development Company for the catalyst sample. They are also grateful to the Phillips Petroleum Company for a predoctoral Fellowship (GLP) and to the National Science Foundation (Grants GP-39482 and CHE-77-10514) for a postdoctoral fellowship (ZRI). Finally, we thank the Robert A. Welch Foundation for supplying equipment and supplies used in this research.

REFERENCES

1. Maile, J. N., and Weisz, P. B., *J. Catal.* **20**, 288 (1971).
2. Lang, W. H., Mikovsky, R. J., and Silvestri, A. J., *J. Catal.* **20**, 293 (1971).
3. Mikovsky, R. J., Silvestri, A. J., Dempsey, E., and Olson, D. H., *J. Catal.* **22**, 371 (1971).
4. Olson, D. H., Mikovsky, R. J., Shipman, G. F., and Dempsey, E., *J. Catal.* **24**, 161 (1972).
5. Price, G. L., Ismagilov, Z. R., and Hightower, J. W., Proceedings, 7th International Congress on Catalysis, Part A, p. 708 (T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.). Elsevier, Amsterdam/New York, 1981.
6. Price, G. L., Ismagilov, Z. R., and Hightower, J. W., *J. Catal.* **73**, 361 (1982).
7. Price, G. L., "The Active Nature of Tellurium Loaded Zeolite Dehydrocyclization Catalysis," PhD thesis, Rice University, Houston, Tex., 1979.
8. Silbernagel, B. G., private communication, 1978.

УДК 549.67:541.128:542.941.7:546.172-31:547.21

СТАБИЛЬНОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ CuZSM-5 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ

I. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ CuZSM-5

© 2001 г. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Л. Т. Цикоза, С. А. Яшник, В. А. Сазонов,
В. В. Кузнецов, М. В. Лузгин, А. В. Калинин, Х. Веринга*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

** Энергетический центр, Петтен, Нидерланды*

Поступила в редакцию 23.06.2000 г.

Исследовано влияние условий ионного обмена (рН раствора, концентрация меди в растворе, отношение объемов раствора и цеолита) и модуля (Si/Al) цеолита HZSM-5 на содержание и состояние меди в массивных катализаторах CuZSM-5, а также на их активность в реакции селективного восстановления NO пропаном. Показано, что содержание и состояние меди в катализаторах существенно зависит от рН раствора, используемого для ионного обмена, и концентрации в нем меди. Увеличение соотношения объемов раствора и цеолита практически не влияет на эти показатели. Независимо от модуля цеолита и рН раствора, максимальная активность (конверсия NO) получаемых катализаторов достигается уже при уровне обмена (Cu/Al), близком к 100% (80–140%), и ее абсолютное значение определяется только температурой реакции и составляет 22–31% при 300°C и 85–97% при 400–500°C. При рН ~ 6 и выбранном диапазоне концентраций раствора ацетата меди (2–10 мг/мл, в расчете на CuO) указанный уровень обмена является предельно достижимым. Повышение рН ионного обмена до ~10 позволяет гораздо шире варьировать уровень обмена и состояние меди в цеолите при том же диапазоне концентраций меди в растворе. Однако при Cu/Al ≥ 100% (вплоть до ~430%) активность катализаторов не зависит от уровня обмена. Показано, что на стабильность катализаторов при хранении влияет состояние меди в свежеприготовленных образцах, что, в свою очередь, определяется условиями ионного обмена и Cu/Al.

Известно, что медьзамещенные цеолиты и, в частности, CuZSM-5, являются активными катализаторами в реакциях селективного восстановления оксидов азота углеводородами в области температур 300–500°C. Наиболее полные сведения об исследовании и использовании этих катализаторов представлены в работах [1–6]. Тем не менее практическое использование медьзамещенных цеолитов не всегда эффективно, что связано, в основном, с их низкой стабильностью в присутствии паров воды, являющихся причиной обратимой дезактивации CuZSM-5 при температурах до 500°C и необратимой – при ~600°C [3, 5–7]. Кроме того, активность медьцеолитных катализаторов падает и в присутствии ядов, например SO₂ [5]. И, наконец, при практическом использовании таких катализаторов, например для очистки промышленных газов от оксидов азота, где в целях уменьшения газодинамического сопротивления необходимо использовать только блочные катализаторы сотовой структуры, серьезной проблемой является обеспечение достаточно высокой механической прочности цеолитных блоков сложной геометрической формы.

Одним из путей создания прочных и активных блочных катализаторов на основе металл-замещенных цеолитов является использование высокопрочных блочных носителей (например, блоков на основе спеченной керамики с необходимыми внешними формой и размером, а также размером и формой каналов) с последующим нанесением на них каталитического цеолитного слоя в виде вторичного покрытия. Литературные данные о приготовлении и исследовании подобных катализаторов представлены немногочисленным рядом работ, в которых обсуждаются свойства нанесенных в виде вторичного покрытия Со- и Си-замещенных цеолитов [8–10]. Однако сведения о возможности регулирования активности такого типа блочных катализаторов условиями синтеза, об их устойчивости к ядам и истиранию, стабильности при хранении в литературе практически отсутствуют.

Данная работа, состоящая из трех частей, посвящена исследованию влияния условий приготовления блочных катализаторов, содержащих CuZSM-5 во вторичном покрытии, на их активность в реакции селективного восстановления NO

Таблица 1. Основные характеристики исходных образцов цеолита HZSM-5

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	Химический состав, мас. %							Si/Al, атом/атом
				Al	Si	K	Na	Mg	Ca	Fe	
I	380	0.239	0.095	0.69	50.4	0.03	0.08	0.02	0.05	0.50	73
II	380	0.255	0.125	1.11	37.7	0.02	0.03	0.03	0.05	0.55	34

пропаном, устойчивость к действию примесей паров воды и SO₂ и стабильность при хранении.

Очевидно, что для создания эффективных блочных катализаторов с активным вторичным покрытием необходимо прежде всего определить условия получения массивного (без носителя) катализатора CuZSM-5 с оптимальными каталитическими и другими характеристиками, т.е. изучить влияние на его свойства свойств исходного цеолита, условий ионного обмена и состояния меди. Этим вопросам посвящена первая часть работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения катализаторов CuZSM-5 использовали два образца цеолита HZSM-5, различающиеся модулем (атомное отношение Si/Al) и полученные в опытно-промышленном масштабе¹. Основные их характеристики представлены в табл. 1.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов определяли по термодесорбции аргона, общий объем пор (V_{Σ}) и объем микропор (V_{μ}) – из изотерм адсорбции азота, фазовый состав и размер первичных частиц – из данных РФА².

Катализаторы CuZSM-5 получали ионным обменом из растворов ацетата меди (рН ~ 6) и аммиачного раствора ацетата меди (рН ~ 10), варьируя концентрацию меди в этих растворах (в пересчете на CuO) и соотношение объема раствора к объему цеолита (P/C).

Содержание меди в образцах определяли химическим анализом. Уровень обмена в цеолите выражали как атомное отношение Cu/Al, или в %. При этом, аналогично [6, 11, 12], предполагали, что 100%-ному обмену соответствует количество введенной меди, равное половине атомного содержания алюминия в образце, т.е. при Cu/Al = 0.5 уровень обмена теоретически равен 100%.

Структуру исходных образцов цеолита и катализаторов CuZSM-5 исследовали методом ЯМР. Состояние меди в катализаторах оценивали с по-

мощью методов ИК-спектроскопии (по адсорбции CO) и РФЭС.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием "BOMEM MB 102". Катализаторы прессовали в таблетки толщиной 10–20 мг/см² и помещали в специальную кювету, позволяющую проводить как высокотемпературную тренировку образцов, так и низкотемпературную адсорбцию газов. Предварительно образцы тренировали в вакууме при 10⁻³ Торр и температуре 450°C в течение 4 ч для удаления адсорбированных соединений и воды. Напуск CO осуществляли при $P_{CO} = 1.5$ Торр. Спектры адсорбированного CO регистрировали при комнатной температуре и температуре жидкого азота (-196°C).

Запись РФЭ-спектров проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCA-3 с использованием AlK_α-излучения по методике, описанной в [13]. В качестве стандарта использовали сигнал C1s, значение которого принимали равным 284.8 эВ.

Спектры ЯМР на ядрах ²⁷Al регистрировали при комнатной температуре на импульсном Фурье-спектрометре "Bruker MSL-400" (магнитное поле 9.4 Тл) на частоте 104.2 МГц с применением вращения образца под "магическим" углом. Длительность импульса 5 мкс, задержка между импульсами 0.5 с, количество накоплений 3200, скорость вращения образца 10.6 кГц. Химический сдвиг ²⁷Al определяли относительно внешнего эталона – [Al(H₂O)₆]³⁺ – с точностью ±0.5 м. д.

Активность катализаторов характеризовали конверсией NO в реакции восстановления оксида азота пропаном, осуществляемой в проточном реакторе при 300–600°C при следующих условиях: объем катализатора 4 см³, объемная скорость подачи газов 42000 ч⁻¹; состав исходной газовой смеси: NO ~ 300 ppm, C₃H₈ ~ 0.15 об. %, O₂ ~ 3.5 об. %, N₂ – остальное. Анализ состава исходной газовой смеси и продуктов реакции проводили на газоанализаторе ECOM-SG^{plus} с чувствительностью: 1ppm – для NO, NO₂ и CO, 0.01 об. % – для C₃H₈ и 0.1 об. % – для O₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, образцы цеолита HZSM-5 с разным модулем Si/Al незначительно различают-

¹ Авторы выражают благодарность И.Е. Аброськину за предоставленные образцы.

² Авторы благодарят В.Б. Фенелону за исследование пористой структуры цеолитов и В.А. Ушакова за исследование цеолитов методом РФА.

ся по содержанию примесей, при этом содержание железа в них достаточно высокое. Для оценки роли примесного железа в активности исследуемых катализаторов CuZSM-5 исходные образцы цеолита были испытаны в реакции восстановления NO пропаном. Было установлено, что конверсия NO на HZSM-5 не превышает 5–8% во всем температурном интервале, и вкладом примесного железа в активность поэтому можно пренебречь.

Параметры, характеризующие пористую структуру используемых образцов цеолита, аналогичны приведенным в [14–16]. Рентгенограммы обоих образцов идентичны между собой и соответствуют приведенной в [14] структуре HZSM-5, размер кристаллов (область когерентного рассеяния) одинаков и составляет ~750 Å.

Сравнение спектров ЯМР ^{27}Al образцов I и II показало, что они отличаются интенсивностью сигнала от Al^{3+} в тетраэдрической координации, зависящей от количества катионов алюминия в структуре цеолита. В обоих образцах в следовых количествах (~1–3%) фиксируется Al^{3+} в октаэдрической координации.

Влияние условий ионного обмена и модуля цеолита на уровень обмена в массивных катализаторах CuZSM-5

При варьировании объемного соотношения P/C от 10/1 до 50/1 при разных pH раствора заметного изменения содержания меди и, соответственно, уровня обмена в исследуемых катализаторах не наблюдалось. Поэтому все дальнейшие эксперименты проводили при $P/C = 10/1$.

Результаты исследования влияния цеолитного модуля, концентрации меди в растворе и pH раствора на содержание меди и уровень обмена в катализаторах представлены в табл. 2. Как видно, независимо от pH раствора и модуля цеолита, с уменьшением концентрации меди в растворе содержание меди (уровень обмена) в образцах понижается. При близких концентрациях растворов содержание меди в образцах, полученных при pH ~ 10, выше, чем в образцах, полученных при pH ~ 6, независимо от модуля цеолита. При pH ~ 10 имеется тенденция роста содержания меди с увеличением модуля цеолита.

В табл. 2 приведены также результаты испытания активности полученных катализаторов, из которых следует, что в выбранном диапазоне изменения вышеуказанных параметров ионообме-

Таблица 2. Зависимость свойств массивных катализаторов CuZSM-5 от условий ионного обмена и модуля цеолита

Модуль цеолита, Si/Al	Концентрация Cu		Cu/Al, %	Конверсия NO, %, при температуре, °C				
	в растворе, мг/мл (в расчете на CuO)	в катализаторе, мас. %		300	350	400	450	500
Ионный обмен из ацетата меди (pH ~ 6)								
73	10.0	1.16	140	22	70	91	93	91
	5.0	1.00	118	26	63	88	94	93
	2.0	0.90	110	24	69	87	90	90
34	10.0	1.26	96	25	70	85	92	92
	5.0	1.12	86	28	71	94	97	96
	2.0	1.07	80	24	71	94	97	96
Ионный обмен из аммиаката меди (pH ~ 10)								
73	8.5	3.53	428	31	68	94	99	97
	8.0	2.94	356	30	71	89	89	88
	4.0	2.44	296	31	70	85	90	90
	2.0	1.50	182	26	69	88	90	89
	1.0	0.98	120	24	68	85	86	86
34	8.0	2.27	172	25	67	90	92	90
	4.0	1.93	146	30	77	92	93	91
	2.0	1.45	110	28	72	89	92	92

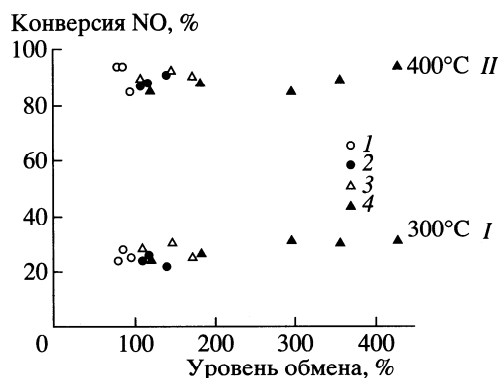


Рис. 1. Зависимость конверсии NO в реакции его восстановления пропаном при 300 (I) и 400°C (II) на катализаторах CuZSM-5 с Si/Al = 34 (1, 3) и 73 (2, 4) от уровня ионного обмена при pH ~ 6 (1, 2) и ~10 (3, 4).

на и модуля цеолита существенного различия в активности образцов не наблюдается. Максимальная активность (конверсия NO) изучаемых катализаторов достигается уже при уровне обмена (Cu/Al), близком к 100% (80–140%), и ее абсолютное значение определяется только температурой реакции и составляет 22–31% при 300°C и 85–97% – при 400–500°C. При pH ~ 6 и выбранном диапазоне концентраций раствора ацетата меди (2–10 мг/мл, в расчете на CuO) указанный уровень обмена является предельно достижимым. Полученные в работе результаты согласуются с литературными данными [17].

Повышение pH ионного обмена (аммиачные растворы ацетата меди с pH ~ 10) позволяет гораздо шире варьировать уровень обмена в том же диапазоне концентраций меди в растворе, однако при значениях Cu/Al \geq 100% (вплоть до ~430%) активность катализаторов практически не изменяется по сравнению с катализаторами, имеющими Cu/Al ~ 100% (табл. 2, рис. 1). Это делает предпочтительным использование для ионного обмена растворов ацетата меди с pH ~ 6 как более простых в технологическом отношении.

Избыточное (сверх ~100% уровня обмена) содержание меди в образцах, полученных при pH ~ 10, может быть причиной снижения активности таких катализаторов при длительном хранении, как показано в табл. 3. Эти результаты позволяют предположить, что при изменении условий ионного обмена и модуля цеолита в катализаторах изменяется и состояние меди, определяющее природу и количество активных центров. Как видно из табл. 3, активность длительно хранившегося катализатора не восстанавливается после регенерации.

Для исследования состояния меди в катализаторах в зависимости от условий ионного обмена и длительности хранения были использованы методы ЯМР, ИК-спектроскопии и РФЭС.

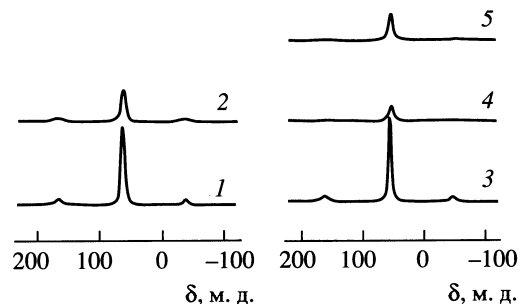


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{27}Al цеолигов HZSM-5 с Si/Al = 34 (1), Si/Al = 73 (3) и катализаторов 2.27% CuZSM-5 (Si/Al = 34) (2), 3.53% CuZSM-5 (Si/Al = 73) (4), приготовленных при pH ~ 10; 5 – спектр катализатора 3.53% CuZSM-5 (Si/Al = 73) после длительного хранения.

Структура массивных медь-замещенных цеолитов по данным ЯМР

Введение меди в цеолиты не приводит к существенному изменению спектров ЯМР ^{27}Al – уменьшается только интенсивность сигнала от Al^{3+} в тетраэдрическом окружении по сравнению с исходным цеолитом (рис. 2). Это обусловлено парамагнитным уширением сигнала алюминия: часть Al^{3+} , непосредственно связанная с соединениями Cu^{2+} , становится “невидимой” из-за значительной ширины сигнала. Чем больше соотношение Cu/Al в цеолите, тем значительней уменьшение интенсивности сигнала Al^{3+} .

После длительного хранения катализатора, содержащего 3.53% Cu на цеолите с Si/Al = 73 (Cu/Al = 2.14 или 428%), в спектре ЯМР интенсивность сигнала ^{27}Al незначительно возрастает (рис. 2). Возможно, избыточное по отношению к алюминию содержание меди в таком катализаторе способствует формированию при хранении грубодисперсных структур, вплоть до индивидуального оксида меди. При этом число катионов алюминия, непосредственно связанных с двухвалентной медью, уменьшается и сигнал от ^{27}Al возрастает по сравнению со свежим образцом. Это позволяет предполагать, что уже в условиях ионного обмена

Таблица 3. Зависимость от времени хранения активности массивного катализатора CuZSM-5 (Si/Al = 73, 3.53 мас. % Cu) в восстановлении NO пропаном

Состояние катализатора	Конверсия NO, %, при температуре, °C				
	350	400	450	500	550
Свежий, pH ~ 10	71	89	89	88	88
Через 1.5 года	61	76	79	73	71
После регенерации	64	76	73	66	65

Таблица 4. Энергия связи и атомное отношение Cu/Si в катализаторах CuZSM-5 (Si/Al = 73) по данным РФЭС

[Cu], вес. %	pH	Cu/Si, атом/атом		$E_{св}$ (Cu 2p _{3/2}), эВ
		расчет	по РФЭС	
1.26	6	0.008	0.014	933.8
2.19 (свежий)	10	0.030	0.13	935.5
2.64 (свежий)	10	0.016	0.14	935.9
3.53 (после хранения)	10	0.022	0.24	935.5

(pH ~ 10) образуются соединения Cu²⁺, не связанные с Al³⁺, и при хранении их количество увеличивается.

Данные РФЭС

В табл. 4 представлены рассчитанные из данных РФЭС значения атомного отношения Cu/Si и энергии связи для катионов меди в катализаторах с Si/Al = 73, полученных при разных pH. Видно, что в катализаторе, приготовленном при pH ~ 10, энергия связи на 1.7 эВ, а отношение Cu/Si на порядок выше, чем в катализаторе, полученном при pH ~ 6.

Принимая во внимание литературные данные об энергии связи катионов меди в цеолитах [18, 19] и результаты, приведенные в табл. 4, можно заключить, что в катализаторе, приготовленном при pH ~ 6, существуют восстановленные формы меди (состояния Cu⁺ или Cu⁰), для которых энергия связи, как известно, на ~1–2 эВ ниже, чем для Cu²⁺. Восстановленные состояния меди могут образовываться в процессе ионного обмена или из высокодисперсной двухвалентной меди под пучком электронов в процессе регистрации РФЭС. При pH ~ 10 образуются, в основном, поверхностные катионы Cu²⁺ в виде высокодисперсного CuO, но анализ вида спектров не исключает при этом и наличия восстановленных состояний меди.

При pH ~ 6 объемное и поверхностное содержания меди (по данным РФЭС) близки, что позволяет сделать вывод о достаточно однородном в этом случае распределении меди. Это хорошо согласуется с литературными данными, объясняющими высокую активность медь-замещенных цеолитов, полученных из ацетата меди при pH ~ 6. Как отмечается в [19–21], высокодисперсные структуры (кластеры), на основе Cu²⁺ в условиях реакции легко восстанавливаются NO до катионов Cu⁺, которые и активируют процесс селективного восстановления NO углеводородами.

ИК-спектроскопия адсорбированного CO³

При анализе ИК-спектров принимались во внимание следующие известные данные об адсорбции CO на медьсодержащих катализаторах.

При комнатной температуре адсорбция CO на катионах двухвалентной меди не происходит, однако при пониженных температурах в спектре наблюдается образование полосы поглощения (п. п.) 2190 см⁻¹, которая относится к комплексам CO с катионами Cu²⁺ [22, 23]. При комнатной температуре в спектре присутствует единственная п. п. ~2157 см⁻¹ для CuZSM-5 [24, 25], соответствующая монокарбонильным комплексам CO с Cu⁺. Повышение степени заполнения поверхности адсорбированным CO при понижении температуры приводит к смещению данной п. п. в низкочастотную область до 2151 см⁻¹ и появлению в спектре новой п. п. 2177 см⁻¹. Обе полосы относят соответственно к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям дикарбонильных комплексов Cu⁺ [24]. Низкочастотная п. п. 2110 см⁻¹, появляющаяся в восстановленных образцах, принадлежит CO, адсорбированному на Cu⁰ или на Cu⁺, а широкая п. п. в области 2137 см⁻¹ может быть отнесена к CO, адсорбированному на катионах Cu⁺, расположенных на поверхности кристаллитов CuO, по аналогии с системой CuO/Al₂O₃ [22].

Как показали ИК-спектры CO на свежеприготовленных образцах CuZSM-5 с Si/Al = 73, независимо от pH ионного обмена, реализуется состояние одновалентной меди, в котором катион Cu⁺ связан через кислород одновременно с катионами алюминия и кремния (п. п. 2157 см⁻¹ в спектрах, снятых при комнатной температуре, и п. п. 2151 и 2177 см⁻¹ – при –196°C (рис. 3а, 3б)). Кроме того, во всех образцах и только при –196°C были зафиксированы катионы Cu²⁺ (п. п. 2192 см⁻¹), вероятно, образующие кластеры CuO. В образцах, полученных при pH ~ 10, дополнительно обнаружены катионы Cu⁺ на поверхности кластеров CuO (п. п. 2137 см⁻¹). П. п. 2169 см⁻¹, наблюдаемая при низкой температуре для всех образцов, может быть отнесена к CO, адсорбированному на гидроксильных группах цеолита.

В спектрах CO, адсорбированного на катализаторе, полученном при pH ~ 10, после его хранения в течение 1.5 лет (рис. 3в), помимо п. п., отвечающих CO, адсорбированному на катионах Cu⁺ (2157, 2177 см⁻¹), при комнатной температуре в области 2130–2140 см⁻¹ появляется интенсивная полоса поглощения, соответствующая CO, адсорбированному на поверхности фазы CuO.

Кроме того, фиксируется новая интенсивная п. п. 2149 см⁻¹, возникающая уже при комнатной температуре. Можно предположить, что она со-

³ Авторы благодарят Е.А. Паукштиса за участие в обсуждении результатов.

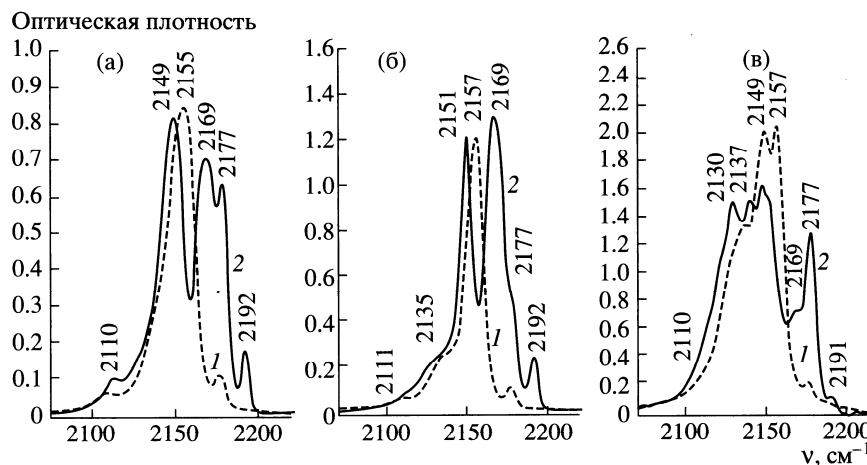


Рис. 3. ИК-спектры CO, адсорбированного на CuZSM-5 (Si/Al = 73) при комнатной температуре (1) и при -196°C (2): а – свежий катализатор, [Cu] = 1.00%, pH ~ 6; б – свежий катализатор, [Cu] = 3.53%, pH ~ 10; в – катализатор после старения, [Cu] = 3.53%, pH ~ 10.

ответствует CO, адсорбированному на ассоциатах меди, содержащих Cu^+ и Cu^{2+} (рис. 3в).

С учетом известных данных об интегральных коэффициентах поглощения CO, адсорбированного на катионах меди [22, 26], были рассчитаны количества меди в различных состояниях и их доли от общего содержания меди (ΣCu), определенного химическим анализом. Из представленных в табл. 5 результатов видно следующее.

В катализаторах, приготовленных при pH ~ 6, медь присутствует в виде:

- Cu^+ , связанной через кислород одновременно с Al^{3+} и Si^{4+} (2157 см^{-1});
- Cu^{2+} в кластерах CuO (2192 см^{-1}), тестируемых только по адсорбции CO при -196°C .

В свежих катализаторах, приготовленных при pH ~ 10, медь присутствует в виде:

- Cu^+ , связанной через кислород одновременно Al^{3+} и Si^{4+} (2157 см^{-1});
- Cu^{2+} в кластерах CuO (2192 см^{-1}), тестируемых только по адсорбции CO при -196°C ;
- Cu^+ на поверхности кластеров CuO (2137 см^{-1}).

При старении катализатора, приготовленного при pH ~ 10:

- уменьшается количество Cu^+ (2157 см^{-1});
- увеличивается количество Cu^+ на поверхности кластеров CuO (2137 см^{-1});
- появляются ассоциаты, содержащие Cu^+ и Cu^{2+} (2149 см^{-1});
- Cu^{2+} в кластерах CuO (2192 см^{-1}), тестируемых только по адсорбции CO при -196°C .

Сопоставляя полученные различными методами данные о состоянии меди с активностью ката-

Таблица 5. Распределение меди по различным состояниям в массивных катализаторах CuZSM-5 (Si/Al = 73) по данным ИК-спектроскопии

Состояние меди	νCO^* , см^{-1}	содержание состояний Cu в образце							
		1% Cu, pH ~ 6, свежий		1.5% Cu, pH ~ 10, свежий		3.5% Cu, pH ~ 10, свежий		3.5% Cu, pH ~ 10, после хранения 1.5 года	
		мкмоль/г	Cu/ ΣCu^{**}	мкмоль/г	Cu/ ΣCu^{**}	мкмоль/г	Cu/ ΣCu^{**}	мкмоль/г	Cu/ ΣCu^{**}
Cu^0 (Cu^+)	2110	10	0.06	3	0.01	–	–	6	0.01
Cu^+ в CuO	2137	–	–	30	0.13	80	0.15	131	0.24
$\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$	2149	–	–	–	–	–	–	99	0.18
Cu^+	2157	65	0.41	78	0.33	213	0.41	69	0.13
ΣCu	–	160	1	235	1	520	1	547	1

* Адсорбция CO при комнатной температуре.

** Относительно суммарного содержания Cu в образце.

лизаторов (табл. 2, рис. 1), можно заключить, что высокую активность свежеприготовленных образцов обеспечивают, главным образом, легко восстанавливаемые катионы меди. В ИК-спектрах адсорбированного СО они проявляются как Cu^+ (2157 см^{-1}). Однако нельзя исключать возможность образования наблюдаемых катионов Cu^+ из изолированных катионов Cu^{2+} в процессе предварительной термовакuumной обработки катализаторов перед записью ИК-спектров (прогрев при 450°C в течение 4 ч в вакууме) [27]. Следует отметить, что количество катионов Cu^+ (2157 см^{-1}) примерно одинаково для образцов с близким уровнем обмена, приготовленных при разных рН (табл. 5). Кроме того, отсутствие баланса между количеством спектрально наблюдаемой меди и ее общим содержанием (ΣCu) может свидетельствовать о наличии во всех образцах оксидов меди (CuO и/или Cu_2O), количество которых возрастает как при увеличении ΣCu , так и при старении катализаторов.

Аналогичные результаты получены и для катализаторов с модулем $\text{Si}/\text{Al} = 34$.

Отсутствие зависимости активности катализаторов от уровня обмена при значениях последнего $\geq 100\%$ (табл. 2, рис. 1), по-видимому, может быть обусловлено достижением предельного количества активного состояния меди, после чего избыток меди образует преимущественно неактивную фазу оксида. Уменьшение активности катализатора с высоким содержанием меди, полученного при рН ~ 10 , после длительного хранения также может быть связано с изменением состояния меди (табл. 5). Следует отметить, что в литературе отсутствуют сведения о зависимости свойств цеолитных катализаторов от длительности их хранения. Известны только данные о дезактивации металлцеолитных катализаторов в условиях реакции (сегрегация частиц CuO в каналах) или при высокотемпературной обработке (деалюминирование структуры цеолита) [6, 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivamoto M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 1395.
2. *Li Y., Armor J.N.* // Appl. Catal. B. 1993. V. 2. P. 239.
3. *Centi G., Perathoner S.* // Appl. Catal. A. 1995. V. 132. P. 179.
4. *Tabata T., Kokitsu M., Okada O.* // Catal. Lett. 1994. V. 25. P. 393.
5. *Kim M.N., Nam I.-S., Kim Y.Y.* // Proc. 1st World Congr. Environmental Catalysis. Pisa, 1995. P. 251.
6. *Ciambelli P., Corbo P., Yambino M. et al.* // Proc. CAPoC4. Brussels, 1997. V. 1. P. 109.
7. *Denton P., Chajar Z., Bainier-Davias N. et al.* // Proc. CAPoC4. Brussels, 1997. V. 1. P. 165.
8. *Rak Z.S., Veringa H.J.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. № 2. P. 303.
9. *Matsumoto Sh.* // Catal. Today. 1996. V. 29. P. 43.
10. *Tomczak D.C., Koranne M.M., Uberoi M. et al.* // Proc. 11th ICC, Baltimore, M.D., USA, 1996. P. 213.
11. *Moretti G., Dossi C., Fusi A. et al.* // Appl. Catal. B: Environmental. 1999. V. 20. P. 67.
12. *Yang R.T., Tharappiwattananon N., Long R.Q.* // Appl. Catal. B: Environmental. 1998. V. 19. P. 289.
13. *Старцев А.Н., Климов О.В., Калинин А.В., Мачухин В.М.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 6. С. 601.
14. *Descorme C., Gelin P., Lecuyer Ch., Primet M.* // Appl. Catal. B: Environmental. 1997. V. 13. P. 185.
15. *Bellussi G., Perego C., Carati A. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 84. P. 85.
16. *Parvulescu V., Oelker P., Grange P. et al.* // Proc. 8th Int. Symp. Heter. Catal. Varna, 1996. P. 353.
17. *Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henrigues C., Ribeiro F.R.* // Appl. Catal. B: Environmental. 1997. V. 13. P. 251.
18. *Contarini S., Kevan L.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1630.
19. *Hwang I.C., Woo S.I.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 4055.
20. *Descorme C., Gelin P., Primet M. et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1995. V. 97. P. 287.
21. *Kharas K.C. C., Liu D.-J., Robota H.J.* // Catal. Today. 1995. V. 26. P. 129.
22. *Давыдов А.А.* Инфракрасная спектроскопия в химии поверхности оксидов. Новосибирск: Наука, 1984. 245 с.
23. *Лохов Ю.А., Давыдов А.А.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1498.
24. *Jang H.-J., Hall W.K., d'Itri J.L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 22. P. 9416.
25. *Yamashita H., Matsuoka M., Tsuji K. et al.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 1. P. 397.
26. *Паукутис Е.А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
27. *Li Y., Slager T.L., Armor J.N.* // J. Catal. 1994. V. 150. № 2. P. 388.

УДК 549.67:541.128:542.941.7:546.172-31:547.21

СТАБИЛЬНОСТЬ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ CuZSM-5 ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА УГЛЕВОДОРОДАМИ II. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАССИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃)

© 2001 г. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Л. Т. Цикоза, С. А. Яшник, Н. В. Шикина,
В. А. Сазонов, Х. Веринга*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

**Энергетический центр, Петтен, Нидерланды*

Поступила в редакцию 23.06.2000 г.

Исследовано влияние условий ионного обмена и цеолитного модуля на содержание меди в массивных катализаторах состава Cu(80%ZSM-5 + 20%Al₂O₃) и на их активность в реакции селективного восстановления NO пропаном. Показано, что при синтезе этих катализаторов сохраняются те же закономерности, что и в случае массивных катализаторов CuZSM-5, не содержащих Al₂O₃: содержание меди в катализаторах зависит от pH и концентрации используемого для ионного обмена раствора меди, и максимальная их активность (конверсия NO) достигается уже при уровне обмена (Cu/Al), близком к 100%, независимо от pH и модуля цеолита. При температурах 300–400°C активность исследованных катализаторов на 10–20% ниже активности катализаторов CuZSM-5, не содержащих Al₂O₃, при одинаковом уровне обмена. При повышении температуры реакции это различие в активности практически сглаживается. Показано также, что для катализаторов Cu(80%ZSM-5 + 20%Al₂O₃) уровень обмена, близкий к таковому для катализаторов CuZSM-5, достигается при осуществлении ионного обмена из более концентрированных растворов. Увеличение уровня обмена до $\geq 100\%$ (путем повышения pH раствора меди от ~ 6 до ~ 10 , как и в случае катализаторов CuZSM-5) не влияет на активность.

Работа является продолжением исследований, результаты которых опубликованы в [1], и посвящена синтезу и исследованию массивных (без носителя) медь-замещенных цеолитных катализаторов, приготовленных на композициях состава (80% HZSM-5 + 20% γ -Al₂O₃). Изучение свойств таких катализаторов обусловлено тем, что, как отмечалось в [1], конечной целью настоящей работы является приготовление и исследование блочных катализаторов, содержащих цеолит во вторичном покрытии. Известно, что формирование вторичного покрытия возможно только со связующим, в качестве которого обычно используют золь псевдобемитного гидроксида алюминия [2–4]. Прокаливание гидроксида при $\sim 600^\circ\text{C}$ приводит к образованию γ -Al₂O₃. Как отмечалось в [3], при содержании связующего в суспензии $\sim 20\%$ (в пересчете на Al₂O₃) достигается достаточно высокая адгезионная прочность между вторичным покрытием и блочным носителем. Этот и обусловлен выбор исходной композиции состава 80% HZSM-5 + 20% γ -Al₂O₃.

В работе [1] было показано, что при варьировании условий ионного обмена уровень обмена (атомное отношение Cu/Al или 2Cu/Al $\times 100\%$) в

катализаторах CuZSM-5, приготовленных на основе HZSM-5, может изменяться в широких пределах и достигать значений $\geq 100\%$. Однако максимальная активность в селективном восстановлении NO пропаном обеспечивается уже при уровне обмена $\sim 100\%$, независимо от pH раствора и модуля цеолита, и ее абсолютное значение определяется только температурой реакции. Количество и состояние меди в этих катализаторах определяют стабильность катализаторов во времени и зависят от pH и концентрации раствора, в котором осуществляется ионный обмен.

В настоящей работе исследовано влияние условий ионного обмена на активность и стабильность массивных катализаторов, приготовленных на основе композиции состава 80% HZSM-5 + 20% γ -Al₂O₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения катализаторов использовали образцы цеолита HZSM-5, свойства которых представлены в [1]. В качестве связующего применяли гидроксид алюминия псевдобемитной

Таблица 1. Содержание меди в образцах Cu/Al₂O₃, синтезированных в условиях, аналогичных ионному обмену

Условия синтеза		Содержание Cu, мас. % (хим. анализ)
pH	концентрация меди в растворе (на CuO), мг/мл	
6	10	1.57
6	2	0.96
10	8	2.29
10	2	1.07

меди в этих растворах (в пересчете на CuO), аналогично [1]. Для оценки соотношения Cu/Al, соответствующего только цеолиту, были приготовлены образцы Cu/Al₂O₃ в условиях, аналогичных ионному обмену. Во всех опытах отношение объема раствора к объему цеолита составляло 10/1. Данные о содержании меди в оксиде алюминия представлены в табл. 1.

Активность катализаторов характеризовали конверсией NO, измеренной в реакции селективного восстановления оксида азота пропаном, осуществляемой в проточном реакторе при 300–600°C в условиях, описанных в [1].

структуры промышленного производства, свойства которого изучены и описаны в [5].

Приготовление исходной композиции состава 80% HZSM-5 + 20% γ-Al₂O₃ состояло из следующих основных этапов:

– приготовление золя путем обработки гидроксида алюминия минеральной кислотой;

– приготовление суспензии состава 80% HZSM-5 + 20% γ-Al₂O₃ путем добавления в золь порошка цеолита;

– сушка и термообработка полученной композиции при 600°C и приготовление фракции с размером 1–2 мм.

Ионный обмен осуществляли из растворов ацетата меди (pH ~ 6) и из аммиачного раствора ацетата меди (pH ~ 10), варьируя концентрацию

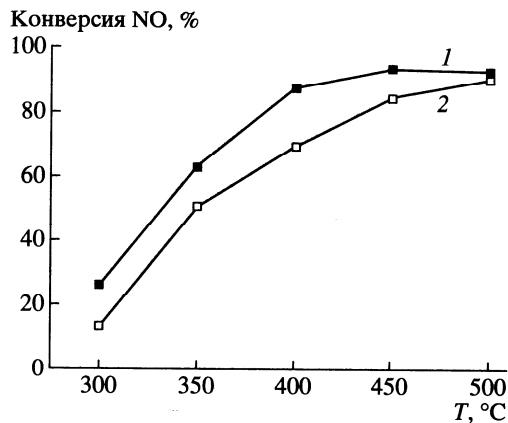
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены данные о влиянии условий ионного обмена и цеолитного модуля на уровень обмена (Cu/Al) в цеолите и активность катализаторов Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃). Расчет Cu/Al в цеолите производили с учетом содержания меди в Al₂O₃ (табл. 1) и соотношения HZSM-5 и Al₂O₃ в исходной композиции. Видно, что и при pH ~ 6, при pH ~ 10 прослеживается явная зависимость содержания меди как в цеолите, так и в катализаторе в целом от ее концентрации в исходном растворе. При близких концентрациях меди в растворе содержание ее в образцах, полученных при pH ~ 10, выше, чем при pH ~ 6. Поэтому, как и в случае CuZSM-5 [1], уровень обмена растет с увеличением концентрации меди и pH используемого раствора. Следует отметить, что для

Таблица 2. Свойства массивных катализаторов Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃) в зависимости от условий ионного обмена и модуля целита

Модуль цеолита, Si/Al	Концентрация Cu в растворе, мг/мл (в расчете на CuO)	[Cu], мас. %		Cu/Al, атом/атом	Конверсия NO, %, при температуре, °C					
		в образце (хим. анализ)	в цеолите (расчет)		300	350	400	450	500	
Ионный обмен из ацетата меди (pH ~ 6)										
73	10	1.09	0.78	0.59	13	51	70	85	91	
	5	0.89	0.58*	0.44	15	54	85	92	93	
	2	0.73	0.54	0.41	15	50	72	86	90	
34	10	1.19	0.88	0.42	22	58	72	81	89	
	5	1.11	0.85*	0.38	19	57	77	86	88	
	2	0.88	0.69	0.33	17	47	73	86	90	
Ионный обмен из аммиачного раствора меди (pH ~ 10)										
73	8	2.30	1.84	1.40	14	51	81	90	92	
	4	2.13	1.67*	1.27	16	59	83	95	93	
	2	1.14	0.93	0.71	19	47	79	91	93	
34	8	2.14	1.68	0.79	23	56	78	84	88	
	4	1.84	1.54*	0.71	25	54	78	89	95	
	2	1.43	1.18	0.57	22	50	73	85	86	

* Количество меди, связанной с оксидом алюминия, определялось по калибровочным кривым, построенным по данным табл. 1.



Зависимость конверсии NO от температуры для катализаторов CuZSM-5 [1] (1) и Cu(80% ZSM-5 + 20% Al₂O₃) (2), приготовленных ионным обменом при pH ~ 6 (Si/Al = 73, Cu/Al = 0.59).

получения образца Cu(80% HZSM-5 + 20% Al₂O₃) с таким же значением уровня обмена, как и в CuZSM-5, необходимы более концентрированные растворы меди, независимо от pH раствора и модуля цеолита.

Каталитическая активность (конверсия NO) катализаторов Cu(80%ZSM-5 + 20% γ-Al₂O₃) в широком интервале Cu/Al (табл. 2) не зависит от pH раствора и модуля цеолита, и ее абсолютное значение определяется только температурой ре-

акции, как и для катализаторов CuZSM-5 [1]. Однако, как видно из рисунка, конверсия NO на образце Cu(80%ZSM-5 + 20% γ-Al₂O₃) при температурах 300–450°C на 10–20% ниже, чем на катализаторе без Al₂O₃ при одинаковом уровне обмена. При 500°C значения активности образцов обеих серий практически совпадают.

Таким образом, для исследованных катализаторов, содержащих и не содержащих Al₂O₃, достаточным для обеспечения максимальной активности является уровень обмена, близкий к 100%.

Полученные результаты позволяют обоснованно выбрать условия приготовления блочных катализаторов, содержащих медь-замещенный цеолит во вторичном слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А., Цикоза Л.Т., Яшник С.А., Сазонов В.А., Кузнецов В.В., Пузгин М.В., Калинин А.В., Веринга Х. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 928.
2. Tagliaferri S., Koppel R.A., Baiker A. // Proc. CAPoC4. Brussels. 1997. V. 1. P. 9.
3. Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А., Арендарский Д.А., Шикина Н.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 653.
4. Цикоза Л.Т., Шкрабина Р.А., Шикина Н.В., Исмаилов З.Р. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 5. С. 661.
5. Шепелева М.Н., Исмаилов З.Р., Шкрабина Р.А. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 1. С. 132.

УДК 541.128+542.97+542.941.7

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛОВ O⁻ В Cu-ZSM-5-ЦЕОЛИТАХ ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

© 2002 г. В. Ф. Ануфриенко, Н. Н. Булгаков, Н. Т. Васенин,
С. А. Яшник, Л. Т. Цикоза, С. В. Восель, З. Р. Исмагилов

Представлено академиком В.Н. Пармоном 05.04. 2002 г.

Поступило 05.04.2002 г.

Медь-замещенные цеолиты Cu-ZSM-5 высокоактивны как в разложении NO [1], так и в селективном восстановлении NO углеводородами, например пропаном в присутствии кислорода [2–4]. В настоящее время на основании данных ЭПР, ИК-спектроскопии по адсорбции CO и NO, ТПВ и ТПД, в литературе широко обсуждаются состояние меди в Cu-ZSM-5 и механизмы указанных выше реакций [3–5]. Большой интерес представляет установление природы активных центров таких катализаторов.

В работе [5], посвященной спектрам ЭПР меди в Cu-ZSM-5-цеолитах, авторы обнаружили состояние ионов меди с заметной ковалентностью связи и связали это со стабилизацией меди в виде CuOH⁺. Однако осталась неясной природа обнаруженных авторами [5] необычных спектров ЭПР, особенно со значениями g-факторов больше g_e и меньше 2.05. В настоящей работе изучены спектры ЭПР системы Cu-ZSM-5-цеолитов в зависимости от условий синтеза и условий термовакуумной обработки.

Образцы Cu-ZSM-5 готовили методом ионного обмена цеолита H-ZSM-5 с водным (pH ~ 6) и аммиачным (pH ~ 10) раствором ацетата меди. Для приготовления катализаторов использовали цеолит H-ZSM-5 с атомным соотношением Si/Al = 34. Образцы после проведения ионного обмена фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили при 110°C и прокаливали при заданной температуре (500°C и 800°C).

Содержание меди в образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре ААС-1. Уровень обмена в цеолите характеризовали расчетной величиной $2 \cdot 100\% \cdot \text{Cu}/\text{Al}$ (ат.), выраженной в процентах, аналогично [1]. Были изучены образцы Cu-ZSM-5 с содержанием меди 0.3–2.45 мас.% и уровнем обмена 30–184%.

Методом ЭПР исследованы образцы Cu-ZSM-5: 1) высушенные при 110°C; 2) прокаленные при 500°C (или 800°C); 3) термовакуумированные после стадий 1 и 2.

Для термовакуумной обработки образцы Cu-ZSM-5 в количестве 30–35 мг помещали в стеклянные ампулы (внутренний диаметр 3 мм) и вакуумировали при температуре 150 и 400°C в течение заданного времени (1 или 3 ч) до конечного давления 10^{-4} Тор.

Спектры ЭПР снимали на приборе Bruker ($\lambda = 3$ см) при 77 и 300 К. Значения параметров ЭПР определяли сравнением с ДФПГ.

На рис. 1, 1 представлены спектры ЭПР образцов Cu-ZSM-5, полученные после прокаливания в атмосфере воздуха при 500°C. При 77 К спектры представляют собой аксиальные анизотропные линии с разрешенной СТС в параллельной ориентации (сигнал А) и параметрами, указанными в табл. 1. Значения параметров ЭПР соответствуют стабилизации ионов Cu²⁺ в кристаллическом поле октаэдрической кислородной координации со слабым тетрагональным искажением (вытягиванием) и с $d_{x^2-y^2}$ основным состоянием ионов Cu²⁺, что типично для стабилизации меди как в цеолитах типа Y [6], так и в цеолитах типа ZSM [5]. При комнатной температуре спектры ЭПР представляют собой уширенные (рис. 1, 2) анизотропные линии без четкого разрешения g_{\parallel} и g_{\perp} , что связано с проявлением при 300 К подвижности воды, усредняющей параметры спектров ЭПР [6]. Замечено, что с увеличением содержания меди от 0.3 до 1.5% (уровень обмена 23–114%) интегральная интенсивность спектра растет пропорционально увеличению содержания меди, однако

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

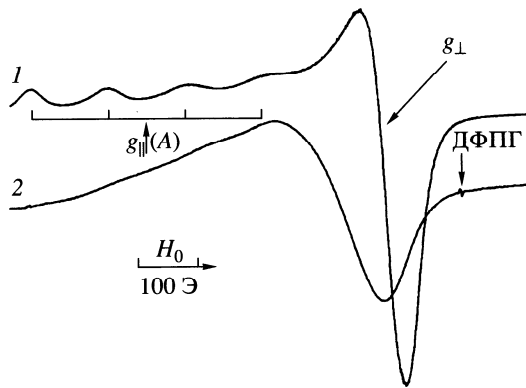


Рис. 1. Спектры ЭПР Cu-ZSM-5-цеолита с уровнем обмена 96%, прокаленного при 500°C, полученные при 77 К (1) и при 300 К (2).

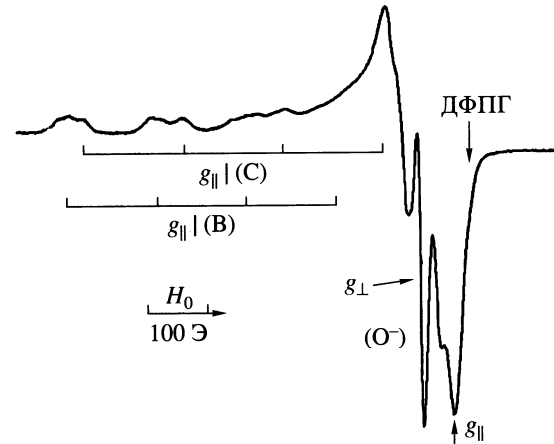


Рис. 2. Типичный спектр ЭПР при 77 К образцов Cu-ZSM-5-цеолита после термовакуумной обработки при 400°C, 3 ч.

общая интенсивность наблюдаемых спектров не превышает 10–30% от содержания меди в образце. Следует отметить, что спектр ЭПР ассоциатов, дающих независимый от температуры измерений синглетный спектр, свойственный, например, ассоциатам меди в образцах Cu-Y [6], для Cu-ZSM-5 наблюдается редко. Вероятно, все изолированные ионы Cu^{2+} , дающие аксиальные спектры, стабилизированы на внешней поверхности цеолита [5–7].

Отметим, что спектр ЭПР для образцов Cu-ZSM-5, полученных из аммиакатов меди и высушенных при 110°C, представляет собой аксиальный спектр с параметрами $g_{\parallel} = 2.27$ и $A_{\parallel} = 165$ Гс, типичный для спектров ЭПР моно- или диаммиакатов меди [6]. Константу ДСТС от ядер ^{14}N разрешить не удалось. Прокаливание данных образцов в атмосфере воздуха при 500°C сопровождается появлением спектра ЭПР, аналогичного спектру ЭПР образцов Cu-ZSM-5, полученных из ацетата меди. Таким образом, независимо от способа получения исходных образцов, прокаливание их при 500°C в атмосфере воздуха приводит к стабилизации ионов Cu^{2+} в близких состояниях – тетрагонально-искаженного октаэдра (тип А) с $g_{\parallel} = 2.38\text{--}2.39$ и $A_{\parallel} = 130$ Гс, $g_{\perp} = 2.07\text{--}2.08$.

Термовакуумная обработка при 150 и 400°C всех исследованных образцов Cu-ZSM-5 с уровнем обмена в интервале 30–184% оказывает существенное влияние на их спектры ЭПР. Во-первых, интегральная интенсивность спектров ЭПР падает на порядок, что связано с отмеченной ранее [8] способностью ионов Cu^{2+} в Cu-ZSM-5 к восстановлению до ионов Cu^+ , которые являются диамагнитными. Последующий прогрев в кислороде при 400°C (1 ч) данного образца приводит к

увеличению интенсивности спектра ЭПР аксиальных ионов с параметрами, аналогичными исходному непрокаленному образцу.

Во-вторых, после термовакуумной обработки наблюдаются существенные изменения как аксиальных спектров ЭПР остающихся ионов Cu^{2+} , так и формы спектра ЭПР вокруг g_{\perp} (рис. 2). Что касается низкополевой части спектра ионов Cu^{2+} , то изменения спектра при термовакуумной обработке связаны с проявлением суперпозиции нескольких типов ионов Cu^{2+} с параметрами, отличными от параметров ЭПР исходных гидратированных образцов, и отсутствием зависимости формы спектров от температуры измерений. Удалось выделить два типа спектров ЭПР ионов Cu^{2+} с параметрами, приведенными в табл. 1. Изменение параметров спектров ионов типа В (табл. 1), по сравнению с параметрами спектров ионов типа А соответствует стабилизации ионов Cu^{2+} в кристаллических полях с более заметной тетрагональной составляющей по сравнению с ионами типа А. Можно также выделить спектр ЭПР типа С, отнесенный авторами [5] к центру

Таблица 1. Значения параметров спектров ЭПР при 77 К образцов Cu-ZSM-5-цеолита

Тип иона	Параметры спектров ЭПР		
	g_{\parallel} , Гс	A_{\parallel} , Гс	g_{\perp}
A	2.39	130	2.08
B	2.33	140	~2.07
C	2.27	165	~2.06
O ⁻	2.02	–	2.05

CuOH^+ с большой ковалентностью связи медь-лиганд, подобной известным хелатным комплексам меди. Такое заключение представляется сомнительным, так как анион OH^- не может обеспечить такую большую ковалентность связи в комплексе CuOH^+ .

Изменения в высокополевой части спектра при термовакуумной обработке более заметны. Они показаны на рис. 2, из которого можно заключить, что термовакуумная обработка сопровождается появлением нового спектра ЭПР на фоне компоненты g_{\perp} спектра ионов меди. В менее четком виде этот спектр отмечен также в [4, 5]. Анализ большого числа полученных нами сложных спектров позволяет прийти к заключению, что новый спектр ЭПР имеет аксиальную анизотропию g -фактора с необычными параметрами $g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.02$.

При анализе природы обнаруженного нового спектра ЭПР обсудим возможность отнесения этого сигнала к ионам меди Cu^{2+} , стабилизированным в Cu-ZSM-5-цеолите. Подобный аксиальный спектр можно было бы отнести к ионам Cu^{2+} , стабилизированным в октаэдрических кристаллических полях с тетрагональным сжатием, что приводит к основному состоянию d_z^2 и значению g_{\parallel} , близкому к g_e [9]. Однако отсутствие СТС от изотопов меди, а также заметное отличие величины g_{\parallel} от g_e делает маловероятным предположение о таких ионах меди как причине появления необычного спектра. Кроме того, для ионов Cu^{2+} с d_z^2 -основным состоянием величина g_{\perp} должна быть существенно выше (2.15–2.2) [9]. Еще более сомнительным является отнесение обнаруженного аксиального спектра к ионам Cu^{2+} с $d_{x^2-y^2}$ -основным состоянием. Требуемая в этом случае [10] большая ковалентность связи меди с лигандами, которая могла бы привести к наблюдаемому соотношению g -факторов ($g_{\parallel} < g_{\perp}$), невозможна для кислородных лигандов.

По нашему мнению, единственно разумным объяснением природы обнаруженного необычного спектра является предположение об отнесении этого спектра к дырочным центрам типа O^- , стабилизированным на ионах Cu^+ . Спектры ЭПР центров O^- (электронная конфигурация p^3) изучены во многих системах [11], они имеют параметры: $g_{\parallel} \approx g_e$, $g_{\perp} > g_e$, при этом величина g_{\perp} определяется в заметной степени зарядом ($+Z$) катиона-стабилизатора и изменяется от 2.07 ($Z = +1$) до 2.02 ($Z = +5 \dots +6$).

Для ион-радикала O^- возможны две формы его стабилизации на катионе: π - и σ -формы [12]. Для π -формы неспаренный электрон находится на p_x или p_y -орбиталях, направленных перпенди-

кулярно к связи $\text{Me}-\text{O}$ (ось z). При этом вырождение p_x, p_y орбиталей приводит к тому, что в спектрах ЭПР проявляются релаксационные эффекты – зависимость ширины линий ΔH от температуры измерений. Кроме того, из-за малого расщепления δ должна наблюдаться ромбическая анизотропия g -фактора для π -формы O^- ($g_1 \neq g_2 \neq g_3$).

Так как для обнаруженного нами спектра ширина линии не зависит от температуры измерений в области 77 – 300 К, и спектр имеет аксиальную анизотропию g -фактора, то в нашем случае O^- , вероятно, стабилизируется в σ -форме, когда неспаренный электрон локализован на p_z -орбитали. Очевидно, что такая стабилизация соответствует слабому эффекту кристаллического поля вокруг ПМЦ O^- , созданного катионом, и даже отрицательному суммарному заряду вокруг O^- , что приводит к локализации неспаренного электрона на p_z -орбитали. В какой-то мере это согласуется с малой степенью окисления ионов меди (+1), так как в этом случае эффективный заряд вокруг O^- может определяться, кроме меди, окружающими отрицательными анионами кислорода каркаса цеолита или молекулами воды.

Возвращаясь к спектру O^- для Cu-ZSM-5-цеолитов, необходимо объяснить две особенности обнаруженного спектра ЭПР. Во-первых, заметное отклонение величины g_{\parallel} от g_e связано с вкладом константы спин-орбитального взаимодействия ионов меди λ^{Cu} при переносе неспаренного электрона с O^- на ион Cu^+ при образовании ковалентной связи O^- с Cu^+ . В таком случае медь ведет себя как лиганд по отношению к парамагнитному O^- , и вклад λ^{Cu} в значение g_{\parallel} будет значительным особенно для O^- в σ -форме. Аналогичное влияние спин-орбитальной связи атомов лиганда на величину g_{\parallel} ион-радикала O^- было давно отмечено [11] на примере параметров ЭПР O^- , стабилизированных на катионах молибдена и вольфрама с большими константами спин-орбитальной связи. Таким образом, наиболее обоснованным объяснением сдвига g_{\parallel} для обнаруженного спектра ЭПР O^- является учет заметной ковалентности связи O^- с Cu^+ и спин-орбитальной связи меди в комплексе $[\text{Cu}^+\text{O}^-]$.

Во-вторых, по аналогии с комплексом парамагнитного NO с ионами Cu^+ в Cu-ZSM-5-цеолитах [7] можно было бы ожидать появления дополнительной СТС от изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu с ядерным спином $I = 3/2$ при взаимодействии неспаренного электрона анион-радикала O^- с ядерными магнитными моментами изотопов меди. Отсутствие СТС от ядер меди является однозначным свидетельством того, что изучаемая система является магнитоцентрированной, аналогично много-

численным магнитоконцентрированным системам (соли, комплексные соединения), в которых СТС от атомов меди не наблюдается вследствие известного обменного сужения спектров [13]. В таком случае при обменном взаимодействии анион-радикалов O^- (σ -форма) между собой через диамагнитные ионы Cu^+ в виде цепочек $\dots O^- \dots Cu^+ \dots O^- \dots Cu^+ \dots O^- \dots Cu^+ \dots$ ДСТС наблюдаться не будет.

Весьма вероятно, что ионы меди Cu^{2+} в исходном состоянии (без термовакuumной обработки) находятся в каналах цеолита в виде цепочек $\dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots$ со стабилизацией молекулами воды в экваториальной плоскости (χ) вокруг ионов меди. В таком случае спектр ЭПР, вероятно, не будет наблюдаться вследствие сильного обменного взаимодействия в цепочках $O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots$. Термовакuumная обработка сопровождается “внутренним” восстановлением ионов меди в цепочках с образованием в каналах цепочек $\dots O^- \dots Cu^+ \dots O^- \dots Cu^+ \dots O^- \dots Cu^+ \dots$, где парамагнитными являются анионы O^- со слабым обменным взаимодействием через диамагнитную медь. Отметим, что еще давно при термовакuumной обработке образцов Cu-Y-цеолитов были обнаружены спектры ЭПР меди с d_{z^2} -основным состоянием [14] и высказано предположение, что восстановление ионов меди с $d_{x^2-y^2}$ -основным состоянием может происходить через ионы меди с d_{z^2} -основным состоянием.

Возникновение состояний типа $[Cu^+O^-]$ в оксидных соединениях меди с формальной степенью окисления Cu^{2+} обусловлено высоким значением второго потенциала ионизации меди ($I_2 = 20.3$ эВ). В структурах с низкими координационными числами меди и кислорода у последнего недостаточно электронно-акцепторной способности для образования состояний типа $[Cu^{2+}O^{2-}]$. Это подтверждается квантовохимическим расчетом (программа ADF с использованием функционала LDA). Расчет показывает, что основным состоянием молекулы CuO оказывается ${}^2\Pi$, которое по электронной структуре соответствует $[Cu^+O^-]$, тогда как состояние ${}^2\Sigma$, соответствующее $[Cu^{2+}O^{2-}]$, лежит на ~ 1.1 эВ выше. Аналогично в молекуле $Cu(OH)_2$, геометрия которой, согласно

расчету, $\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ O-Cu-O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$, основное состояние имеет электронную структуру, соответствующую Cu^+ , и лежит на ~ 1.5 эВ ниже, чем состояние, соответствующее Cu^{2+} . Однако в случае взаимодействия молекулы $Cu(OH)_2$ с двумя молекулами воды на расстоянии $Cu-OH_2 \sim 2.05$ Å основным явля-

ется состояние, соответствующее Cu^{2+} . Расчет показывает, что и состояние Cu^+ способно связывать молекулы воды, но на заметно большем расстоянии (~ 2.5 Å). Два адсорбционных состояния воды разделяет энергетический барьер ~ 5 ккал/моль.

Таким образом, для Cu-ZSM-5-цеолита кроме стабилизации изолированных ионов Cu^{2+} (аксиальные спектры ЭПР) на внешней поверхности цеолитов обнаружена стабилизация меди внутри каналов цеолита в виде цепочек $\dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots O^{2-} \dots Cu^{2+} \dots$. Образование таких цепочек связано с гидролизом меди при синтезе Cu-ZSM-5-цеолитов со стабилизацией полиядерных структур $[Cu^{2+}O^{2-}]_n$ в каналах цеолита. В связи с полученными результатами о стабилизации комплексов $[Cu^+O^-]_n$ в ZSM-5-цеолите возникает вопрос о пересмотре интерпретации спектров ЭПР типа С, предлагаемой в [5]. Разумно предположить, что отнесение переходов вблизи g_z к g_{\perp} комплекса $CuOH^+$ является некорректным – эти переходы с большой вероятностью относятся к спектрам ЭПР ион-радикала O^- .

Возможность стабилизации катионов меди в каналах ZSM-5-цеолита в неожиданном состоянии $[Cu^+O^-]_n$ представляет большой интерес для выяснения природы стабилизации катионов Fe^{3+} в ZSM-5-цеолите. Вероятно, невозможно образование устойчивых димеров $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ в каналах, что представляет немалый интерес для понимания активных центров Fe-ZSM-5-цеолитов – катализаторов окисления бензола в фенол [15].

Авторы признательны В.В. Кузнецову за помощь в проведении эксперимента и Г.Л. Елизаровой за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iwamoto M., Yahiro H., Mizuno N. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9360–9366.
2. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Tsykoza L.T. et al. // Topics in Catalysis. 2001. V. 16/17. P. 307–310.
3. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Цыкоза Л.Т. и др. // Кинетика и катализ. 2001. № 6. С. 928–934.
4. Matyshak V.A., Ilichev A.N., Ukharsky A.A., Korchak V.N. // J. Catal. 1997. V. 71. P. 245–254.
5. Кучеров А.В., Слинкин А.А., Кондратьев Д.А. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 409–415.
6. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г. и др. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 113.
7. Park S.K., Kurshev V., Luan Z. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 38. P. 255–266.

8. *Li Y., Slager T.L., Armor J.N.* // *J. Catal.* 1994. V. 150. P. 388–399.
9. *Griffith J.S.* The theory of transition-metal ions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1961.
10. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф.* // *ЖСХ.* 1975. Т. 16. № 6. С. 1082–1096.
11. *Che M., Tench A.J.* // *Adv. Catal.* 1982. V. 31. P. 77–134.
12. *Счастнев П.В.* Препр. № 3. В сб.: Адсорбированный кислород в катализе. I Всесоюз. семинар. Новосибирск, 1972.
13. *Anderson P.W., Weiss P.R.* // *Rev. Modern Phys.* 1953. V. 25. P. 269.
14. *Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф., Ионе К.Г.* // *ДАН.* 1973. Т. 212. № 1. С. 142–145.
15. *Панов Г.И., Харитонов А.С.* // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44. № 1. С. 7–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ОКСИДНЫХ СТРУКТУР МЕДИ В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА ZSM-5 МЕТОДОМ ЭСДО

© 2003 г. В. Ф. Ануфриенко, С. А. Яшник, Н. Н. Булгаков,
Т. В. Ларина, Н. Т. Васенин, З. Р. Исмагилов

Представлено академиком В.В. Болдыревым 30.01.2003 г.

Поступило 30.01.2003 г.

Ранее [1] нами обнаружена стабилизация части ионов меди в образцах медьзамещенного цеолита Cu-ZSM-5 после термовакuumной обработки в виде линейных структур $-O-Cu^+-O-Cu^+-$ в каналах цеолита, дающих специфические спектры ЭПР. Однако осталось неясным, в каком состоянии находится большая часть меди после такой обработки.

В настоящей работе при исследовании электронных спектров диффузного отражения (далее – спектры ЭСДО) обнаружены полосы поглощения (ПП) линейных оксидных структур типа $-O-Cu^{2+}-O-Cu^{2+}-O-$ в Cu-ZSM-5-катализаторах после термовакuumной (ТВ) обработки. Эти ПП обусловлены полосой переноса заряда (ППЗ) лиганд–металл в таких структурах.

Синтез Cu-ZSM-5-катализаторов проводили ионным обменом между цеолитом H-ZSM-5 (ат. Si/Al = 34) и водным (pH ~ 6) или аммиачным (pH ~ 10) раствором ацетата меди при комнатной температуре, аналогично [2], а также водным раствором нитрата меди (pH ~ 4) при температуре 25 и 80°C аналогично [3]. Образцы после проведения ионного обмена фильтровали и промывали водой.

В ряде случаев использовали неотмытые после проведения ионного обмена образцы. Кроме того, для сравнения были приготовлены образцы Cu-ZSM-5 пропиткой H-ZSM-5 (по влагоемкости) водным раствором ацетата меди, а также осаждением $Cu(OH)_2$ на H-ZSM-5.

Все исследованные образцы сушили при 110°C и прокачивали при 500°C. Содержание меди в образцах составляло 0.3–2.5 мас. %.

Для исследования методом ЭСДО образцы Cu-ZSM-5 помещали в кювету (~2 см³) и вакуумиро-

вали при температурах 25, 150, 300 и 400°C в течение 1 ч. В отдельных экспериментах образцы вакуумировали в течение более длительного времени (до 20 ч). Спектры ЭСДО снимали на спектрофотометре UV-2501PC “Shimadzu” в диапазоне 11000–54000 см⁻¹.

Как показано в [1], спектры ЭПР исходных образцов Cu-ZSM-5 при 77 К характеризуются аксиальной анизотропией g-фактора с разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) изолированных ионов Cu^{2+} . Анализ параметров спектров ($g_{\parallel} = 2.39$, $g_{\perp} = 2.08$, $A = 130$ Гс) показывает, что эти спектры обусловлены ионами Cu^{2+} , стабилизированными в октаэдрических кристаллических полях, созданных оксидными лигандами. Эти результаты хорошо согласуются с многочисленными известными данными для спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в гидратированных цеолитах разных типов [4]. Найдено [1], что термовакuumная обработка образцов Cu-ZSM-5 сопровождается падением интенсивности спектра ЭПР на порядок. После ТВ-обработки спектры ЭПР при 77 К состоят из суперпозиции двух анизотропных спектров ионов Cu^{2+} с параметрами ($g_{\parallel} = 2.33$, $A_{\parallel} = 142$ Гс, $g_{\perp} = 2.28$, $A_{\perp} = 170$ Гс), на фоне которых выделяется спектр ЭПР, отнесенный нами к спектру ион-радикалов O^- ($g_{\parallel} = 2.02$, $g_{\perp} = 2.05$) цепочечных структур $-O-Cu^+-O-Cu^+-$ в каналах цеолита [1]. Параметры спектров ЭПР ионов меди Cu^{2+} , остающихся после ТВ-обработки, соответствуют октаэдрической координации меди с тетрагональным искажением, при этом степень тетрагонального искажения для некоторых ионов ($g_{\parallel} = 2.28$, $A_{\parallel} = 170$ Гс) достигает заметной величины, что требует отдельного анализа природы лигандов, дающих большую ковалентность связи меди.

В спектрах ЭСДО исходных образцов Cu-ZSM-5-катализаторов, вне зависимости от способа приготовления (ионный обмен с использованием различных растворов меди, пропитка цеолита по влагоемкости раствором меди или осаждение гидроксида меди на цеолит), четко проявляется по-

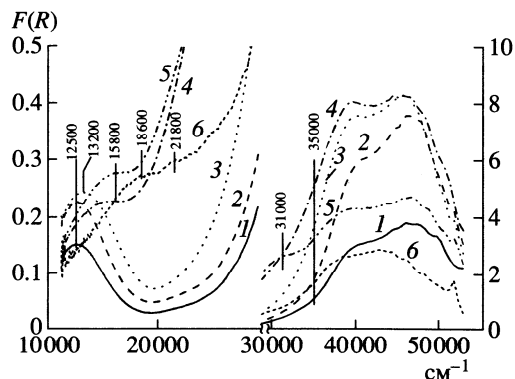


Рис. 1. Спектры ЭСДО 2.4%Cu-ZSM-5-катализатора, полученного ионным обменом в аммиачном растворе ацетата меди, в зависимости от температуры термовакуумной обработки: 1 – исходный, 2 – 25, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 400, 6 – 400°C в течение 8 ч.

лоса 12500 см^{-1} , обусловленная $d-d$ -переходом ионов Cu^{2+} в октаэдрической координации (рис. 1 и 2, 1). Интенсивность данной полосы поглощения незначительно возрастает при увеличении содержания меди от 0.3 до 2.5 мас. %. Энергия $d-d$ -перехода (12500 см^{-1}) хорошо соответствует $T_{2g}-E_g$ -переходу в гексааквакомплексах $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [5]. Для некоторых образцов в исходном состоянии наблюдается смещение ПП 12500 см^{-1} до 13400 см^{-1} , что является типичным проявлением тетрагонального искажения октаэдра для ионов Cu^{2+} в оксидных структурах (рис. 3, 1). Кроме того, в спектрах ЭСДО проявляется край фундаментального поглощения матрицы цеолита в области $35000-37500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1 и 3, 1). Следует отметить, что в ряде случаев при больших содержаниях меди (>2 мас. %) в катализаторах, полученных из аммиачных растворов ацетата меди, наблюдается появление полос переноса заряда (ППЗ) лиганд-металл в области 27000 см^{-1} хорошо известных [6] для димерных оксидных кластерных структур меди, обнаруженных ранее для Cu-Y-цеолитов [4].

При варьировании температуры ТВ-обработки от 25 до 400°C спектры ЭСДО для всех образцов существенно изменяются. Для примера на рис. 1 представлены спектры ЭСДО для образца Cu-ZSM-5 с содержанием меди 2.4 мас. %, полученного ионным обменом при 25°C в аммиачном растворе ацетата меди, в зависимости от температуры вакуумирования. Во-первых, после ТВ-обработки при 150°C (рис. 1, 3) в низкочастотной области спектров проявляется небольшое смещение ПП 12500 см^{-1} до 13200 см^{-1} , что типично для тетрагонально-искаженных октаэдрических состояний изолированных ионов Cu^{2+} [4, 6]. Во-вторых, уже при температуре 150°C на край фунда-

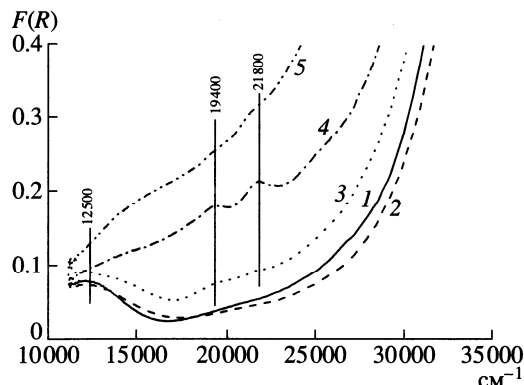


Рис. 2. Низкочастотная часть спектра ЭСДО катализатора 0.54%Cu-ZSM-5, полученного ионным обменом в водном растворе нитрата меди при 80°C , в зависимости от условий термовакуумной обработки: 1 – исходный, 2 – 25, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 400°C .

ментального поглощения цеолита в УФ-области ($35000-37500\text{ см}^{-1}$) налагаются дополнительные ПП в области $27000-32000\text{ см}^{-1}$. Появление ПП при $30500-31000\text{ см}^{-1}$ на фоне фундаментального края поглощения цеолита (ПП $35000-37500\text{ см}^{-1}$) четко наблюдается при 400°C ТВ-обработки (рис. 1, 5). Появление таких полос обусловлено известными [4] ППЗ лиганд-металл в плоскоквадратных оксидных кластерных структурах типа $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cu} \quad \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, вероятно, образующихся на внешней поверхности цеолита при ТВ-обработке. В некоторых случаях в УФ-области проявляются специфические ППЗ димерных оксидных кластеров (ПП $27000-29000\text{ см}^{-1}$), близкие ранее обнаруженным кластерам меди в оксидных структу-

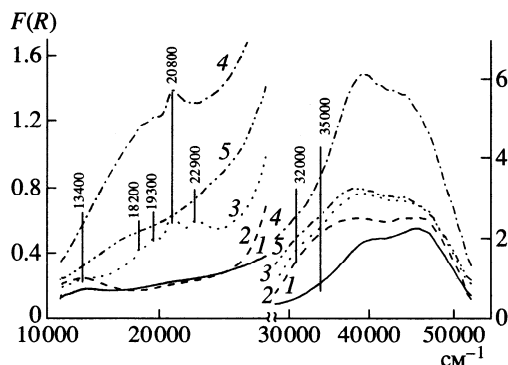


Рис. 3. Спектры ЭСДО катализатора 1.54%Cu-ZSM-5, полученного ионным обменом в водном растворе нитрата меди при 80°C без отмывки, в зависимости от условий термовакуумной обработки: 1 – исходный, 2 – 25, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 400°C .

рах [7]. В-третьих, для всех образцов после ТВ-обработки при 300 и 400°C заметно появление межвалентных переходов $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^{1+}$ в области 15000–17000 см^{-1} (рис. 1, 4 и 5), которые обнаружены ранее для оксидных структур меди [7] и Cu-Y-цеолитов [4, 7]. Следует отметить, что ПП в этой области для Cu-ZSM-5-катализаторов с малым содержанием меди (~0.5 мас. %) появляется только после длительной ТВ-обработки (~8 ч) при 400°C, поглощение в области 30500–31000 см^{-1} для этих образцов не наблюдается даже после 20 ч вакуумирования при 400°C.

Неожиданным является появление в спектрах ЭСДО образцов, подвергнутых ТВ обработке при 150 и 300°C, нескольких четких ПП большой интенсивности 18200, 19400, 20800, 21800 и 22900 см^{-1} . Например, после ТВ-обработки при 150°C Cu-ZSM-5 катализатора с содержанием 0.54 мас. % Cu (рис. 2, 3), синтезированного ионным обменом в водном растворе нитрата меди при 80°C с последующей отмывкой, в спектрах ЭСДО, кроме уширения в области 11000–14000 см^{-1} , наблюдаются, слабовыраженные полосы поглощения 19400 и 21800 см^{-1} без заметных изменений в области края фундаментального поглощения цеолита (рис. 2, 3). Проявление ПП 19400 и 21800 см^{-1} усиливается при повышении температуры ТВ-обработки до 300°C, но они становятся мало заметными после ТВ-обработки при 400°C (рис. 2, 4 и 5).

Наиболее ярко ПП в области 18000–22900 см^{-1} проявляются при ТВ-обработке образцов, полученных ионным обменом из водного раствора нитрата меди при 80°C без отмывки (рис. 3) или методом пропитки по влажности раствором ацетата меди. При этом ТВ-обработка образцов уже при 150°C приводит не только к увеличению интенсивности полосы 19400 см^{-1} , наблюдаемой в предыдущем образце, но и к формированию трех новых ПП при 18200, 20800 и 22900 см^{-1} (рис. 3, 3). После ТВ-обработки при 300°C разрешенность всех полос, кроме ПП 20800 см^{-1} , (рис. 3, 4) уменьшается на фоне сплошного интенсивного поглощения в области 16000–22900 см^{-1} . После ТВ-обработки при 400°C наблюдается исчезновение всех максимумов и появление сплошного поглощения в области 15000–17000 см^{-1} , вероятно, за счет межвалентных переходов $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^{1+}$, а также появление поглощения в области 32000 см^{-1} (рис. 3, 5), обусловленного ППЗ плоскоквадратных оксидных кластеров меди, близких к мелкодисперсной фазе CuO [4, 7]. Как следует из условий синтеза исходных образцов, источником указанных кластеров является неотмытый раствор нитрата меди.

Следует заметить, что в спектрах ЭСДО образцов Cu-ZSM-5 с содержанием 1–2.5 мас. % Cu, синтезированных ионным обменом при 25°C в

аммиачных растворах ацетата меди, также наблюдается слабое поглощение в области 18600 и 21800 см^{-1} (рис. 1, б), но только после длительной ТВ-обработки (8–20 ч) при 400°C.

По-видимому, появление ПП в области 18000–22900 см^{-1} в спектрах ЭСДО после ТВ-обработки обусловлено соединениями-предшественниками, которые образуются в результате частичного гидролиза исходной соли меди, ассоциации катионов и образования в растворе полиядерных катионов [8, 9] на стадии ионного обмена, или в результате частичного гидролиза комплексов меди (например, тетрааммиакатов до гидроксоаминокомплексов [10]) внутри цеолита на стадии отмывки.

Для понимания природы появления ПП в области 18000–22900 см^{-1} в электронных спектрах Cu-ZSM-5 необходимо отметить, что при ТВ-обработке как воздушно-сухого, так и прокаленного при 500°C образца Cu-ZSM-5, полученного осаждением гидроксида меди на поверхность цеолита, при температурах вплоть до 500°C проявляются только межвалентные переходы в кластерах $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^{1+}$ (15500–16000 см^{-1}) и ППЗ плоскоквадратных оксидных кластеров меди (32000 см^{-1}). Отсутствие ПП в области 18000–22900 см^{-1} может быть объяснено образованием в условиях осаждения больших полиядерных структур гидроксокомплексов $\text{Cu}_n(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$, которые в силу своих размеров не могут диффундировать в каналы цеолита. Закономерно также, что при мягком восстановлении гидроксокомплексов меди в условиях термовакuumной обработки образуется мелкодисперсная фаза CuO , (ПП 32000 см^{-1} [4]), и некоторое количество изолированных ионов Cu^{2+} , дающих ПП 13000 см^{-1} .

При анализе природы ПП 18200, 19400, 20800, 22900 см^{-1} следует принять во внимание два обстоятельства. Во-первых, анализ экспериментального материала по $d-d$ -переходам для комплексов меди [6] показывает, что эти полосы трудно отнести к $d-d$ -переходам даже для комплексов меди с более сильными, чем кислород, ковалентными азот- и серосодержащими лигандами с координационным числом 4 и более. С другой стороны, смещение в низкочастотную область ППЗ оксидных плоскоквадратных кластеров, например, для димеров от 27000 см^{-1} [4] до 18000–22900 см^{-1} , маловероятно, так как такое смещение требует от оксидного кислорода несвойственной ему способности образовывать сильные ковалентные связи в оксидных структурах.

Появление необычных ПП можно понять как ППЗ лиганд-металл линейных оксидных структур меди в каналах ZSM-5-цеолита. В этом случае при анализе электронного состояния меди в линейных цепочках можно воспользоваться выво-

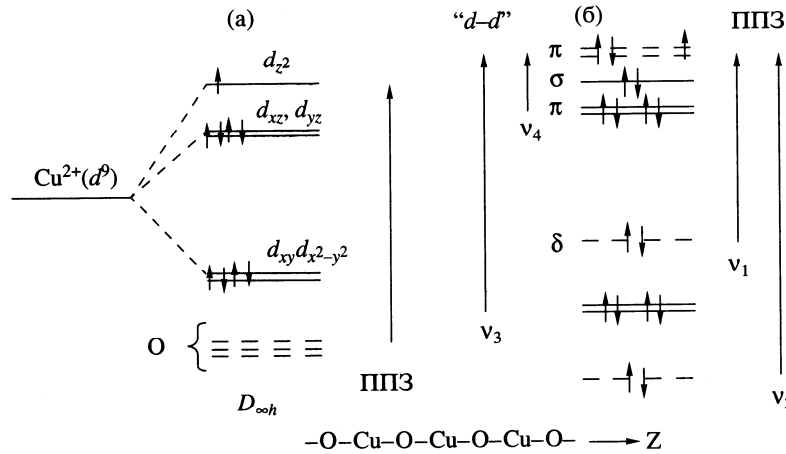


Рис. 4. Схема образования связи d -орбиталей ионов меди (Cu^{2+}) с кислородом в линейных цепочках $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ и соответствующих $d-d$ -переходов и ППЗ. а – традиционная схема уровней для линейной молекулы, б – расчетная схема уровней (энергетические уровни кислорода показаны пунктирными линиями).

дами, вытекающими из анализа электронной структуры линейных молекул CuCl_2 и FeCl_2 [6, 11]. Как показано [11], $d-d$ -переходы для паров таких молекул наблюдаются в низкочастотной области ($\nu_1 = 5000$, $\nu_2 = 9000 \text{ см}^{-1}$ для Cu^{2+} и $\nu_1 = 4600$, $\nu_2 = 7140 \text{ см}^{-1}$ для иона Fe^{2+} с учетом обращения термов ${}^2\Sigma_g^+$ и ${}^2\Delta_g$). Однако в этой работе обнаружены ППЗ лиганд–металл для CuCl_2 в виде широкой полосы в области 19000 см^{-1} , а для FeCl_2

несколько ППЗ в области $17000\text{--}34000 \text{ см}^{-1}$ как результат не заполненности d -оболочки для ионов Fe^{2+} . Таким образом, единственная возможность понять природу обнаруженных ПП в области $18000\text{--}22900 \text{ см}^{-1}$ является предположение о стабилизации меди в виде линейных цепочек в каналах цеолита ZSM-5 и наблюдение ППЗ кислород–металл в области $18000\text{--}22900 \text{ см}^{-1}$. Ниже представлено квантово-химическое подтверждение этой модели.

Таблица 1. Характеристики основных и возбужденных состояний молекулы $\text{Cu}(\text{OH})_2$, рассчитанные по неограниченному методу Хартри–Фока

Симметрия	Энергия возбуждения	Заряд на Cu (по Малликену), q_{Cu}	Спиновая плотность на Cu, ρ_α	Тип перехода
Н–О–Cu–O–Н				
${}^2\Pi_g$	0	0.75	0.36	–
${}^2\Sigma_u$	14 100	0.99	0.90	$d-d$
${}^2\Pi_u$	17 500	0.54	–0.01	Перенос заряда
${}^2\Delta_g$	27 400	0.99	1.02	$d-d$
Н–O–Cu–O–Н				
2B_g	0	0.73	0.34	–
2A_g	6 700	0.86	0.65	$d-d$
2A_u	16 300	0.54	–0.01	Перенос заряда
2B_u	19 800	0.53	–0.04	Перенос заряда

Проведенные в [1] расчеты показывают, что вместо традиционной схемы уровней (рис. 4а), свойственной линейной (или квазилинейной) структуре $\text{H}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{H}$, более точна схема, показанная на рис. 4б, в которой $3d$ -уровни Cu^{2+} попадают в верхнюю часть уровней кислорода, причем частично заполненным оказывается уровень с преимущественной локализацией электрона на кислороде.

Методом ADF [12] с использованием функционала LDA в варианте неограниченного Хартри–Фока рассчитаны энергии низкоэнергетических электронных переходов в молекуле $\text{Cu}(\text{OH})_2$, важных для понимания природы $d-d$ -переходов и ППЗ таких структур. Рассмотрены гипотетическая линейная структура $\text{H}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{H}$ ($r_{\text{CuO}} = 1.70 \text{ \AA}$, $r_{\text{OH}} = 0.97 \text{ \AA}$) и получающаяся после оптимизации геометрии структура $\text{H}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{H}$ (симметрия C_{2h}). В обоих случаях расчет показал, что в области $16000\text{--}20000 \text{ см}^{-1}$ существуют состояния, которые можно отнести к состояниям типа переноса заряда. Энергии этих состояний существенно меньше типичных для состояний переноса заряда в оксидных медных структурах с высокими коор-

динационными числами ($\geq 25000 \text{ см}^{-1}$). В табл. 1 приведены некоторые характеристики основных и возбужденных состояний.

Расчет показывает, что энергии $d-d$ -переходов попадают в область энергий переходов переноса заряда, а для перехода $d_{\pi}-d_{\delta}$ даже превышают их. Последнее понятно, так как в линейной структуре d_{δ} -состояния оказываются практически чисто атомными и не испытывают дестабилизирующего воздействия со стороны лигандов. В связи с этим величина энергии не может быть критерием при отнесении его к $d-d$ -переходам или к переходам переноса заряда. Пригодным для такого отнесения оказались полученные из расчета изменения в распределении заряда и спиновой плотности (см. табл. 1). Так, при $d-d$ -переходе происходит заметное увеличение положительного заряда и спиновой плотности (по Малликену) на меди, тогда как при переносе заряда происходит обратное изменение, причем спиновая плотность уменьшается практически до нуля (почти чистое "Cu⁺-состояние", самовосстановление [13]). Аналогичный расчет для цепочки Н-О-Сu-О-Сu-О-Сu-О-Н (линейная или C_{2h} структура) показал, что картина энергетических уровней подобна полученной для Cu(OH)₂.

Расчеты показывают (см. табл. 1), что для медьоксидных систем в основном или низколежащих возбужденных состояниях медь может находиться в трех различающихся по распределению электронной плотности состояниях: Cu²⁺ ($q_{\text{Cu}} \sim 0.9-1.0$, $\rho_{\alpha} = 0.6-1.0$), Cu⁺ ($q_{\text{Cu}} \sim 0.5$, $\rho_{\alpha} \sim 0$) и промежуточное состояние ($q_{\text{Cu}} \sim 0.75$, $\rho_{\alpha} \sim 0.35$). Первое является состоянием, типичным для высококоординированных ионов Cu²⁺, а в низкокоординированных (линейных) системах возникает в результате переходов типа $d-d$. Второе состояние характерно для состояний меди Cu(I) (это подтверждает специально проведенный расчет молекулы CuOH) и возникает в описанных выше линейных системах в результате возбуждения типа переноса заряда. Третье, наиболее интересное состояние, является основным в линейных системах и по распределению заряда оказывается промежуточным между первыми двумя.

Таким образом, в результате изучения электронного состояния меди в Cu-ZSM-5-катализаторах, кроме стабилизации меди в виде изолированных ионов (ПП 12500–14000 см⁻¹) и кластерированных оксидных структур (ППЗ – 27000–

32000 см⁻¹), обнаружено необычное состояние ионов меди, стабилизированных в виде одномерных цепочек в каналах цеолита (ПП 18000–22900 см⁻¹). Цепочечные структуры легко восстанавливаются (для них возможно даже самовосстановление [13]), что, вероятно, определяет их роль в селективном восстановлении оксидов азота наряду с центрами Cu²⁺...Cu⁺ (ПП 15000–17000 см⁻¹). Соотношение между состояниями меди в Cu-ZSM-5-катализаторах определяется как методом синтеза – ионный обмен, осаждение, пропитка по влагоемкости, включая условия синтеза (рН, концентрация раствора соли меди и температура), так и условиями последующей термовакуумной обработки (температура и длительность).

Авторы признательны Л.Т. Цикоза, В.В. Кузнецову, В.В. Воселю, Г.Л. Елизаровой за обсуждение и помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануфриенко В.Ф., Булгаков Н.Н., Васенин Н.Т. и др. // ДАН. 2002. Т. 386. № 6. С. 770–774.
2. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Цикоза Л.Т. и др. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 928–934.
3. Ciambelli P., Corbo P., Gambino M. et al. Proc. II Eur. Congr. on Catalysis. EUROPACAT-II. 3–8 September 1995. Mecc Maastricht, 1995. P. 270.
4. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г. и др. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 113.
5. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 2. 456 с.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 1/2. 493 с.
7. Шинкаренко В.Г. Изучение состояния меди и никеля в окиси магния и цеолитах типа Y методом спектроскопии диффузного отражения: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1978.
8. Ионе К.Г., Бобров Н.Н., Боресков К.Г., Вострикова Л.А. // ДАН. 1973. Т. 210. № 2. С. 388–396.
9. Moretti G., Dossi C., Fusi A. et al. // Appl. Catal. B. Environ. 1999. V. 20. P. 67–73.
10. Максимов Н.Г., Ионе К.Г., Ануфриенко В.Ф. и др. // ДАН. 1974. Т. 217. № 1. С. 135–138.
11. DeKock C.W., Gruen D.M. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4387–4398.
12. Baerunds E.J., Ellis D.E., Ros P. // Chem. Phys. 1973. V. 2. P. 41.
13. Khomskii D.I. // Lithuanian J. Phys. 1997. V. 37. P. 65.

Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Aromatization. Study of the Mo Precursor Species in Impregnation Solution of Ammonium Heptamolybdate

E. V. MATUS, L. T. TSYKOZA, Z. R. ISMAGILOV and V. V. KUZNETSOV

*G. K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Pr. Akademika Lavrentyeva 5, Novosibirsk 630090 (Russia)*

E-mail:zri@catalysis.nsk.su

Abstract

A change in the ratio between monomeric and polymeric molybdenum species regarding the concentration and pH of the impregnation solutions will probably make a significant effect on the nature and number of active sites of Mo/ZSM-5 catalysts. To provide the control of molybdenum species in solutions, we have studied the dependence of structure of molybdenum species in the initial impregnation solutions of ammonium heptamolybdate on the concentration and pH of these solutions (from electron absorption spectra). When the concentration of solutions is low or pH increases, there are no polymeric molybdenum species. Besides, there is a region where monomeric and polymeric species exist at a time. At higher concentrations or when pH decreases, monomeric species transform almost completely into polymeric species.

INTRODUCTION

Mo/ZSM-5 catalysts are the most promising for dehydro-aromatization of methane to benzene. It was reported that a methane conversion of 4–8 % could be achieved at benzene selectivity of 70–90 % [1–4]. The recent attention has been paid to the suppression of carbonaceous deposit formed during the methane aromatization over Mo/ZSM-5 catalysts [5].

Mo/ZSM-5 catalysts are traditionally prepared by impregnating a zeolite with an ammonium heptamolybdate solution $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ [1–5]. The introduction of other metals by impregnation (Ru) or ion exchange (Cu) into zeolites permits a significant improvement of the catalytic performance [6, 7]. However, the difference of conditions of impregnation (concentration and pH of solutions, temperature and duration of impregnation) and following thermal treatment stages (temperature, duration and medium composition) as well as a Si/Al ratio and a form of the initial zeolite hinder a comparison of the reference data and a choice of the optimal preparation method and composition of Mo/ZSM-5 catalysts.

The information on the Mo species and its localization in the zeolite structure is quite contradictory. Thus, many kinds of active site in the catalyst and the reaction mechanism have been proposed. In most publications, emphasis is given to the role of molybdenum carbide, formed in the catalyst during the induction period. It is indicated that Mo_2C are the active sites responsible for the methane activation to produce ethane or ethylene [5, 8, 9]. The role of states Mo^{4+} and Mo^{5+} , observed in the zeolite along with molybdenum carbide, is still unclear [8]. Localization of the reaction active sites is the other controversial subject.

In recent publications emphasis has been placed on the role of carbonaceous deposits formed during the methane dehydro-aromatization. It is commonly accepted that carbonaceous deposits on the catalyst surface is the main reason of their deactivation [5, 10]. However, carbonaceous deposits play a positive role at the initial stage of reaction, because coke modification of the Mo_2C surface decreases its reactivity in the side reaction of methane decomposition to hydrogen and carbon [8, 11]. Some researchers suggest that coke formation

on the Broensted acid sites of zeolites can also result in the catalyst deactivation [10, 11].

Therefore, Mo/ZSM-5 catalysts may be of interest for studying the possibility to increase their stability to coke formation during the reaction. To solve the problem, one should provide a systematic study of Mo/ZSM-5 properties regarding the conditions of their synthesis. In addition, it is of prime importance to have a clear idea of the species of molybdenum even in the initial ammonium heptamolybdate solutions. This is determined by the ability of molybdenum to form both monomeric and polymeric species in solutions [12, 13]. It is possible that a change in the ratio between these species regarding the concentration and pH of impregnation solutions can significantly affect the nature and number of active sites in future catalysts.

The aim of this work was to gain information concerning the species of molybdenum in ammonium heptamolybdate solutions.

METHODS

Solutions of molybdenum ($2 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-1} M) were prepared from ammonium heptamolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. To vary pH values of solutions, we added either hydrochloric acid or ammonia solutions. Hydrochloric acid has no absorption bands in the region of heptamolybdate absorbance in comparison with other acids *e. g.* nitric or sulfuric acids. An EV-74 universal ionomer was used to measure pH of ammonium heptamolybdate solutions.

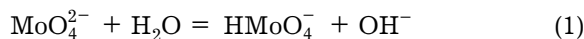
Electron spectra of ammonium heptamolybdate solutions were recorded with a UV-VIS spectrophotometer (Specord M40) at a wavelength of 200–500 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

As the molybdenum concentration increases from $2 \cdot 10^{-6}$ to $(2-5) \cdot 10^{-4}$ M, pH of solutions decreases from ~ 6.2 to ~ 4.4 . When the concentration increases from $(2-5) \cdot 10^{-4}$ to 10^{-1} M, pH increases from ~ 4.4 to ~ 5.5 .

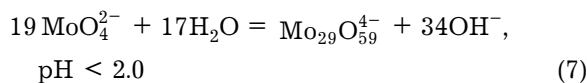
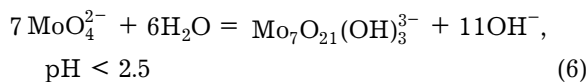
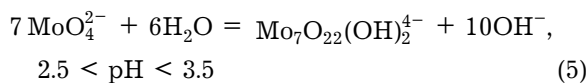
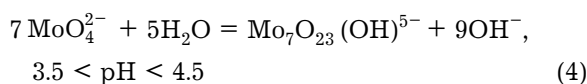
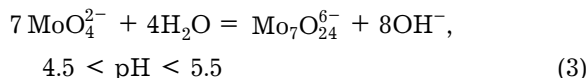
According to reference data [12, 13], molybdenum forms monomeric species in very dilute solutions of ammonium heptamolybdate

(the concentration of molybdenum is lower than 10^{-4} M) irrespective of pH values. The equilibrium between different molybdenum species is described by below equations:



In this case, HMoO_4^- and H_2MoO_4 species predominate in the solution at $\text{pH} < 4$ [12]. In our solutions (the molybdenum concentration is lower than $(2-5) \cdot 10^{-4}$ M and $\text{pH} > 4.4$), molybdate ion MoO_4^{2-} is the predominant species. The value of pH is likely determined by equation: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$. A decrease in the concentration of ammonium heptamolybdate in the above region shifts the equilibrium to the left, that is pH of the solution increases.

For more concentrated ammonium heptamolybdate solutions (the concentration of molybdenum is higher than 10^{-4} M), the equilibrium between different molybdenum species is described by below equations [12]:



Consequently, when the molybdenum concentration in studied solutions is higher than $(2-5) \cdot 10^{-4}$ M and $\text{pH} > 4.4$, the equilibrium between molybdenum species co-existing in the solution can be described by equations (3) and (4). The fact that pH increases with increasing molybdenum concentration can be attributed to an increase in the degree of molybdenum polymerization.

It was interesting to use electron spectroscopy for studying the solutions of ammonium heptamolybdate in order to provide fast con-

trol of molybdenum species in solutions in future.

On varying the molybdenum concentration from $2 \cdot 10^{-6}$ to $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, the electron absorption spectra of ammonium heptamolybdate solutions contain a broad absorption band, which probably results from a superposition of two bands with closely situated maximums. Thus, in the short-wave spectrum part, one can distinguish a maximum of the first absorption band which corresponds to a wave length of ~ 208 nm. The maximum of the second band is less pronounced (227 nm). According to [14, 15], both bands are attributable to absorption of a molybdate ion. When the concentration rises within the above range, the degree of absorption increases and the band shifts to the long-wave spectrum part. Note that the maximum at ~ 208 nm does not practically shift.

When the molybdenum concentration exceeds $2.5 \cdot 10^{-4}$ M, the spectrum does not contain pronounced absorption bands. In addition, the absorption edge also shifts to more long waves if the concentration of molybdenum increases. According to [16], this shift may suggest an increase in the degree of molybdenum polymerization.

Figure 1 presents typical electron absorption spectra of ammonium heptamolybdate solutions with different concentrations.

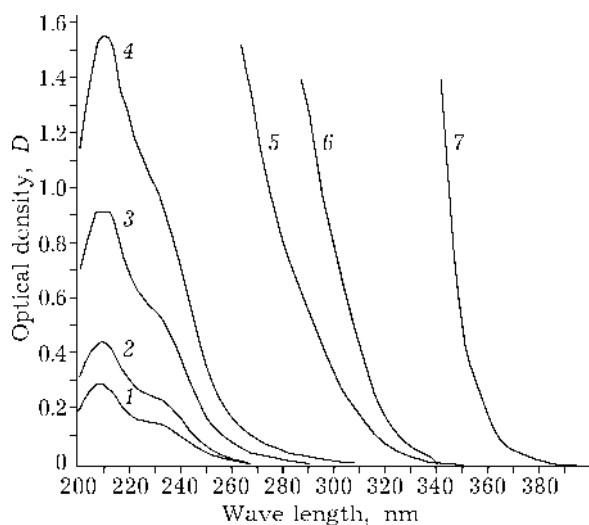


Fig. 1. Electron absorption spectra vs. concentration (C) of ammonium heptamolybdate solutions. C, M: $2.5 \cdot 10^{-5}$ (1), $5 \cdot 10^{-5}$ (2), $1 \cdot 10^{-4}$ (3), $2 \cdot 10^{-4}$ (4), $1 \cdot 10^{-3}$ (5), $2 \cdot 10^{-3}$ (6), 0.1 (7).

Using the Buger – Lambert – Beer law ($\epsilon = D/(c l)$, where D is optical density, c – molar molybdenum concentration, and l – length of absorbing layer) to calculate the molar extinction coefficient for solutions with different concentrations at a fixed value of wave length, we have shown that the law is obeyed for two concentration ranges: $2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ and $2 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} M. Each concentration range is characterized by similar light-absorbing molybdenum species: monomeric molybdate ions for $2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ M and polymeric molybdenum species for $2 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-1} M. When the molybdenum concentration ranges from $5 \cdot 10^{-5}$ to $2 \cdot 10^{-3}$ M, the Buger–Lambert–Beer law is not confirmed, which indicates that the molybdenum species are not homogeneous and they amount is different.

Alkalizing of strongly diluted solutions of ammonium heptamolybdate (the molybdenum concentration is $2 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{pH}_{\text{initial}} 5.5$) to $\text{pH} \sim 10$ does not result in changes in electron spectra, which indicates that the species of molybdenum in the solution remains unchanged. Taking into account eqs. (1) and (2), describing the equilibrium in such diluted molybdenum solutions, one can suggest that molybdenum presents as a molybdate ion in the above solution. The fact that the Buger–Lambert–Beer law is applicable for the solutions with lower concentrations, $2 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ M at $\text{pH}_{\text{initial}} > 5.5$ permits a suggestion that molybdenum exists in such solutions as a molybdate ion only.

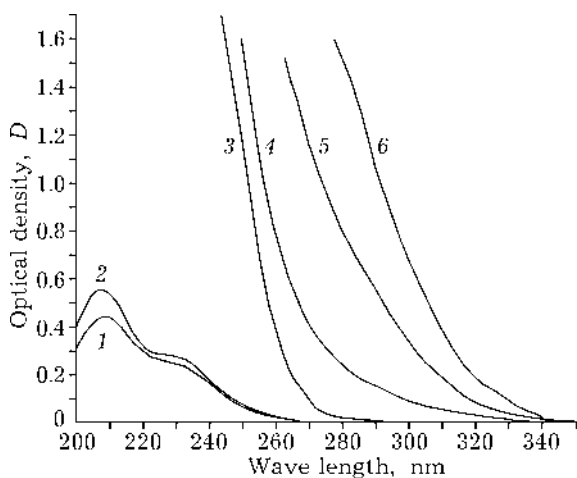


Fig. 2. Electron absorption spectra vs. pH of ammonium heptamolybdate solutions. C, M: $5 \cdot 10^{-5}$ (1, 2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3–6); pH: 5.3 (initial) (1), 6.9–8.3 (2), 6.5–8.0 (3), 4.9 (4), 4.5 (initial) (5), 3.0 (6).

For $5 \cdot 10^{-5}$ M molybdenum solutions ($\text{pH}_{\text{initial}} 5.3$), an increase of pH to 6.9 provides a small increase in the absorption degree (Fig. 2). As pH increases to 8.3, electron spectra not change. This increase in pH causes a leftward shift of the equilibrium, described by eq. (1), resulting in a molybdate ion concentration increase.

When the concentration of molybdenum is $>2 \cdot 10^{-4}$ M, alkalizing of ammonium heptamolybdate solutions involves a shift of the initial absorption edge to the short-wave spectrum part. According to reference data [16], changes in the spectra indicate a transition of polymeric molybdenum species into a monomeric species as a molybdate ion. In every case pH reaches some limiting value above which the electron spectra remain unchanged. For instance, for concentration $1 \cdot 10^{-3}$ M the limiting value of pH is 6.5 (see Fig. 2). This fact suggests that molybdenum has completely transformed into a monomeric species.

By contrast, acidifying of ammonium heptamolybdate solutions with a molybdenum concentration ranging from $2 \cdot 10^{-4}$ to 10^{-1} M results in a shift of the initial absorption edge to a long-wave spectrum part. In this case, changes in the spectrum show an increase in the polymerization degree according to eqs. (3)–(7).

Figure 2 shows electron spectra of ammonium heptamolybdate solutions (the molybdenum concentration is $1 \cdot 10^{-3}$ M and $\text{pH}_{\text{initial}} 4.5$) to illustrate their dependence on pH variations.

Thus, electron spectra of absorption of ammonium heptamolybdate solutions permit one to follow changes in the molybdenum species when the concentration and pH of solutions are varied.

Calculations of the molar extinction coefficient of ammonium heptamolybdate solutions of different concentrations at the fixed value of pH and the specified wave length (Fig. 3, a) show that the coefficient does not practically change within a broad range of molybdenum concentration, $2 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-1} M, at $\text{pH} > 7$, which indicates that molybdenum presents in the same species in the considered solutions. Since molybdenum exists as a molybdate ion (MoO_4^{2-}) in a $2 \cdot 10^{-5}$ M solution, this monomeric species characteristic of strongly dilute solutions of ammonium heptamolybdate maintains at higher molybdenum concentrations at $\text{pH} > 7$.

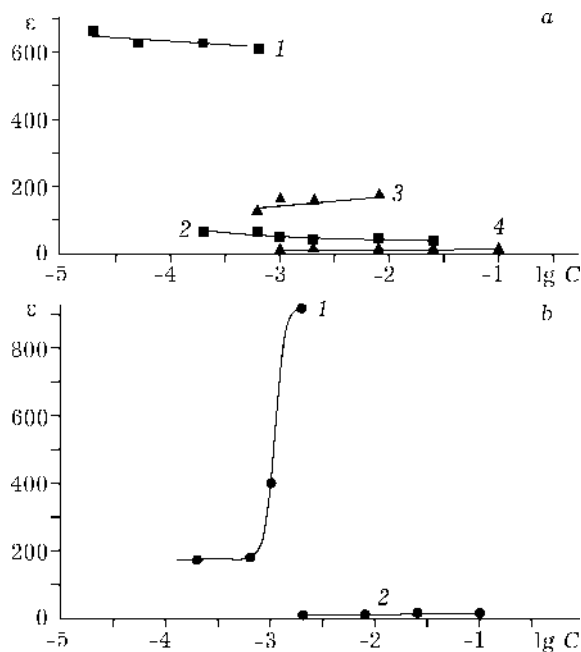


Fig. 3. Dependence of molar extinction coefficient (ϵ) on concentration of molybdenum (C) when pH and wave length (λ) are fixed: a - $\lambda = 256$ (1), 274 (2), 322 (3) and 357 nm (4); pH 7.0 (1, 2) and 2.5 (3, 4); b - $\lambda = 278$ (1) and 345 nm (2); pH 4.7.

When the value of pH is fixed at 2–4, the dependence of the molar extinction coefficient on the molybdenum concentration in the above solutions ($6 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-1} M) changes also insignificantly (see Fig. 3, a). As previously noted, acidifying of molybdenum solutions at the above concentration range results in the increase in the degree of molybdenum polymerization and in predomination of the polymeric molybdenum species in the solutions. In addition, the fact that the molar extinction coefficient for the above solutions is constant may indicate that the ratio of different polymeric molybdenum species is equal or they are similar.

As follows from Fig. 3, b, the molar extinction coefficient is not constant when molybdenum concentration is varied and pH is fixed at 4–6.

Thus, the present data indicate that polymerization does not occur upon low molybdenum concentration or increasing pH of solutions. But there is another region where polymeric and monomeric molybdenum species exist at a time. Monomeric species almost completely transform into polymeric species at higher concentrations of molybdenum and as pH of solutions decreases. We suggest that the species

of molybdenum in the solution can affect the state of the active component in Mo/ZSM-5 catalysts prepared from solutions of ammonium heptamolybdate as in the case of Mo/Al₂O₃ catalysts [17].

Acknowledgment

This work is supported by INTAS 99-1044.

REFERENCES

- 1 L. Wang, J. Huang, L. Tao *et al.*, *Catal. Lett.*, 21 (1993) 35.
- 2 B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 175 (1998) 338.
- 3 L. Chen, J. Lin, H. C. Zeng, K. L. Tan., *Catal. Com.*, 2 (2001) 201.
- 4 Y. Xu, S. Liu, L. Wang *et al.*, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 135.
- 5 S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Kinet. Catal.*, 41 (1) (2000) 132.
- 6 S. Li, C. Zhang, Q. Kan *et al.*, *Appl. Catal. A: General.*, 187 (1999) 199.
- 7 Y. Shu, Y. Xu, S. Wong *et al.*, *J. Catal.*, 170 (1997) 11.
- 8 D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *Ibid.*, 169 (1997) 347.
- 9 F. Solymosi, A. Cserenyi, A. Szoke *et al.*, *Ibid.*, 165 (1997) 150.
- 10 L. Chen, L. Lin, Z. Xu *et al.*, *Ibid.*, 157 (1995) 190.
- 11 H. Jiang, L. Wang, W. Cui and Y. Xu, *Catal. Lett.*, 57 (1999) 95.
- 12 C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, 1976, pp. 253-257.
- 13 K. B. Yatsimirskii, I. I. Alekseeva, *Zhurn. neorgan. khimii*, 4 (1959) 818.
- 14 C. K. Jorgensen, *Adv.Chem.Phys.*, 5 (1963) 33.
- 15 K. B. Yatsimirskii, I. I. Alekseeva., *Zhurn. neorgan. khimii*, 8 (1963) 2513.
- 16 A. K. Babko, A. T. Pilipenko, *Photometric Analysis*, Khimiya, Moscow, 1968, pp. 258-264 (in Russian).
- 17 L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.*, 77 (1982) 232.



Linear nanoscale clusters of CuO in Cu-ZSM-5 catalysts

Z.R. Ismagilov*, S.A. Yashnik, V.F. Anufrienko, T.V. Larina,
N.T. Vasenin, N.N. Bulgakov, S.V. Vosel, L.T. Tsykoza

Borskov Institute of Catalysis, SB RAS, Prosp. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia

Abstract

The electron states of copper have been studied by ESR and UV-Vis as a function of the method used for preparation of Cu-ZSM-5 (ion-exchange, wet impregnation, and deposition), synthesis conditions (pH of copper solution, copper precursor, temperature, etc.) and copper loading.

For calcined Cu-ZSM-5 samples treated under vacuum at 400 °C, axial ESR spectra of O⁻ ion radicals ($g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.02$), which are presumably assigned to linear $-\text{O}^{-}-\text{Cu}^{+}-\text{O}^{-}-\text{Cu}^{+}-\text{O}^{-}$ -chains in zeolite channels, are observed. The same samples treated under vacuum at 150–400 °C, exhibit UV-Vis absorption bands at the unexpected region of 18,000–23,000 cm^{-1} . They are assigned to the ligand–metal charge transfer bands in $-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ -like chains in the zeolite channels. Along with these states, isolated octahedral Cu²⁺ ions with different extents of tetragonal distortion (absorption band (a.b.) 12,500–14,000 cm^{-1}) and clustered copper oxide species (charge transfer band (CTB) 27,000–32,000 cm^{-1}) are also observed.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cu-ZSM-5; Copper-exchanged zeolite; NO SCR by hydrocarbon; Copper electron state

1. Introduction

Reduction of NO_x is of importance and interest in air pollution control especially in the exhaust gas purification of stationary and mobile sources (e.g. automobile engines, coal-fired power plants and other industrial processes). From this viewpoint, it is clear why copper-exchanged zeolites, especially Cu-ZSM-5, became the subject of intense study since the discovery of their high catalytic performance in direct NO decomposition by Iwamoto et al. in 1986 [1]. Soon after that, Iwamoto and Hamada [2] and Held et al. [3] disclosed that Cu-ZSM-5 catalysts were highly active

to selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons, including propane. It is shown in a number of papers that the catalytic activity of Cu-ZSM-5 expressed as NO conversion increases with the level of Cu-exchange to reach a maximum at the Cu/Al ratio close to 100% [4,5]. At the further increase in Cu/Al ratio (as high as 450% [4,6]) the NO conversion keeps constant.

The interest in Cu-ZSM-5 catalysts, which are highly active to different NO removal processes, gives an impetus to studies of the electron states of copper in the catalyst (oxidation state and coordination) and their influence on the catalytic properties. At present many efforts of a number of scientific groups have been directed to elucidation of the main reasons of the peculiarity on the Cu-ZSM-5 in comparison with other copper containing systems or ZSM-5 exchanged with

* Corresponding author. Tel.: +7-3832-341219;
fax: +7-3832-397352.
E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

other transition metal ions. Cu-exchanged ZSM-5 catalysts have been extensively studied by ESR, XPS, EXAFS, IR and fluorescence techniques [7–11]. However, coordination, location, and aggregation degree of copper in zeolite ZSM-5 is still not well understood.

The present work deals with ESR and UV-Vis studies of electron states of copper depending on the method used for preparation of Cu-ZSM-5 (ion-exchange, wet impregnation and deposition), synthesis conditions (pH of copper salt solution, copper salt precursor, temperature, etc.), and copper loading.

2. Experimental

Cu-ZSM-5 samples were prepared from the H-ZSM-5 zeolite by ion-exchange with an aqueous (pH ~ 6) and ammonia (pH ~ 10) solution of copper acetate (copper ammoniate) at room temperature [6] or with copper nitrate solution at 25, 60 and 80 °C by analogy with [12]. H-ZSM-5 zeolite with the atomic ratio Si/Al = 34 was used to prepare catalysts. The samples after ion-exchange were filtered off, washed with distilled water, dried at 110 °C, and calcined at 500 °C. For comparison the samples have been prepared by incipient wetness impregnation of H-ZSM-5 by aqueous solution of copper acetate with subsequent drying and calcination at 500 °C.

The copper content of the samples was determined by atomic absorption spectroscopy using an AAS-1 spectrophotometer. The exchange level in the zeolite was characterised by the calculated $2 \times 100\% \times \text{Cu}/\text{Al}$ (at.) value as in [13]. Cu-ZSM-5 samples containing 0.3–2.45 wt.% copper (with an exchange level of 30–184%) were studied.

For vacuum heat treatment, weighed portions of Cu-ZSM-5 samples were placed in a quartz dish (0.5 g) or in glass tubes (30–35 mg) and evacuated at 25, 150, 300 and 400 °C for a specified period of time (1 or 4 h). Sometimes the samples were evacuated for 20 h.

ESR spectra were recorded on a Bruker spectrometer ($\lambda = 3$ cm) at 77 and 300 K. DPPH was used as the reference for determining ESR parameters. UV-Vis DRS spectra were taken at room temperature on a “Shimadzu” UV-2501 PC spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance accessory (ISR-240 A). The spectra were recorded against a BaSO₄ reflectance standard in the range of 900–190 nm.

Computer processing of the spectra consisted of the following steps: (1) baseline subtraction; (2) conversion to wavenumber; and (3) calculation of the Kubelka–Munk function, $F(R)$.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows typical ESR spectra of Cu-exchanged ZSM-5 samples calcined in air at 500 °C. At 77 K, the spectra are axial anisotropic lines with resolved HFS in parallel orientation and parameters $g_{\parallel} = 2.38$, $g_{\perp} = 2.08$, $A_{\parallel} = 137$ G (Fig. 2, curve 1). Similar ESR spectra were observed also for Cu-ZSM-5 prepared by incipient wetness impregnation and by deposition methods. The ESR parameters correspond to stabilisation of the Cu²⁺ ions in an octahedral oxygen array with weak tetragonal distortion (octahedron prolongation) and $d_{x^2-y^2}$ ground state of the Cu²⁺ ions. The room-temperature ESR spectra are broadened anisotropic lines without pronounced resolution of g_{\perp} and g_{\parallel} , which is a manifestation of water mobility at 300 K resulting in averaging of ESR parameters [14,15]. Besides the fundamental absorption edge of the zeolite matrix (35,000–37,000 cm⁻¹), Cu-exchanged ZSM-5 catalysts were characterised by absorption band (a.b.) at 12,500 cm⁻¹ (Fig. 2, curve 1) in UV-Vis spectra that corresponds to a d–d transition energy between $T_{2g}-E_g$ in [Cu(H₂O)₆]²⁺ hexaaquo-complex. The 12,500 cm⁻¹ a.b. intensity slightly increases with copper loading growth from 0.3 to 2.4 wt.% (exchange level 23–184%). Meanwhile, the integral spectral intensity of the ESR signal of isolated Cu²⁺ ions increases in proportion to the copper loading when the amount of copper grows from 0.3 to 1.5 wt.% (exchange level 23–114%) and does not change much at higher loadings. However, the overall intensity of the spectra of isolated Cu²⁺ ions does not exceed 10–30% of the copper content in the sample. These data agree well with literature ESR and UV-Vis spectra of Cu²⁺ ions in hydrated zeolites [7–9,11,15,16], including ZSM-5. Note that the ESR spectrum of associates giving rise to a temperature-independent singlet signal inherent, for example, in copper associates in Cu–Y samples [15] or Cu–mordenite [7], is not typical for Cu-ZSM-5. It is likely that all discrete Cu²⁺ ions giving rise to axial spectra are stabilised at the outer surface of the zeolite [7,8,15].

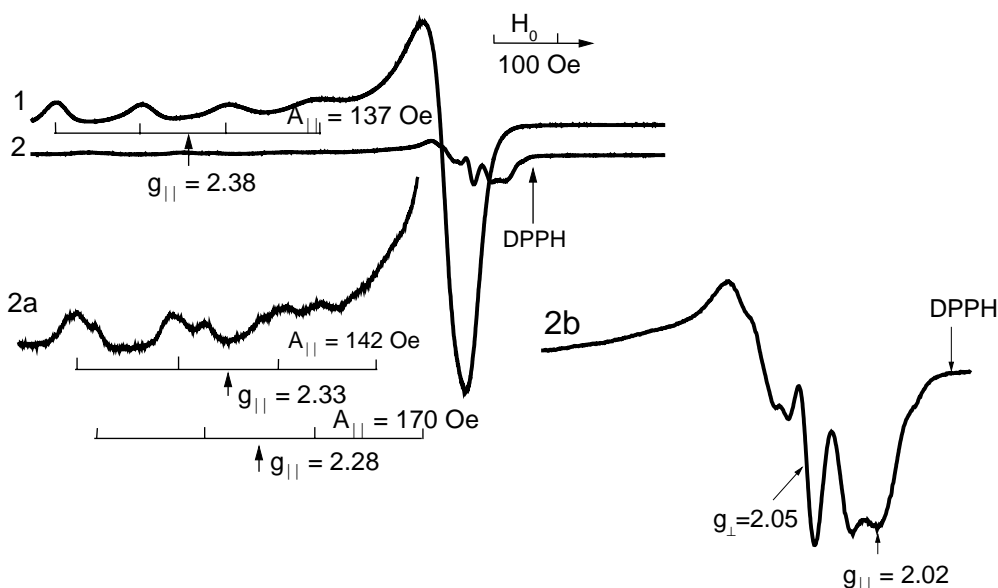


Fig. 1. Representative ESR spectra at 77 K of Cu-ZSM-5 samples initial (1) and after vacuum treatment at 400 °C/3 h (2). ESR spectrum of isolated Cu^{2+} ions is presented in curve 2a; ESR spectrum of anion O^- is presented in curve 2b.

Cu-ZSM-5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation or deposition are characterised by a.b. at 13,000–13,400 cm^{-1} . This band is assigned to octahedral Cu^{2+} ions with higher degree of tetragonal distortion and is typical for metal-oxide structures [14]. In a number of cases, for Cu-exchanged ZSM-5 prepared by ion-exchange with ammonia copper acetate solution and containing >2 wt.% of copper, we observed a ligand–metal charge transfer band (CTB) at 27,000 cm^{-1} that is usually typical for dimer copper oxide clusters [14] and is observed for Cu–Y [15].

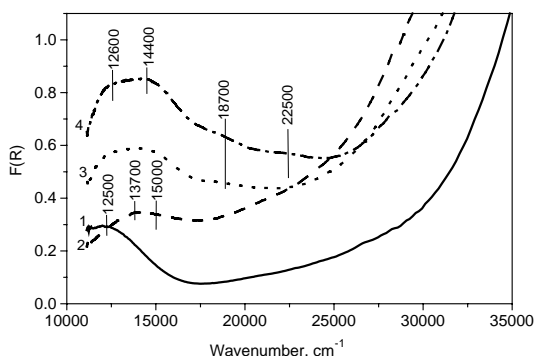


Fig. 2. UV-Vis spectra of Cu-exchanged ZSM-5, initial (1), after vacuum treatment at 400 °C for 1 h (2); 4 h (3); and 20 h (4).

The ESR spectra and UV-Vis of Cu-ZSM-5 samples treated under vacuum at 150–400 °C were found to be strongly dependent on preparation method used and its main conditions (pH of copper salt solution, copper salt precursor, temperature, etc.).

Analogous behaviour at vacuum treatment was observed for Cu-ZSM-5 samples prepared by ion-exchange with acetate or nitrate solution at room temperature. For these samples treated in vacuum at 400 °C, axial ESR spectra of O^- ion radicals with $g_{\perp} = 2.05$ and $g_{\parallel} = 2.02$ (Fig. 1, curve 2b), which are presumably assigned to linear $-\text{O}^- - \text{Cu}^+ - \text{O}^- - \text{Cu}^+ - \text{O}^-$ -chains in zeolite channels [17], are observed against the background of the ESR signal of isolated octahedral Cu^{2+} ions with different extents of tetragonal distortion (Fig. 1, curve 2a). UV-Vis spectra of these samples show a shift of a.b. 12,500 cm^{-1} to 13,700 or 14,500 cm^{-1} when the vacuum treatment temperature is increased from 25 to 400 °C (Fig. 2, curve 2). Parameters of the ESR (Fig. 1, curve 2a) and UV-Vis spectra (Fig. 2, curves 3 and 4) of Cu^{2+} ions remaining after vacuum treatment correspond to octahedral coordination with strong tetragonal distortion, which becomes very strong for some Cu^{2+} ions ($g_{\parallel} = 2.28$, $A_{\parallel} = 170 \text{ G}$ and $\Delta(T_{2g} - E_g) = 14,500 \text{ cm}^{-1}$). Note, that at high copper loading (about

1 wt.% or higher) and regardless of copper solution pH, a part of the copper in Cu-ZSM-5 vacuum treated at 400 °C was stabilised in square-plane clustered copper oxide species with CTB at 30,000–32,000 cm^{-1} . Besides, a new a.b. at 15,000–17,000 cm^{-1} was observed for these samples (with ≥ 1 wt.% Cu). The a.b. at 15,000–17,000 cm^{-1} can be assigned to $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cu}^+$ intervalence transition (IVT), similar to IVT (17,000 cm^{-1} [18]) observed in high-temperature oxide Cu–Zn–Al-catalysts [18]. When the time of vacuum treatment at 400 °C was prolonged to 4–20 h, new a.b. were observed at 18,700 and at 22,500 cm^{-1} (Fig. 2, curves 3 and 4) in addition to the broad a.b. of d–d transition (12,500–14,500 cm^{-1}). For samples with the same copper content prepared with ammonia (pH ~ 10) or aqueous (pH ~ 6) copper acetate solution, the intensities of the a.b. 18,700 and 22,500 cm^{-1} were higher for the former.

Using high temperature for synthesis of Cu-exchanged ZSM-5 is known to result in higher copper loading compared to room temperature [12]. For example, in our work the copper loading increases from 0.3 to 0.45 and 0.55 wt.% with temperature rise from 25 to 60 and 80 °C, respectively. These three samples have similar ESR and UV-Vis spectra ($g_{\parallel} = 2.38$, $A_{\parallel} = 137$ G, $g_{\perp} = 2.07$, a.b. 12,500 cm^{-1}). However, Cu-ZSM-5 samples prepared at high ion-exchange temperature are characterised by a.b. at 19,400 and 21,800 cm^{-1} after vacuum treatment at 150 °C (Fig. 3, curve 2). Its intensity increases after vacuum treatment at 300 °C and goes down after 400 °C treatment. These a.b. are not present in the UV-Vis spectra of samples prepared at room temperature of ion-exchange. Note that the ligand–metal CTB at 30,000–31,000 cm^{-1} is absent in the UV-Vis spectra of all samples prepared using nitrate solution.

Absorption bands in the range of 18,000–23,000 cm^{-1} are more intense for samples prepared by ion-exchange with copper nitrate at 80 °C without washing after ion-exchange. In this case, for samples with 0.65 wt.% Cu a.b. were observed at 16,600; 20,900 and 22,900 cm^{-1} after vacuum treatment at 150 °C, and at 20,900 cm^{-1} after vacuum treatment at 300 °C (Fig. 3, curve 3). When vacuum treatment temperature was increased to 400 °C, continuous absorption at 15,000–17,000 cm^{-1} and weak absorption at 30,000 cm^{-1} were observed in the UV-Vis spectra. Similar changes were observed by UV-Vis

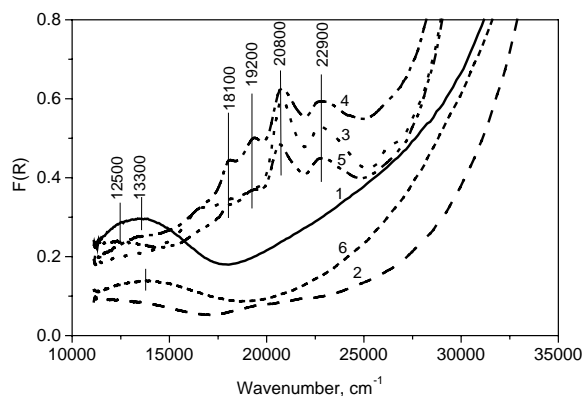


Fig. 3. UV-Vis spectra of Cu-exchanged ZSM-5 vacuum treated at 150 °C for 1h depending on the catalyst preparation method (a) ion-exchange with copper acetate solution (copper content—1.0 wt.%); (2) ion-exchange with copper nitrate solution at 80 °C (copper content—0.54 wt.%); (3) ion-exchange with copper nitrate solution at 80 °C without washing (copper content—0.65 wt.%); (4) ion-exchange with copper nitrate solution at 80 °C without washing (copper content—1.54 wt.%); (5) wetness impregnation with copper acetate solution (copper content—1.0 wt.%); and (6) deposition of copper hydroxide on H-ZSM-5 (copper content—1.0 wt.%).

(Fig. 3, curve 4) when a more concentrated copper nitrate solution was used for synthesis, except for higher intensity of absorption at 32,000 cm^{-1} attributed to a ligand–metal CTB in square-plane clustered copper oxide species similar to highly dispersed CuO.

The Cu-ZSM-5 samples prepared by incipient wetness impregnation or by deposition of copper hydroxide on zeolite surface are of importance for understanding of the nature of adsorption bands at 19,400–21,800 cm^{-1} . Note that for impregnated samples we observed a change in the UV-Vis spectra (Fig. 3, curve 5) similar to those observed for the above-mentioned samples prepared by ion-exchange at 80 °C using copper nitrate solution without washing. UV-Vis spectra of samples prepared by deposition of copper hydroxide on zeolite surface and vacuum treated at 400 °C were characterised by IVT $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cu}^+$ (a.b. 15,500–16,000 cm^{-1}) and ligand–metal CTB in clustered copper oxide species (32,000 cm^{-1}). The a.b. in the range of 18,000–23,000 cm^{-1} was not observed at this vacuum treatment temperature (Fig. 3, curve 6). This can be explained by the formation of large polynuclear oxo/hydroxocomplexes $\text{Cu}_n(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})$ on a zeolite

surface and a minor amount of copper structures stabilised in zeolite channels during the sample preparation, which transform during vacuum heat treatment into very small CuO particles and isolated Cu^{2+} ions, respectively. Note that this sample has the most distinct axial ESR spectrum of O^- ion radicals among studied samples.

The a.b. observed by UV-Vis in the ranges of $12,000\text{--}13,400\text{ cm}^{-1}$ and $30,000\text{--}32,000\text{ cm}^{-1}$ are well known to be due to d–d transition of isolated Cu^{2+} ions ($\Delta(T_{2g}\text{--}E_g)$) and a ligand–metal CTB in square-plane clustered copper oxide species, respectively, [14]. Meanwhile, our ascription of the a.b. $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ to ligand–metal CTB in a linear copper cluster with low coordination number of 2 (e.g., $\text{--O}^{2-}\text{--Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}\text{--Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}$ -like chains in the zeolite channels) [19] requires a special explanation. In the first place, our analysis of various UV-Vis spectra of copper complexes with coordination number ≥ 4 [14] has shown that a d–d transition energy in copper oxide complexes with oxygen-bearing ligands cannot even reach $15,000\text{ cm}^{-1}$. On the other hand, a shift of ligand–metal CTB in clustered copper oxide species from $27,000\text{ cm}^{-1}$ (observed for copper oxide dimer [14]) to $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ is unlikely since this shift calls for high covalence of the bond with an oxygen-bearing ligand that is unusual for oxide structures.

ADF quantum chemical calculations [17,19] argue for the probable occurrence of charge transfer bands at $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ for copper with coordination number equal to 2, such as linear $\text{Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}\text{--Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}$ -chains, and, in principle, for the possibility of intrachain (physical) reduction $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^+\text{O}^-$. The probable nature of the ligand–metal CTB at $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ correlates with similar features of the UV-Vis spectra of linear molecule CuCl_2 [20] having the d–d transition at 5000 and 9000 cm^{-1} and ligand–metal CTB at $19,000\text{ cm}^{-1}$.

The formation of the chains is caused by copper salt hydrolysis during synthesis of Cu-ZSM-5 followed by stabilisation of polynuclear $[\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}]$ species in the zeolite channels. The copper salt hydrolysis favours a high temperature of ion-exchange or high pH value of copper salt solution (in our case, ammonia copper acetate solution). In these cases, copper is introduced in the zeolite as an oxo/hydroxo bi- or polynuclear copper complex. Besides, when ammonia copper

acetate solution is used for ion-exchange, the copper hydrolysis can take place during the sample washing with the formation of various oxo/hydroxo copper complexes. It is generally accepted that oxo/hydroxo copper complexes situated in zeolite channels and on the surface are decomposed to CuO particles at calcination. However, it is highly unlikely that these oxo/hydroxo bi- or polynuclear copper complexes are precursors of new hydrated linear copper–oxygen structures stabilised in zeolite channels by water molecules, which give the a.b. in the range $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ at vacuum treatment.

4. Conclusions

The studies of the copper electron states in Cu-ZSM-5 allowed us to discover for the first time a copper state with absorption bands at the unexpected region of $18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$ in the samples treated under vacuum at $150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Along with this state, isolated Cu^{2+} ions (a.b. $12,500\text{--}14,000\text{ cm}^{-1}$) and clustered copper oxide species (CTB $27,000\text{--}32,000\text{ cm}^{-1}$) are observed. The discovered absorption bands ($18,000\text{--}23,000\text{ cm}^{-1}$) are assigned to the ligand–metal CTB in $\text{--O}^{2-}\text{--Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}\text{--Cu}^{2+}\text{--O}^{2-}$ -like chains in the zeolite channels. The ratio of copper states in Cu-ZSM-catalysts depends both on the preparation procedure and conditions (pH, concentration of copper salt solution and temperature) and on conditions of the thermal post-treatment under vacuum (temperature and time).

The electronic structure of this linear structure was found, by quantum chemical calculations, to be unique. The approaching of oxygen p-orbitals to d-orbitals of Cu^{2+} ion lead to both an internal reduction ($\text{Cu}^{2+}\text{--Cu}^+$ transition without external action) and a state with an unexpected ligand–metal CTB energy. Probably, the chain structures are easy to reduce (they are even capable of self-reduction) and along with $\text{Cu}^{2+}\cdots\text{Cu}^+$ sites (a.b. $15,000\text{--}17,000\text{ cm}^{-1}$) may play an important role in selective reduction of nitrogen oxides.

References

- [1] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, J. Phys. Soc. Chem. Commun. (1986) 1272.

- [2] M. Iwamoto, H. Hamada, *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [3] W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, *SAE Tech. Pap. Ser.* 900496 (1990) 13.
- [4] K.C.C. Kharas, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 207.
- [5] R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, J.E. Davidson, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 165.
- [6] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, L.T. Tsykoza, S.A. Yashnik, V.A. Sazonov, V.V. Kuznetsov, M.V. Luzgin, A.V. Kalinkin, H. Veringa, *Kinet. Catal.* 42 (2001) 847.
- [7] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, Kh.M. Minachev, *Zeolite* 5 (1985) 320.
- [8] M.W. Anderson, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4174.
- [9] S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11533.
- [10] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucky, B. Wichterlova, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16327.
- [11] V.A. Matyshak, A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.N. Korchak, *J. Catal.* 71 (1997) 245.
- [12] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, G. Minelli, G. Moretti, P. Porta, in: J.W. Geus (Ed.), *Proceedings of the 2nd European Congress on Catalysis, EUROPACAT-II, Mecc Maastricht, The Netherlands, 3–8 September 1995*, p. 270.
- [13] M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9360.
- [14] A.B.P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, Elsevier, 1984.
- [15] N.G. Maksimov, V.F. Anufrienko, K.G. Ione, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 212 (1973) 142.
- [16] A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 129.
- [17] V.F. Anufrienko, N.N. Bulgakov, N.T. Vasenin, S.A. Yashnik, L.T. Tsikoza, S.V. Vosel, Z.R. Ismagilov, *Dokl. Akad. Nauk* 386 (2002) 770.
- [18] F.S. Hadzhieva, V.F. Anufrienko, T.M. Yurieva, V.N. Vorobiev, T.P. Minyukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 85.
- [19] V.F. Anufrienko, S.A. Yashnik, N.N. Bulgakov, T.V. Larina, N.T. Vasenin, Z.R. Ismagilov, *Dokl. Akad. Nauk* 392 (2003) 67.
- [20] C.W. De Kock, D.M. Gruen, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4387.

СТАБИЛИЗАЦИЯ Co^{2+} И Cu^{2+} ВНЕКАРКАСНЫМИ ИОНАМИ
АЛЮМИНИЯ В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА HZSM-5© 2004 г. О. П. Криворучко, В. Ф. Ануфриенко, Е. А. Паукштис, Т. В. Ларина,
Е. Б. Бургина, С. А. Яшник, З. Р. Исмагилов, академик В. Н. Пармон

Поступило 13.02.2004 г.

В последние годы большое внимание привлекают необычные каталитические свойства высококремнистых цеолитов, модифицированных двухзарядными катионами, в частности, ионами Co^{2+} [1–3]. При этом высокую активность и селективность катализаторов CoZSM-5 в реакциях восстановления NO_x и разложения N_2O до азота, аммоксидирования этана в ацетонитрил, окисления углеводородов обычно связывают с зарядом катионов Co^{n+} в каналах цеолитов и спецификой локализации этих катионов [1–3].

Распространена точка зрения, что ионы M^{2+} локализуются в каналах цеолита HZSM-5 на зарядо-обменных местах кислородного окружения “изолированных атомов Al” или “пар атомов Al”, находящихся в каркасе цеолита [2, 3]. Вместе с тем, вследствие неполноты взаимодействия исходных компонентов при синтезе или термообработке цеолитов, в каналах цеолитов HZSM-5 (особенно с соотношением $\text{Si}/\text{Al} \leq 20$) обычно содержатся катионы внекаркасного алюминия [4]. Возможность взаимодействия вводимых в каналы цеолитов HZSM-5 катионов M^{2+} с внекаркасным алюминием ранее даже не обсуждалась.

В настоящей работе сообщается о первом обнаружении методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) стабилизации катионов Co^{2+} в тетраэдрической кислородной координации ($\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$) в каналах цеолита HZSM-5 за счет взаимодействия их с внекаркасными ионами алюминия.

Для синтеза CoZSM-5 использовали цеолит HZSM-5 с атомным соотношением $\text{Si}/\text{Al} = 17$ и содержанием примесных катионов Fe^{3+} и Na^{1+} соответственно 0.08 и 0.05 мас. %. Перед введением ионов Co^{2+} цеолит прокачивали до постоянной массы при 300°C . Катионы кобальта вводили методом пропитки по влагоемкости исходного цео-

лита при комнатной температуре водным раствором CoCl_2 с концентрацией, зависящей от конечного содержания кобальта в катализаторе. Далее образцы обрабатывали водным раствором NH_3 с рН 9.0 в течение 16 ч, фильтровали, промывали дистиллированной водой при комнатной температуре и выдерживали на воздухе до сухого состояния. Каждый образец прокачивали на воздухе при 110 или 450°C в течение 6 ч при выбранной температуре. Синтезированные образцы далее обозначены как $\text{Co}(n)\text{ZSM-5/T}$, где n – содержание Co в мас. % и T – температура прокачивания образцов в $^\circ\text{C}$.

ЭСДО порошков $\text{Co}(n)\text{ZSM-5/T}$ регистрировали относительно BaSO_4 в диапазоне $11000\text{--}54000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре UV-2501 PC (“Shimadzu”) с приставкой диффузного отражения ISR-240A. Спектры CuAl_2O_4 регистрировали в диапазоне $4000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ на приборе “Interspec”-2010. ЭСДО представлены в координатах: по оси ординат – функция Кубелки–Мунка, по оси абсцисс – волновое число. Спектры регистрировали после каждой стадии прокачивания образцов.

Для регистрации ИК-спектров образцы $\text{Co}(n)\text{ZSM-5/450}$ прессовали в таблетки размером $1 \times 2.5\text{ см}^2$, общей массой 40–50 мг и определяли их “толщину” – ρ в $\text{г}/\text{см}^2$. Таблетки помещали в ИК-кювету и прокачивали в вакууме 1 ч при температуре 450°C . ИК-спектры исходного вакуумированного образца и после напуска CO регистрировали при температуре жидкого азота на спектрометре FTIR-8300 (“Shimadzu”) в области $400\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и накоплением 50 сканов. Полученные спектры в шкале поглощения нормировали на оптическую толщину таблеток. Концентрацию различных центров определяли из интегральных интенсивностей наблюдаемых полос с использованием литературных коэффициентов интегрального поглощения по методике [4].

Известно [5], что для ионов Co^{2+} (d^7 -ион) спектры $d\text{--}d$ -переходов позволяют различить координации $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$ и $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$. Для ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$ в оксидных структурах в исследуемую нами область попадает только

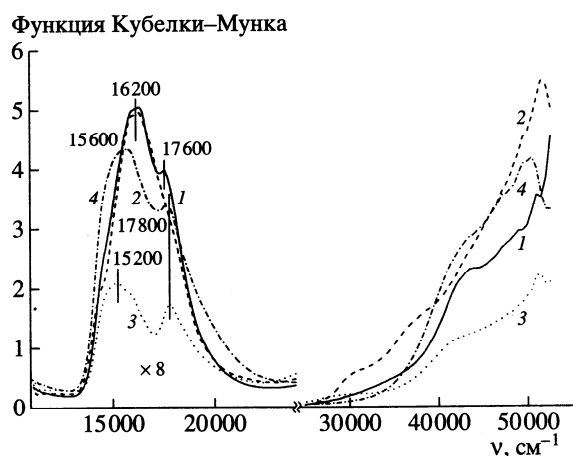


Рис. 1. ЭСДО образцов: 1 – $\text{Co}(2)\text{ZSM-5}/110$; 2 – $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}/110$; 3 – $\text{Co}(2)\text{ZSM-5}/450$; 4 – $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}/450$.

переход ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ в области 19000 см^{-1} , а для ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ – переход ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ в виде мультиплетта в области 15000 см^{-1} . Отметим, что интенсивность полос поглощения (ПП) ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ на два порядка больше интенсивности ПП ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$, что позволяет выделять одни полосы поглощения на фоне других [5]. Для ионов Co^{3+} в подавляющем большинстве комплексов [5] реализуется низкоспиновое состояние (спин $S = 0$, основной терм ${}^1A_{1g}$) и в случае оксидных лигандов наблюдается широкая полоса поглощения в области $25000\text{--}30000 \text{ см}^{-1}$, обусловленная переходом ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, и слабая ПП в области 16500 см^{-1} , обусловленная переходом ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$.

На рис. 1 (кривые 1 и 2) представлены ЭСДО синтезированных и высушенных при 110°C образцов $\text{Co}(2)\text{ZSM-5}$ и $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}$. В спектре проявляется уширенная ПП около 16200 см^{-1} , которая, по-видимому, обусловлена переходом ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$. Можно полагать, что смещение этой ПП в высокочастотную область по сравнению с наиболее интенсивной полосой поглощения мультиплетта идеального кислородного тетраэдра ($14500\text{--}15000 \text{ см}^{-1}$) обусловлено неоднородностью тетраэдрического окружения ионов Co^{2+} . В ЭСДО проявляется также ПП 17600 см^{-1} , которую мы относим к ионам $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$. В ЭСДО образца $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}/110$ можно также выделить полосу переноса заряда (ППЗ) кислород-металл в области 30000 см^{-1} и слабовыраженную ППЗ в области 36000 см^{-1} (рис. 1, 2) на фоне собственного поглощения цеолита в области 37000 см^{-1} .

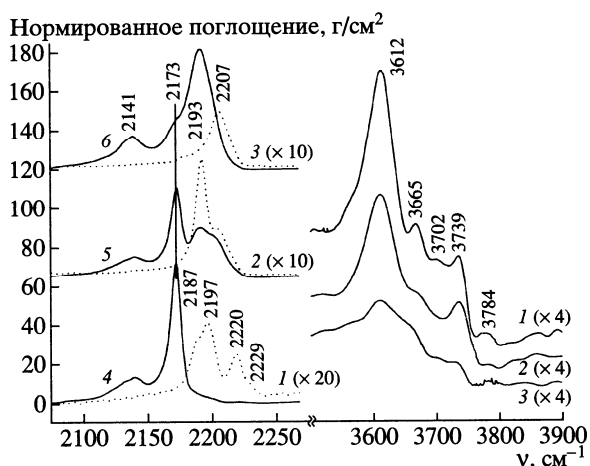


Рис. 2. ИК-спектры ОН-групп ($3500\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$) и Co ($2100\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$), адсорбированного на HZSM-5 и $\text{Co}(n)\text{ZSM-5}$ цеолитах при температуре 77 K . 1–3 – зарегистрировано при давлении $\text{CO } 0.1 \text{ Тор}$, 4–6 – 10 Тор . 1 и 4 – исходный цеолит HZSM-5 , 2 и 5 – образец $\text{Co}(2)\text{ZSM-5}/450$, 3 и 6 – образец $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}/450$.

Обнаруженные ППЗ при 30000 и 36000 см^{-1} , вероятнее всего, связаны с образованием в каналах цеолита многоядерных гидроксокомплексов Co^{2+} . Отметим, что ППЗ таких кластеров проявляются только в образце $\text{Co}(5)\text{ZSM-5}/110$ (рис. 1, 2).

После прокаливания образцов при 450°C (рис. 1, 3 и 4) полосы поглощения ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ смещаются в низкочастотную область до $15200\text{--}15600 \text{ см}^{-1}$. При этом проявляется мультиплетная структура, что свидетельствует о стабилизации ионов Co^{2+} в тетраэдрической кислородной координации, близкой к идеальной. Отсутствие изменения энергии перехода ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ПП при 17600 см^{-1}) при повышении температуры прокаливании до 450°C свидетельствует о том, что уже при низкой температуре (110°C) формируется такое окружение ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$, которое сохраняется и при последующих температурах прокаливании; это свойственно ионам Co^{2+} , находящимся в катионно-обменных позициях цеолита. При промывке HZSM-5 разбавленным раствором HCl с последующим синтезом $\text{Co}(n)\text{ZSM-5}^*$ по методике, описанной выше, удается получить образцы, содержащие ионы Co^{2+} в почти идеальной тетраэдрической кислородной координации, что доказывается наличием в ЭСДО хорошо разрешенного мультиплетта с ПП при $14500, 15000, 16000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Заметное количество катионов кобальта в этом случае стабилизируется также в состоянии $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$ (ПП при 19000 см^{-1}), обычно реализуемом в кубической структуре CoO .

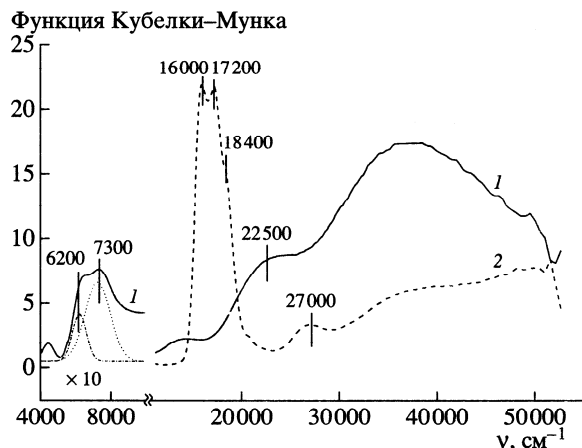


Рис. 3. ЭСДО шпинелей: 1 – CuAl_2O_4 ; 2 – CoAl_2O_4 .

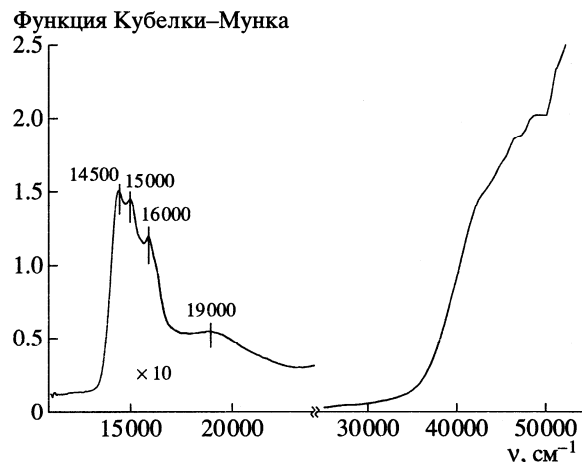


Рис. 4. ЭСДО образца $\text{Co}(2)\text{ZSM-5}/350$.

В ИК-спектре исходного цеолита HZSM-5 (рис. 2, 1) наблюдаются ПП, типичные для OH-групп хорошо окристаллизованного цеолита HZSM-5 [4]. Полоса при 3612 см^{-1} относится к структурным мостиковым OH-группам, а полоса при 3739 см^{-1} – к SiOH-группам, расположенным на внешней поверхности и на дефектах кристаллов цеолитов [4].

Кроме того, наблюдаются также полосы при 3665 , 3702 и 3784 см^{-1} , которые принято относить к OH-группам, локализованным на внекаркасных атомах алюминия [4]. Положение высокочастотной полосы совпадает с таковым для терминальных OH-групп, а пара более низкочастотных полос характерна для мостиковых AlOHAl-групп внекаркасных алюмооксидных кластеров.

На рис. 2, 1 приведены ИК-спектры CO, адсорбированного на исходный цеолит HZSM-5 при низком давлении газа, когда CO взаимодействует только с катионами внутри цеолита. Полосы при 2229 , 2220 см^{-1} в ИК-спектрах исходного Co-незамещенного цеолита относят к CO, адсорбированному на катионах алюминия в гидроксоалюминиевых многоядерных комплексах [4]. Полосы при 2187 и 2197 см^{-1} относят к CO, адсорбированному на катионах Al^{3+} в алюмооксидных кластерах [4]. Отсюда следует, что в каналах использованного нами цеолита HZSM-5 содержится внекаркасный

Al^{3+} , главным образом в форме многоядерных гидроксокомплексов и алюмооксидных кластеров.

Измеренные с помощью адсорбции CO концентрационные брэнстедовских и льюисовских кислотных центров, OH-групп в исходном цеолите HZSM-5, а также ионов Co^{2+} в исходном цеолите HZSM-5 и образцах $\text{Co}(n)\text{ZSM-5}/450$ приведены в табл. 1 и 2. Введенный в каналы цеолита кобальт взаимодействует как со структурными OH-группами, так и с OH-группами, связанными с внекаркасным алюминием, о чем свидетельствует уменьшение концентрации соответствующих OH-групп после введения катионов Co^{2+} (рис. 2 и табл. 1). Действительно, введение катионов кобальта в каналы цеолита приводит к исчезновению в ИК-спектрах полос, относящихся к CO, адсорбированному на внекаркасных атомах Al^{3+} . Вместо этих полос в спектрах появляются интенсивные полосы при 2207 и 2193 см^{-1} (рис. 2, табл. 2). Первая из этих полос соответствует изолированным ионам Co^{2+} , а вторая – ассоциатам Co^{2+} [6]. Логично предположить, что полоса при 2207 см^{-1} обусловлена CO, адсорбированным на ионах Co^{2+} (рис. 1, 1–4, ПП при $15\,200$ – $16\,200\text{ см}^{-1}$), локализованных в тетраэдрических позициях продуктов взаимодействия кобальта с соединениями, включающими внекаркасный алюминий.

Таблица 1. Концентрации (мкмоль/г) брэнстедовских кислотных центров и OH-групп по данным ИКС

Образец	Кислотные OH-группы, 3612 см^{-1}	AlOH, 3665 см^{-1}	AlOH, 3784 см^{-1}	SiOH, 3739 – 3743 см^{-1}
Исходный HZSM-5	165	34	16	40
Co(2)ZSM-5/450	100	19	8	29
Co(5)ZSM-5/450	45	6	3	10

Таблица 2. Концентрации (мкмоль/г) льюисовских кислотных центров и ионов Co^{2+} по данным ИКС

Образец	CO, 2229 cm^{-1}	CO, 2220 cm^{-1}	CO, 2197 cm^{-1}	CO, 2187 cm^{-1}	Co^{+2} изолир. CO, 2207 cm^{-1}	Co^{+2} ассоциаты CO, 2193 cm^{-1}
Исходный HZSM-5	0.2	6.7	47	37	–	–
Co(2)ZSM-5/450	0	0	0	0	140	250
Co(5)ZSM-5/450	0	0	0	0	140	700

Ранее одним из нас [7] в смешанных растворах солей Co^{2+} и Al^{3+} даже при $\text{pH} \approx 7.5$ обнаружено взаимодействие между указанными катионами с образованием гидроксоалюмината Co^{2+} (ГАК) с постоянным катионным соотношением $\text{Co}/\text{Al} = 2 : 1$. Есть основания полагать, что после пропитки цеолита раствором соли Co^{2+} и его щелочной обработки в каналах HZSM-5 будут протекать процессы взаимодействия с внекаркасными ионами Al^{3+} , аналогичные описанным в [7].

Приведенные данные ЭСДО и ИК-спектрокопии, а также результаты работы [7] позволяют предположить следующие особенности локализации ионов Co^{2+} в каналах цеолита HZSM-5. При введении в каналы цеолита ионов Co^{2+} из раствора и последующем воздействии щелочной среды происходит взаимодействие ионов Co^{2+} с внекаркасными ионами Al^{3+} . При этом формируются, по-видимому, гидроксоалюминаты кобальта, содержащие ионы Co^{2+} в слабо искаженной тетраэдрической кислородной координации (ППП при 16200 cm^{-1} , рис. 1, 1 и 2). В образце Co(5)ZSM-5/110 кроме ГАК содержатся также полиядерные гидроксокомплексы Co^{2+} (ППЗ около 30000 и 36000 cm^{-1} , рис. 1, 2), которые, вероятно, перестраиваются при $T \geq 250^\circ\text{C}$ (отсутствие ППЗ при 30000 и 36000 cm^{-1} на рис. 1, 3 и 4, табл. 2). Прокаливание при 450 $^\circ\text{C}$ приводит к смещению ПП $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ до 15200 cm^{-1} и 15600 cm^{-1} для образцов, содержащих соответственно 2.0 и 5.0 мас. % Co^{2+} (рис. 1, 3 и 4). Из массивного ГАК при $T \geq 250^\circ\text{C}$ формируется CoO и шпинель CoAl_2O_4 . В шпинели CoAl_2O_4 катионы Co^{2+} имеют тетраэдрическую кислородную координацию.

Если в каналах цеолита HZSM-5 формируются одномерные аналоги гидроксоалюминатов Co^{2+} (диаметр цилиндрических каналов ~ 0.55 нм), то ЭСДО CoAl_2O_4 и образцов Co(n)ZSM-5/T должны иметь значительное сходство. На рис. 3, 1 приведен ЭСДО синтезированного нами массивного CoAl_2O_4 . Спектр характеризуется наличием почти разрешенного мультиплета с ПП при 16000 и 17200 cm^{-1} ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ и ПП при 18400 cm^{-1} ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{2+}$. В ЭСДО этого образца проявляется также

ПП при 27000 cm^{-1} ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{3+}$, возникающих за счет частичного окисления Co^{2+} при синтезе образца. Возможно, низкочастотная ПП (16500 cm^{-1}) ионов $\text{Co}_{\text{Oh}}^{3+}$ вносит искажения в наблюдаемый в области 15000 cm^{-1} $d-d$ -переход ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ шпинели CoAl_2O_4 . Отметим близость положения ПП ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ в ЭСДО CoAl_2O_4 и образцов Co(n)ZSM-5/450 (рис. 3 и рис. 1, 3 и 4). Это доказывает, что при синтезе образцов Co(n)ZSM-5/T путем введения Co^{2+} в каналы HZSM-5 ионы $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$ стабилизируются в структуре гидроксо- или оксоалюминатов кобальта. Необходимо отметить, что ПП ионов Co^{2+} вблизи 15000 cm^{-1} наблюдали и ранее (см. работу [3]). Однако анализ природы этих ПП проведен не был.

После введения в цеолит HZSM-5 даже 5.0 мас. % Co^{2+} полного блокирования или заполнения каналов кобальтсодержащим веществом не происходит. Так, на рис. 2 в ИК-спектрах, зарегистрированных при давлении CO 10 Тор, имеется полоса при 2141 cm^{-1} , принадлежащая капиллярно-конденсированному CO. Следовательно, для образцов Co(n)ZSM-5/T в каналах цеолита сохраняется свободный объем, в котором для адсорбции CO доступны непрореагировавшие с кобальтом кислотные OH-группы, а также катионы кобальта, содержащиеся в оксидах и алюминатах Co^{2+} и ионно-обменных позициях цеолита.

Обнаружение возможности стабилизации катионов Co^{2+} в каналах цеолита HZSM-5 за счет взаимодействия с внекаркасным алюминием с образованием одномерных аналогов CoAl_2O_4 важно для понимания особенностей стабилизации и двухзарядных катионов Cu^{2+} в системе CuZSM-5. В одной из недавних работ на основании наличия в ЭСДО полосы при 6100 cm^{-1} предполагается локализация катионов Cu^{2+} в тетраэдрических позициях в каналах цеолита CuZSM-5 [8]. Однако авторы [8] не рассматривают природу указанной полосы. Следует отметить, что в приведенных в работе [8] ЭСДО образца CuZSM-5, помимо ПП при 6100 cm^{-1} присутствует также полоса в области 22500 cm^{-1} , отнесенная авторами [8] к ППЗ лиганд-металл в комплексах $[\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}]$. По нашему мнению,

ПП при 6100 и 22500 см^{-1} необходимо рассматривать вместе. В таком случае эти полосы могут быть отнесены к $d-d$ -переходу и ППЗ лиганд-металл ионов $\text{Cu}_{\text{Td}}^{2+}$ в образующемся CuAl_2O_4 за счет взаимодействия катионов меди с внекаркасным алюминием, находящимся в каналах цеолита. Присутствие такого внекаркасного алюминия наиболее вероятно для цеолитов с низким атомным соотношением $\text{Si}/\text{Al} \sim 12$ [8].

Действительно, в работе [9] показано, что в смешанных растворах солей Cu^{2+} и Al^{3+} при широкой вариации атомного соотношения $\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ в мягких температурных условиях (25–80°C) и при pH 7.5 формируются шпинель CuAl_2O_4 и гидроксоалюминат меди (ГАМ) с постоянным кристаллографическим параметром $c = 0.87$ нм. При повышении температуры синтеза и термообработки из ГАМ формируются CuAl_2O_4 и CuO . Для сравнения с [8] нами была синтезирована шпинель CuAl_2O_4 ; ее ЭСДО приведен на рис. 3, 1. В спектре четко проявляются ПП в области 6200 и 7300 см^{-1} , обусловленные $d-d$ -переходом ($E_g - T_{2g}$) ионов Cu^{2+} в слабо искаженной тетраэдрической координации, а также соответствующая им ППЗ лиганд-металл в области 22500 см^{-1} . Это позволяет полагать, что обнаруженная тетраэдрическая стабилизация катионов Cu^{2+} в каналах цеолитов HZSM-5 [8], по-видимому, возможна также только при взаимодействии вводимых двухзарядных катионов с внекаркасным алюминием и с формированием в процессе синтеза и термообработки образцов шпинели CuAl_2O_4 в каналах цеолита.

Таким образом, при синтезе M^{2+} ZSM-5 образцов необходимо учитывать возможность взаимодействия катионов M^{2+} с внекаркасным алюминием, присутствующим в каналах цеолитов HZSM-5. Важно отметить, что катионы Co^{2+} и их спектры ЭСДО являются хорошими зондами для обнаружения в каналах цеолитов также внекаркасного алю-

миния, образующего при взаимодействии с кобальтом “молекулы” CoAl_2O_4 с характерными полосами поглощения $d-d$ -переходов ионов $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}$.

Недавно [10] для системы FeZSM-5 также обнаружена стабилизация катионов железа, обеспечиваемая специально введенным в каналы цеолита внекаркасным алюминием путем образования внекаркасных Fe–Al–O соединений. Есть основания полагать, что именно ионы $\text{Fe}_{\text{Td}}^{2+}$, стабилизированные в каналах цеолита в виде FeAl_2O_4 , являются активными центрами в реакции разложения N_2O до азота, обнаруженного в [10].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 03–03–33035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебов Л.С., Закирова А.Г., Третьяков В.Ф. и др. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 3. С. 163–194.
2. Rice M.J., Chakraborty A.K., Bell A.T. // J. Catal. 2000. V. 194. № 2. P. 278–285.
3. Dedecek J., Kaucky D., Wichterlova B., Gonsiorova O. // Phys. Chem. and Chem. Phys. 2002. V. 4. № 21. P. 5406–5413.
4. Паукитис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 256 с.
5. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Amsterdam; Oxford; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1987. 445 p.
6. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 242 с.
7. Тарабан Е.А., Малахов В.В., Криворучко О.П. и др. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 4. С. 875–878.
8. Teraoka Y., Tai C., Ogawa H. et al. // Appl. Catal. 2000. V. 200. № 1/2. P. 167–176.
9. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Горшкова Е.А. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 4. С. 978–983.
10. Hensen E.J.M., Zhu Q., van Santen R.A. // J. Catal. 2003. V. 220. № 2. P. 260–264.

Effect of thermal treatment on states of molybdenum in Mo/H–ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: ESR and UV–VIS study

Nikolai T. Vasenin, Vladimir F. Anufrienko, Ilyas Z. Ismagilov, Tatyana V. Larina, Evgeny A. Paukshtis, Ekaterina V. Matus, Lidiya T. Tsikoza, Mikhail A. Kerzhentsev, and Zinifer R. Ismagilov*

Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia

Valence and coordination states of molybdenum ions formed upon thermal treatment of Mo/H–ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization in Ar and Ar/CH₄ media at 573–973 K have been studied by ESR and UV–VIS spectroscopy. For comparison, the characteristic ESR spectra of thermolyzed bulk ammonium heptamolybdate have been studied and analyzed in detail. The nature of earlier observed Mo⁵⁺ ions has been verified, and new paramagnetic states of molybdenum in Mo/H–ZSM-5 catalysts have been detected: Mo³⁺ ions, and Mo⁵⁺ ions in tetrahedral coordination with delocalization of unpaired electron to Al and H or Al and N atoms.

KEY WORDS: ammonium heptamolybdate; AHM; Mo/H–ZSM-5; Ar; CH₄; Mo³⁺; Mo⁵⁺; Mo⁶⁺; ESR; UV–VIS spectroscopy; ESDR

1. Introduction

The non-oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons provides a number of benefits compared to the oxidative conversion, including possibility to produce hydrogen, which can be used in fuel cells [1,2]. The direct non-oxidative conversion of CH₄ to aromatics (dehydroaromatization, DHA) was first achieved in a pulse [3] and in a continuous [4,5] reactor mode. Initially, the best catalyst for DHA reaction was found to be Mo/H–ZSM-5 [6], where “Mo” means Mo-containing supported active component, formed from its precursor in the course of the reaction. Since then, these and several other research groups [7–12] have been working on elucidation of DHA reaction mechanism, and two reviews have been published recently on this subject [13,14]. Briefly, the reaction is typically conducted at *T*~973 K, at close to atmospheric pressure with pure CH₄. The catalysts are pre-treated in O₂ and then in inert gas. The reaction has an induction period of up to 1 h and its thermodynamics allows attaining ~10% conversion of initial CH₄ with total selectivity of aromatics formation of 75–90% depending on catalyst and conditions. It was determined that the catalyst Mo/H–ZSM-5 has bifunctional nature. It contains two main types of active phases: first, active component—molybdenum carbide Mo₂C (or oxycarbide MoO_xC_y), where CH₄ dimerization to C₂H₆ is presumed to take place with ethane further dehydrogenation to C₂H₄; second, zeolite H–ZSM-5, where the step of aromatization of C₂H₄ to C₆H₆ occurs. However, the coke formed on H–ZSM-5 can strongly deactivate the catalyst. Purposeful optimization of reaction conditions is being continued,

including catalyst composition (metal additives to Mo-containing active component or its replacement by the other metals, modification of H–ZSM-5 support or its replacement by other molecular sieves), catalyst pre-treatment, reaction mixture composition (additives to CH₄), space velocity, pressure, temperature, time-on-stream, catalyst regeneration. Among remaining questions about the mechanism of DHA reaction on Mo/H–ZSM-5 catalyst are elementary steps of Mo-containing active component formation.

The analysis of the features of thermolysis of the system “ammonium heptamolybdate–ZSM-5” studied by ESR was reported in [15,16] and ESR spectra of bulk ammonium heptamolybdate (AHM) after thermolysis had been studied earlier [17,18]. However those results [17,18] were not considered in the discussion of the ESR data obtained in [15,16].

Intensive ESR spectra found in [15,16] during thermolysis of the system AHM–ZSM-5 in methane atmosphere were assigned by the authors to Mo⁵⁺ (d¹ configuration), but they did not discuss possibility of the assignment of these spectra to Mo³⁺ (d³) ions whose appearance could be explained by the reduction of AHM with methane at high temperature.

We discussed the possibility of the assignment of this spectrum to Mo⁵⁺ ions with an alkyl bond Mo–C [19]. However, in this case the complexity of the spectra interpretation and in particular the interpretation of the effect of the alkyl bond on the anisotropy of the *g*-factor could not be understood for Mo–C complexes. Actually, the low symmetry of the system should result in a noticeable rhombic anisotropy of the *g*-factors, especially for Mo⁵⁺ (4d¹) ion with Mo–C bond, due to 4d orbital diffuseness. For example, the axial anisotropy of the *g*-factors is well established for 3d¹-ions V⁴⁺ located in the octahedral substitution positions of rutile (TiO₂)

*To whom correspondence should be addressed.
E-mail: zri@catalysis.nsk.su

lattice [20], while for $4d^1$ -ions Mo^{5+} in the same positions the rhombic anisotropy of the g -factors was clearly observed [21] due to high sensitivity of the $4d$ orbital to the symmetry distortion of substitutional positions of rutile. Most complex is the question of the comparative effect of short $Mo=O$ bond and $Mo-C$ bond on the ESR spectra. From the coordination chemistry standpoint the appearance of $Mo-C$ bond with covalent nature should weaken $Mo=O$ bond [22]. However, this assumption being true for Cu^{2+} complexes [22] is unlikely in the case of d^1 -ions, because such weakening of short metal-oxygen bonds ($Me=O$) for complexes of d^1 -ions was never observed, even for well-studied vanadyl adducts VOL_2R [23].

The ESR spectra with hyperfine structure (HFS) from ^{27}Al nuclei were observed in [15,16] where the formation of the catalyst for methane DHA during thermolysis of AHM-ZSM-5 system was studied. The researchers presumed that the spectra belong to Mo^{5+} ions stabilized in the zeolite channels and interacting with one or two atoms of aluminum [15,16].

On the other hand, the ESR spectra with hyperfine splitting from interaction with protons in the second coordination sphere of Mo^{5+} have been observed earlier upon the decomposition of bulk AHM at rather low temperatures (ca. 250 °C) [18]. In the same paper and in [17] the HFS in ESR spectra of Mo^{5+} from interaction with ^{14}N atoms was reported, as well as characteristic ESR spectra of paramagnetic NO and NO_2 molecules. Thus, the problem of the nature of ESR spectra observed during AHM decomposition is rather complex. It is apparent that uncertainties in the interpretation of ESR spectra increase in the case of thermolysis of zeolite supported AHM.

The goal of the present work is to study the transformation of Mo in the system AHM-ZSM-5 during thermal treatment in the process of DHA catalyst formation and to elucidate the nature of the formed Mo states using ESR and ESDR techniques.

2. Experimental

Ammonium heptamolybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ is often used as the active component precursor in Mo-containing catalysts, e.g. in catalysts for methane DHA reaction [7,9,10,14–16]. In our experiments we used both bulk AHM (“Chemically Pure” Grade) and 10% Mo/H-ZSM-5 catalyst, prepared by the method of incipient wetness impregnation of H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=35$, “Chemically Pure” Grade) with aqueous AHM solutions [24] followed by drying for 6 h at 100 °C.

A laboratory experimental setup used includes two reaction loops: one with a fixed-bed flow reactor for kinetic experiments, another with the possibility to use either ESR or UV-VIS quartz cell for spectroscopic experiments, both loops having connection to GC

Kristall 2000M for the reaction mixture analysis. The 1 cm^3 samples were loaded into the ESR and UV-VIS cells, and treated for 1, 2, 5 h upon heating to 573–973 K by the flows of Ar (99.995% purity) of 30 ml/min and 10% CH_4/Ar mixture (CH_4 of 99.95% purity) at a flow rate of 13.5 ml/min. After each treatment, the ESR and UV-VIS cells were hermetically sealed (ESR cell had been preliminarily pumped down to ~80 Torr, UV-VIS cell had been filled to 1 atm with Ar) and taken for spectroscopic measurements. The selection of inert Ar medium for the thermolysis study was based on the objective to observe only the effect of intrinsic atoms (O, N, H) from initial AHM undergoing thermal decomposition, and possibly of some intrinsic atoms from H-ZSM-5 on the states of Mo ions. Also, the 10% CH_4/Ar medium was selected because it would allow monitoring in more detail the transformations of Mo ion states under the action of CH_4 , compared to the relatively fast transformations in 100% CH_4 medium.

The ESR spectra were measured with Bruker ER 200 spectrometer in the magnetic field range up to 5000 G, at 77 and 293 K. The UV-VIS spectra were measured in the diffuse reflectance mode in Shimadzu UV-VIS 2501 PC spectrometer in the wavenumber range 11 000–50 000 cm^{-1} at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Bulk ammonium heptamolybdate as catalyst active component precursor

3.1.1. ESR study

Previously it was shown that the maximum intensity of ESR spectra of Mo^{5+} ions formed upon thermal treatment of the bulk AHM in air is observed for 573–673 K [18]. Therefore, in the present work this temperature range was selected for comparison of ESR and UV-VIS spectra of bulk AHM upon thermal treatment in Ar.

Figure 1, curve 1, shows the ESR spectrum of AHM treated in Ar at 573 K. This spectrum is to some extent similar to the one observed earlier in air (figure 1, curve 2) [17,18], being a superposition of three ESR spectra (table 1). The designations of the spectra are the same as in [17] where spectra of different Mo ions were labeled by Roman numerals and the spectrum of a complex radical was labeled by letter R. It should be noted that upon treatment in Ar at 573 K the R-type spectrum with rhombic anisotropy of g -factor is absent. The R-type spectrum is observed upon treatment in air and has unusual parameters (table 1), where the HFS appears from Mo and N nuclei [17,18]. It was supposed [17,18], that such center is a result of formation of low-spin complex of Mo^{4+} ion ($S = 1$) with paramagnetic NO molecule, resulting from NH_3 oxidation during the thermal treatment. It is most probable that due to strong symmetry distortion upon the interaction with nitrogen, the situation with $g_x < g_e$, $g_z > g_e$ analogous to the low-

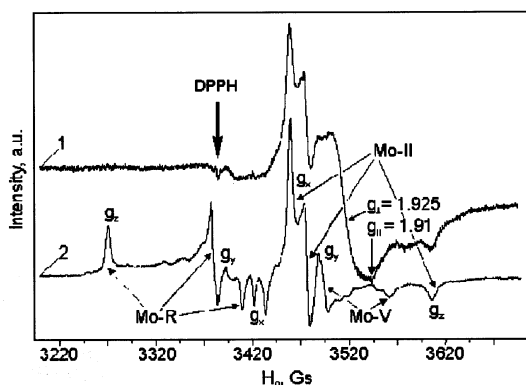


Figure 1. ESR spectra of bulk AHM after thermal treatment in different media at 573 K for 1 h: (1) in Ar and (2) in air (15 cm³/min). Meaning of three individual types of spectra contributing to spectrum 2 (Mo-R, Mo-II, Mo-V) is explained in the text.

Table 1

Parameters of three individual types of ESR spectra of bulk AHM after thermal treatment in air at 573 K for 1 h (see figure 1)

Type of spectrum ^a	g-Factors			HFS constants		
	g_x	g_y	g_z	A_x^{Mo}	A_y^{Mo}	A_z^{Mo}
R	1.976	2.002	2.070	8	19	8
II	1.958	1.948	1.877	12 ^b	2 ^b	0 ^b
V	1.936	1.936	1.895	41	—	—
				5.5 ^b	2.8 ^b	2.8 ^b

Accuracy of determination of values: g -factors ± 0.001 G, HFS constants ± 0.03 G.

^a Designations of the spectrum types are given in accordance with [17].

^b Splitting on N nuclei.

spin complex is realized. In this model the determining factor is the presence of a strong π -bond of NO molecule with Mo, which leads to the low-spin state of complex [Mo⁴⁺ ... NO] and appreciable value of HFS constant for ¹⁴N. The unusual values of g -factors compared with g_e definitely suggest that the unpaired electron orbital is mixed with higher and lower energy molecular orbitals due to the spin-orbital interaction. On the whole, the nature of this spectrum is still unclear, although there is no doubt that nitrogen is included in the composition of this complex. The nature of this spectrum is mentioned here just as an example of the complexity of the process of AHM thermolysis. Recently the R spectrum was assigned to hole centers O⁻ (p⁵ electron configuration) [25] without sufficient grounds. First, the authors of [25] used a physically incorrect procedure of averaging the parameters: $1/2(g_x + g_z)$. Second, the constant of spin-orbit coupling λ^0 is always positive, therefore the value $g_x = 1.976$ is impossible for the ESR spectra of O⁻. Taking into account the constant of spin-orbit coupling of Mo⁶⁺ (λ^{Mo}) in the complex [O⁻ ... Mo⁶⁺] requires rather unlikely substantial transfer of the spin density from O⁻ to Mo⁶⁺.

The main peculiarity of the ESR spectrum of type II is its temperature dependence—the spectrum is observed at 77 K and is broadened at 300 K. This fact, as well as noticeable rhombicity of the g -factor, allows a definite assertion that this spectrum is caused by the distinctive defects of the structure of Mo⁵⁺ ions stabilized in the MoO₃ [26] framework with tetrahedral formation trend prevailing. Similarly to the ESR spectra of Mo⁵⁺ in irradiated molybdates [27], for tetrahedral coordination of Mo⁵⁺ ions the main orbital is d_{z²} orbital with an admixture of d_{x²-y²} orbital, resulting in noticeable rhombicity of the g -factors and a decrease of the constant of HFS from molybdenyl ions [28].

A very important feature of the tetrahedral coordination of Mo⁵⁺ ions of type II (table 1) is a short time of spin-lattice relaxation T_1 because of the small splitting between d-orbital of the unpaired electron and higher-lying d-orbitals typical for tetrahedral coordination. The subsequent crystallization of such structures leads to strong distortion proper to the ion environment in rhombic molybdenum trioxide (r-MoO₃). This is also confirmed by the observation of very uniform type II ESR spectra of Mo⁵⁺ precursors of r-MoO₃ [18,19].

It is interesting to note that the values of g_x, g_y for Mo⁵⁺ precursors of r-MoO₃ observed in ESR spectra at lower temperature of AHM decomposition [19] are considerably less than g_x, g_y of Mo⁵⁺ of type II. It is possible that such values are determined by the weakening of the covalency of Mo—O bond due to the formation of the known hexagonal modification h-MoO₃ [29] revealed by XRD during AHM decomposition. Similar ESR spectra of the ions of type II have been known for a long time, and they can be used as an indicator of the formation of MoO₃ with characteristic structure defects [26].

The main goal of the present publication is of course the ESR spectrum of the type V (figure 1, table 1). Important features of this spectrum is its axially ($g_{||}, g_{\perp}$), independence on temperature and g -factors relation $g_{||}, g_{\perp}$ typical for the formation of molybdenyl cation MoO³⁺. We observed only traces of this spectrum during the thermolysis in argon, but instead, a new axial spectrum appeared (figure 1) with an analogous g -factor relation and g -values ($g_{||} = 1.91, g_{\perp} = 1.925$).

The analysis of numerous publications on ESR of similar vanadyl complexes [30] allows the conclusion that all particular features of electronic structures determining the ESR spectra and ESRD follow from the crystal field model for compressed octahedron environment [31]. In this case the ²D term of d¹ ions in the octahedral field is split into t_{2g} and e_g terms, with unpaired electron being localized on t_{2g} term and forming a weak π -plane bond with ligands. If the compressed octahedron model is realized a substantial splitting of t_{2g} term to d_{xy} orbital (the ground state) and d_{xz}, d_{yz} orbitals (the first excited level). The limit case of

octahedron compression is expressed in the formation of the short bond owing to strong π -bonding of d_{xz} , d_{yz} orbitals with oxygen. Such distortion results both in a longer time of spin-lattice relaxation T_1 (independence of the ESR line width on temperature) and in a decrease of the energy of the splitting between d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$, leading to the important relation: $g_{\parallel} < g_{\perp}$ characteristic of complexes of d^1 ions with short Me=O bond [32]. The LCAO MO model proposed for such systems long ago [31] does not affect the above conclusions, but it additionally specifies the influence of the bond covalency in VOL_2 complexes both on ESR parameters and on the spectra of d-d transitions.

3.1.2. UV-VIS study

Electron spectra of diffuse reflectance of AHM samples heated in a cell for ESDR measurements at various temperatures are presented in figure 2. The spectrum of initial AHM has an absorption edge at $29\,000\text{ cm}^{-1}$ typical for oxide systems with molybdenum oxidation state Mo^{6+} . It can be noted that already upon the heating to 873 K and higher, in addition to the substantial change of the spectrum in the region of the edge of absorption, two absorption bands (a.b.) are observed at $16\,000\text{--}17\,000\text{ cm}^{-1}$ (ν_1) and $20\,500\text{ cm}^{-1}$ (ν_2), the intensity of these bands (especially that of ν_1) increasing with the temperature of heating, and a band at $27\,000\text{ cm}^{-1}$ which can be probably assigned to a charge transfer transition in molybdenum oxide structures formed. The analysis of the a.b. at $16\,000\text{--}17\,000\text{ cm}^{-1}$ and $20\,500\text{ cm}^{-1}$ shows that they should be assigned to d-d transitions of molybdenyl complexes MoO^{3+} with oxide ligands of C_{4v} symmetry formed upon AHM thermolysis [30]. It is seen from figure 2 that the AHM thermolysis is accompanied by total disappearance of the absorption edge at $29\,000\text{ cm}^{-1}$ at 873 K, at the same time the heating to 573 K does not

yet lead to the change in the absorption edge and the appearance of d-d transitions.

Actually, it is well known [30] that in molybdenyl MoO^{3+} complexes an unpaired electron is located on LCAO MO b_2 (d_{xy}) according to the known scheme of Ballhausen and Gray for d^1 complexes with short Me=O bond [31]. In this case most of molybdenyl complexes with salt equatorial ligands (oxide ligands are probably similar to them) exhibit characteristic transitions in the region $14\,000\text{--}15\,000\text{ cm}^{-1}$ ($b_2 \rightarrow e^*$, ν_1) and $20\,000\text{--}22\,000\text{ cm}^{-1}$ ($b_2 \rightarrow b_1^*$, ν_2) [30]. A certain high frequency shift of the a.b. we observed for MoO^{3+} (in particular ν_1 transition) can be explained in the frame of the angular overlap model (AOM) [30] as follows. In accordance with AOM the energy of the ν_1 transition is determined as [30]:

$$\nu_1 = e_{\pi}(0) + e_{\pi}(L') - 2e_{\pi}(L) \quad (1)$$

where $e_{\pi}(0)$ is the contribution of oxygen with short Me=O bond, $e_{\pi}(L')$ is the contribution of the ligand located in the trans-position with respect to this oxygen and $e_{\pi}(L)$ is the contribution of equatorial ligands. An increase of the contribution of the oxygen with short bond is unlikely and the contribution of $e_{\pi}(L')$ is generally small. Thus high frequency shift of ν_1 , is connected with the decreasing of π -bonds with ligands ($e_{\pi}(L)$). A prevailing growth of the intensity of ν_1 band of MoO^{3+} with the increase of the temperature of AHM calcination (figure 2) may be caused by the lowering of the symmetry of MoO^{3+} environment due to inequivalence of equatorial ligands, which results in the increase of the absorption band extinction. It is necessary to note in connection with the ESR results for AHM samples (ions of type II) that after the thermolysis no absorption bands could be registered for Mo^{5+} ions in tetrahedral coordination because the corresponding transitions are observed only in a low frequency region ($< 10\,000\text{ cm}^{-1}$) [30] and can not be recorded with the instrument used.

It is clear [32] that the energy values of ν_1 and ν_2 transitions determine g_{\parallel} and g_{\perp} of the axial ESR spectra of the type V MoO^{3+} ions observed upon AHM thermolysis (table 1). However the selection of the constant of spin-orbital coupling for MoO^{3+} ions is difficult due to the well known reason [32]—uncertainty in the estimation of its decrease in the transfer from octahedral Mo^{5+} ions to MoO^{3+} ions with short Me=O bond. ESR and ESDR allow the estimation of the covalency of the bonds between Mo^{5+} ions and ligands. It is well known [32] that g values in the LCAO MO model for d^1 complexes can be evaluated as:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= g_e - 8 \frac{\alpha_1^2 \beta_1^2 \lambda}{\Delta E_1(xy \rightarrow x^2 - y^2)}, \\ g_{\perp} &= g_e - 2 \frac{\alpha_1^2 \gamma_1^2 \lambda}{\Delta E_2(xy \rightarrow xz, yz)}, \end{aligned} \quad (2)$$

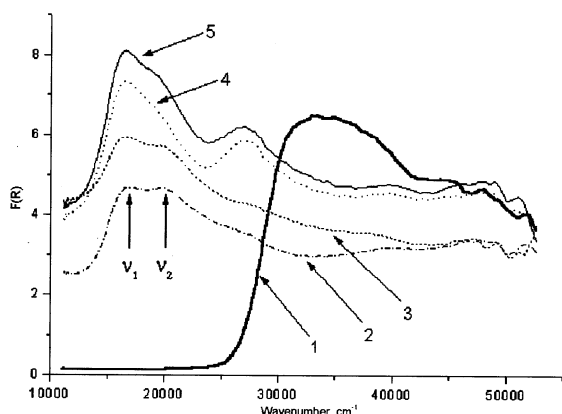


Figure 2. UV-VIS spectra of bulk AHM after thermal treatment in Ar for 1 h at different temperatures: (1) 573 K, (2) 873 K, (3) 893 K, (4) 933 K and (5) 973 K. Meaning of wavenumber positions ν_1 , ν_2 is explained in the text.

where λ , is the constant of spin-orbital coupling of Mo^{5+} ions; $\Delta E_1(v_2)$ and $\Delta E_2(v_1)$ are the energies of the transitions from the ground level d_{xy} ; $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ are the coefficients for atomic d orbitals in LCAO MO (α_1 : d_{xy} , β_1 : $d_{x^2-y^2}$, γ_1 : d_{xz}, d_{yz}). For simplicity, we introduce denotations $\alpha_1^2\beta_1^2 = k_1$, $\alpha_1^2\gamma_1^2 = k_2$. equation (2) for g_{\parallel} and g_{\perp} do not require the consideration of the contribution of the spin-orbital bond of oxide ligands [33] because of its low value. The selection of the λ value for Mo^{5+} ions was performed based on the data for vanadium ions [34], where the transfer from V^{4+} to VO^{2+} with formation of vanadyl bond led to the decrease of the λ value by ca. 70%, and, respectively, this lower value should be put in, the expressions for g_{\parallel} and g_{\perp} (2). Following this logic [34], we can take $\lambda = 800 \text{ cm}^{-1}$ for Mo^{5+} ions. From the experimental values of g -factors and the energies of transitions v_1 and v_2 the k values are determined as $k_1 = 0.3$ and $k_2 = 0.7$. There is good reason to assume that the covalency of the plane π -bond (α_1^2) of the unpaired electron is small and α_1^2 is close to unity because this orbital is very slightly involved in the π -bonds with the ligands. In this case, the k_1 and k_2 values are determined by the covalencies of the plane σ -bond ($k_1 = \beta_1^2$) and out-of-plane π -bonds ($k_2 = \gamma_1^2$). The covalency of out-of-plane bonds can be considered reasonable from chemical viewpoint, while the above evaluation of k_1 value seems to be ill-founded. There are two ways for refinement of this value. The first way shown in [32] upon the analysis of the ESR spectra of vanadyl acetylacetonate VOL_2 is based on the consideration of the overlap integrals of the in-plane σ -bond with the ligands. This approach resulted in the $\gamma_1^2 = 0.4$, which is considered by the authors [32] also as an unreasonable value. More probable reason for the underestimation of the γ_1^2 parameter is the neglect of the low-lying filled orbitals in LCAO MO [35] in expressions (2). The absence of the experimental data on the energies of these LCAO MO does not allow more precise evaluation of γ_1^2 , while it is clear that the consideration of these orbitals will result in the increase of the γ_1^2 parameter [33]. An important analysis approach is variation of λ in expressions (2). If λ is reduced, e.g. to 500 cm^{-1} , the result $k_1 \approx k_2 \approx 1$ is considered as reasonable because the covalency of the in-plane σ -bond (β_1^2) and out-of-plane π -bond (γ_1^2) with the oxygen anions of the oxide structure is probably low and these bonds are mainly ionic.

Thus, the analysis of the ESR spectra and ESDR of the paramagnetic centers formed during AHM thermolysis shows that the obtained data are consistent with MoO^{3+} ions having axial ESR spectra. More precise analysis of the state of Mo^{5+} ions is hindered by the uncertainties in the values of the initial parameters used for the evaluation of the state of metal-ligand bonds, especially in the selection of the value of spin-orbital binding λ of Mo^{5+} ion for the expressions (2).

3.2. Detection of Mo^{3+} ions in Mo/H-ZSM-5 catalysts

3.2.1. UV-VIS study

The spectrum of initial non-calcined sample of Mo/ZSM-5 catalyst is given in figure 3 (curve 1). It is seen that there are no a.b. in the visible region in this spectrum, whereas in the ultraviolet region an absorption edge at ca. $37\,000 \text{ cm}^{-1}$ is observed, typical for zeolite, and a shoulder at ca. $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ corresponding to the absorption edge of AHM (see figure 2, curve 1). The curve 2 in figure 3 shows the ESDR of initial Mo/ZSM-5 catalyst after thermal treatment in argon (1 h) at 673 K. The spectrum is rather uniform, and it reveals the presence of two absorption bands at $v_3 = 14\,000 \text{ cm}^{-1}$ and $v_4 = 16\,000 \text{ cm}^{-1}$. For comparison, the same figure presents the ESDR of ions MoO^{3+} in bulk AHM after thermolysis at 873 K (curve 3).

The spectra of Mo/ZSM-5 catalyst calcined at temperatures above 573 K were found to exhibit the presence of two a.b. in the visible region. It is worth to mention that the energies of these a.b. are quite unusual for d-d transitions if they are assigned to molybdenyl ions MoO^{3+} [30]. The ESR spectra and ESDR of MoO^{3+} ions formed upon bulk AHM thermolysis are in certain mutual agreement and their peculiar features can be described by the LCAO MO Ballhausen and Gray model for MoO^{3+} [31].

The analysis of the observed ESDR (figure 3, curve 2) was performed on the assumption of formation of Mo^{3+} ions. For comparison, the curve 3 in figure 3 shows the ESDR of Mo^{5+} ions obtained upon bulk AHM thermolysis. One can easily see substantial difference between the curves. Even if the low-frequency transition v_3 can be assigned with a certain reserve to the transition $b_2 \rightarrow e^*$ of MoO^{3+} ions [30], the similar approach in the assignment of v_4 to $b_2 \rightarrow b_1^*$ transition is difficult to apply. Indeed, according to the angular overlap model (AOM) [30] the energy of v_4 transition is determined as $v_4 = 3e_{\sigma}(L) - 4e_{\pi}(L)$, where $e_{\sigma}(L)$ is the contribution of the in-plane σ -bond and $e_{\pi}(L)$ is the contribution of in-plane π -bond with ligands. To change the energy of v_4 transition from the value typical for MoO^{3+} ($18\,000$ – $20\,000 \text{ cm}^{-1}$) [30] to the value observed (a.b. at $16\,000 \text{ cm}^{-1}$) either rather improbable weakening of the in-plane σ -bond with oxygen is required or strengthening of the in-plane π -bond with oxygen, which is also very unlikely for MoO^{3+} ions with oxygen ligands. Thus, we consider unlikely the assignment of the two a.b. at $14\,000$ and $16\,000 \text{ cm}^{-1}$ to Mo^{5+} in MoO^{3+} ions. Therefore, the ESDR data obtained for AHM-ZSM-5 after its thermolysis in argon atmosphere can not be explained by the assumption that the molybdenum in the supported AHM is reduced to ions Mo^{5+} only with the molybdenum-oxygen bond MoO^{3+} as it was in the case for the bulk AHM thermolized in vacuum. In other words, it is necessary to take into account possibility of a stronger molybdenum

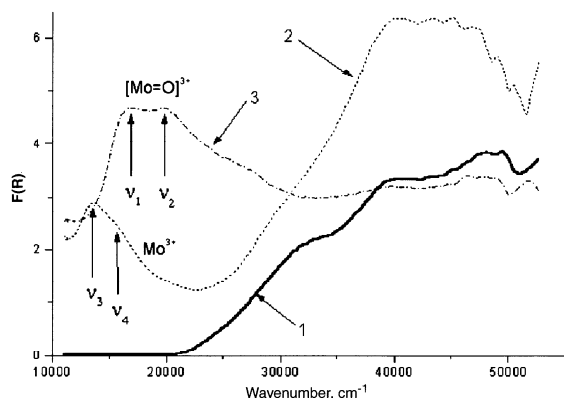


Figure 3. UV-VIS spectra after thermal treatment for 1 h: (1) initial 10% Mo/H-ZSM-5 sample after drying at 373 K, (2) initial 10% Mo/H-ZSM-5 catalyst calcined in Ar at 673 K and (3) bulk AHM calcined in Ar at 873 K (see figure 2) Meaning of wavenumber positions ν_3 , ν_4 is explained in the text.

reduction upon the thermolysis of AHM-ZSM-5 in argon.

The assignment of a.b. ν_3 , ν_4 (figure 2, curve 1) to d-d transitions in Mo^{4+} (d^2 -ion) should be undoubtedly excluded. Actually, it is well known [30] that the corresponding transitions ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, ${}^3T_{1g}(P) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ of Mo^{4+} ions in octahedral environment are shifted to high-frequency region (a.b. 18 000–20 000 and 25 000 cm^{-1}). In addition, it is known that isolated ions Mo^{4+} ($S = 1$) due to short time of spin-lattice relaxation time T_1 (typical for d^2 -ions) exhibit ESR spectra only at very low temperature. At the same time, we observed well-defined ESR spectra even at 300 K with $g_{\perp} = 1.925$, $g_{\parallel} = 1.88$ – 1.90 (figure 4, curve 1), and this spectrum did not have any signs of fine structure (FS) typical for paramagnetic ions with $S = 1$.

The analysis of possible explanations of ESDR has led us to the assumption that these spectra were due to Mo^{3+} (d^3 -ions) with $S = 3/2$. This means that Mo reduction during the thermolysis of the system AHM-ZSM-5 in argon medium is very strong. At first sight, this supposition does not seem well grounded, however the following will give proofs to this conjecture. Indeed, the ground term of free Mo^{3+} ion is 4F , and in octahedral crystal field the ground term is ${}^4A_{2g}$ with three spin-allowed d-d transitions $\nu_1^0({}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g})$, $\nu_3^0({}^4T_{1g}(P) \rightarrow {}^4A_{2g})$, these transition being shifted to high-energy region, e.g. ν_2^0 found near 20 000 cm^{-1} [30]. However, according to the Tanabe-Sugano diagram for strong crystal fields, in the low-frequency region the transitions ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ can be observed for Mo^{3+} ions. The analysis of the known data [30] on the energy of d-d transitions of Mo^{3+} in octahedral coordination definitely shows that the observed a.b. of the system AHM-ZSM-5 after thermolysis in argon (figure 3, curve 2) can be probably assigned to the transitions ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_3)

and ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_4) of Mo^{3+} in octahedral coordination, which is reasonable to expect in the case of stabilization of such ions in the channels of ZSM-5 zeolite. The Coulomb stabilization necessary for such species is possible due to the presence non-zeolite oxygen. The assignment of ν_3 to ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ transition cannot be excluded, however, we suppose it unlikely.

3.2.2. ESR study

It is very interesting to analyze the ESR spectra (figure 4, curve 1) of AHM-ZSM-5 heated in argon at 573 K. This spectrum is close to that of bulk AHM after thermal treatment in Ar at 573 K (figure 1, curve 1). It is worth to mention the apparent lack of logic in the assignment of these ESR spectra to Mo^{5+} ions. Indeed, at first glance the ESR spectrum seems to be anisotropic with allowed axial anisotropy of the g -factor (g_{\parallel} , g_{\perp}) and consisting of at least two ESR spectra of Mo^{5+} ions with $g_{\parallel}^{(1)} = 1.90$, $g_{\parallel}^{(2)} = 1.88$. However, the obtained g -value $g_{\perp} = 1.925$ is substantially less than $g_{\perp} = 1.94$ typical for molybdenyl MoO^{3+} ions observed during AHM thermolysis [17,18] (table 1, type V). As the value of g_{\perp} is determined only by strong out-of-plane π -bonds of d_{xz} , d_{yz} -orbitals of ions with the oxygen of short Me=O bond [32], the measured g_{\perp} value for the system AHM-SM-5 requires a noticeable weakening of the Me=O bond in the $\text{Mo}=\text{O}^{3+}$ complex, which seems rather improbable.

It is worth mentioning that the examined ESR spectrum (figure 4, curve 1) is not split to HFS from odd Mo isotopes, whereas in the case of more complex ESR spectra of Mo^{3+} ions formed upon bulk AHM decomposition such splitting takes place (table 1) [17,18]. Therefore the analysis of the ESR spectra also makes us discuss the hypothesis of the assignment of the observed spectra to associates of Mo^{3+} ions formed upon the thermolysis of the supported AHM. While in the case of ESDR study this hypothesis was well

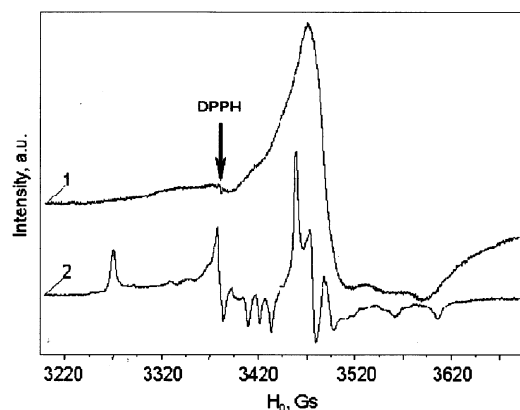


Figure 4. ESR spectra after thermal treatment for 1 h: (1) initial 10% Mo/H-ZSM-5 catalyst in Ar at 673 K and (2) bulk AHM in air at 573 K (see figure 1).

founded, the situation with the ESR spectra is more complicated. On the one hand, the ESR spectra of d^3 -ions (especially Cr^{3+}) have been well studied for numerous systems [36], with fine structure commonly observed for isolated Cr^{3+} ions. On the other hand, studies of the ESR spectra of associates of Cr^{3+} ions are rather scarce. A classical example is disperse Cr_2O_3 , which is characterized by a symmetrical ESR signal without any signs of FS. The width of the signal is 200–500 G depending on the dispersity, the more disperse Cr_2O_3 the broader the line [37]. Thus, from the above said, it is apparent that the exchange interaction between Cr^{3+} ions in Cr_2O_3 smears the FS, which is well known [36]. A good example of the ESR spectrum of associates of ions is that of Cu^{2+} in Cu-Y zeolites [38]. In this case, the exchange interaction between ions leads to exchange narrowing of the spectrum and observation of a narrow singlet line with $\Delta H = 150\text{--}200$ G without HFS. The major part of copper ions in such samples was found to be stabilized in the form of such associates. Thus, the formation of associates of Mo^{5+} ions in ZSM-5 zeolites with exchange interaction between ions is possible.

On the whole, the analysis of the obtained ESR and ESDR data shows that the hypothesis of the formation of the exchange-bound Mo^{3+} ions during the thermolysis of the system AHM-ZSM-5 is very probable.

It is of interest to compare the g -values with the energy of the transition ${}^4\text{T}_{2g}\text{--}{}^4\text{A}_{2g}$ ($\nu_4 = 16\,000\text{ cm}^{-1}$). From the ESR dependencies for d^3 -ions the following expressions for g -values can be written [39]:

$$g_{\parallel} \approx 2 - 8\lambda/3\Delta, \quad g_{\perp} \approx 4 - 16\lambda/3\Delta,$$

where λ is the constant of the spin-orbital coupling of Mo^{3+} ions having the value of 800 cm^{-1} [34]. It is evident that the averaging of the spectrum (with $S > 1/2$) due to the exchange interaction makes difficult the determination of g_{\perp} from the spectrum. Some estimations can be applicable only to g_{\parallel} if Δ corresponds to the transition ν_4 and λ equals 800 cm^{-1} . The obtained value $g_{\parallel} = 1.86$ on the whole is in agreement with the experimental data, however, the accepted value of λ is still to be understood as well as the consideration of the bond covalency, thus making the analysis of g_{\parallel} merely an assessment. Thus, the results show possibility of molybdenum reduction to Mo^{3+} ions, however for reliable assignment the observation of fine structure for these isolated Mo^{3+} ions is required.

3.3. Detection of Mo^{5+} ions in tetrahedral positions for Mo/H-ZSM-5 catalysts

Figure 5 presents the ESR spectra of the system AHM-ZSM-5 after thermal activation by the mixture of methane and argon at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1, 2 and 5 h. After short thermolysis time (1 h) the ESR spectra is represented by superposition of two axial spectra of Mo^{3+}

ions with close g_{\perp} values ($g_{\perp} = 1.925$) and rather different g_{\parallel} (for ions of the first type $g_{\parallel}^{(1)} = 1.90$, and for ions of the second type $g_{\parallel}^{(2)} = 1.88$). The analysis of the ESR and ESDR of such samples allowed the conclusion (see Section 3.2) that they correspond to Mo^{3+} ions (d^3) which are formed during the AHM-ZSM-5 thermolysis in argon medium. In addition, a new T spectrum with additional HFS overlapping these two spectra of Mo^{3+} ions is observed. We managed to obtain the spectrum T with allowed additional HFS spectrum (figure 6) where this additional HFS spectrum T was observed very clearly.

It was shown above that the thermolysis of the bulk AHM in air and in vacuum results in formation of Mo^{5+} with characteristic ESDR and ESR. As the thermal decomposition of AHM leads mainly to MoO_3 the observation of only ESR and ESDR of Mo^{5+} ions upon AHM thermolysis is an evidence of non-deep reduction of molybdenum during the stages of bulk AHM decomposition. Therefore, the possibility of the formation of Mo^{3+} ions ($S = 3/2$) during the thermolysis of the bulk AHM was never discussed [17,18] because no signs of specific fine structure in the ESR spectra were found and the observed HFS constants were determined by the interaction with odd isotopes of molybdenum in Mo^{5+} ions (table 1). However, it was shown above (figure 1, curve 1) that AHM thermolysis in Ar results in the formation of Mo^{3+} ions observed in ESR spectra and in ESDR. It is worth noting that the complexity of ESR spectra of Mo-oxide catalysts was repeatedly mentioned in the literature [40–42].

The main feature of the T spectrum is rhombic anisotropy of the g -factor with g_1 close to g_e (figure 6), the second component (the center of seen additional HFS) with $g_2 = 1.98$, which is considerably greater than g_{\perp} for Mo^{5+} ions. The position of g_3 could not be reliably found, the most probable value is $g_3 = 1.93$. The g -values for the T spectrum are rather unexpected, in particular $g_1 = g_e$. However, this is most probably a spectrum of Mo^{5+} ions because only d^1 -ions can give ESR spectra with $g_1 \approx g_e$, as a result of the stabilization of d^1 -ions in the tetrahedral crystal field [27,28] with the following relations: $g_1 \approx g_e$ and $g_2, g_3 < g_e$. In this case the MoO_4^- tetrahedron compression along the axis $\bar{4}$ will result in the ground state d_{z^2} of the d^1 -ion [27]. According to the well-known ESR physical principles [28] the g_1 value will be close to g_e . The considered case of nearly ideal tetrahedron is rarely realized in practice, even for molybdates and tungstates with tetrahedron environment around metal atoms such d^1 ESR spectra are very seldom [27]. In most cases the admixture of d_{xy} orbital to d_{z^2} occurs resulting in the appearance of the rhombicity of the g -factors. It is probable that the tetrahedron distortion and the diffusivity of 4d orbitals leads to additional HFS in ESR spectra of Mo^{5+} originated from electron-nuclear interactions with cations in the second coordination sphere, for example

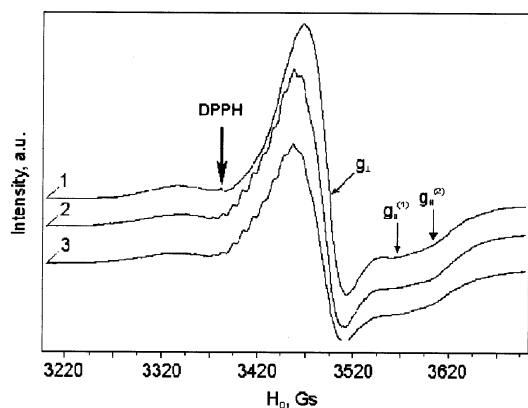


Figure 5. ESR spectra of 10%Mo/H-ZSM-5 catalyst after thermal treatment in 10%CH₄/Ar at 773 K for different times: (1) 1 h, (2) 2 h, (3) 5 h.

with hydrogen atoms owing to the delocalization of the unpaired electron of Mo⁵⁺ ion [18].

The analysis of numerous spectra obtained under various thermolysis conditions allowed us to determine the values of the anisotropy of the *g*-factor of the spectrum T: $g_1 = g_e = 2.0023$, $g_2 = 1.98$, $g_3 = 1.93$ (figure 6). In some cases additional HFS could be observed for g_1 and g_3 transitions but the lines had poor resolution. The anisotropy of additional HFS is noticeable, but difference in the additional HFS constants for g_1 and g_3 is only 3 G. Generally only the multiplicity of constants around *g*-value leads to observation of the ESR spectrum with additional HFS. It should be mentioned that the observation of HFS originated from the delocalization of unpaired electron to distant atoms had been first noted in the classical work [43] for Cu(II) complexes and since then was widely studied for numerous paramagnetic complexes.

The substantial rhombicity of the Mo⁵⁺ ESR spectra we observed is probably caused by the fact that one of

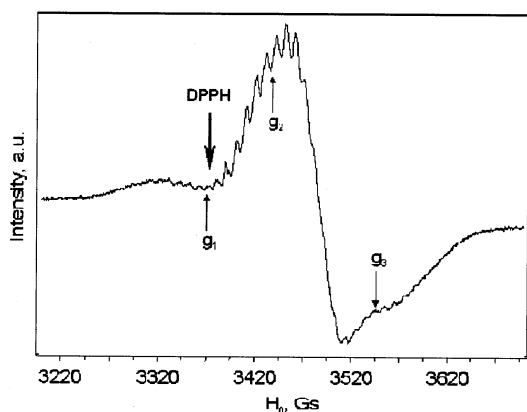


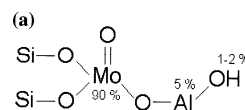
Figure 6. ESR spectrum of 10%Mo/H-ZSM-5 catalyst after thermal treatment in Ar at 773 K for 1 h. Meaning of *g*-factors g_1 , g_2 , g_3 is explained in the text.

tetrahedral bonds of Mo⁵⁺ is a shorter molybdenyl (Mo = O) bond, which results in the lowering of the symmetry. This is known [28] to lead to the admixture of the $d_{x^2-y^2}$ state to the ground state d_{z^2} . This assumption provides the model for the analysis of the observed HFS.

It should be noted that the obtained spectrum with additional HFS corresponds in principle with a similar spectrum described in [16,44]. Besides, it should be mentioned that the additional HFS from hydrogen and nitrogen atoms for the ESR of Mo⁵⁺ ions during bulk AHM thermolysis have been observed long ago [17,18]. However, we managed to better characterize the anisotropy of the *g*-factors of T-type ESR spectrum for Mo-ZSM-5 system. For the explanation of the nature of additional HFS we shall consider three possible models.

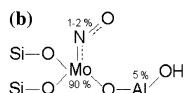
In all three models the additional HFS might be caused by the admixture of d_{xy} orbital to d_{z^2} orbital and the orbital overlapping with S-orbitals of the surrounding atoms. The well-known mechanism of the delocalization of the spin density along the σ -bond [45] is unlikely for d¹ ions in our opinion. It is well known that the value of HFS is given by $a^L \cong c_i^2 |\Psi(0)_i|^2$, where $|\Psi(0)_i|^2$ is the square of the wave S-function of *i*-odd isotope, c_i^2 is the probability of the contribute of unpaired electron on S-orbital of *i*-atom, i.e. c_i^2 is the square of S-atomic orbital in LCAO MO of the unpaired electron.

In the case of the first model (scheme a) for hydrogen $^1\text{H}|\Psi(0)_\text{H}|^2 \cong 508$ G. for aluminum atom $^{27}\text{Al}|\Psi(0)_{\text{Al}}|^2 \cong 90 - 100$ G. The estimations show that the value of the spin density on protons is about 2%, while that on aluminum is 4–6% depending on the values $a^{\text{Al}}:a^{\text{H}}$ selected for the analysis. The above values are true for $a^{\text{Al}} = a^{\text{H}} = 9-10$ G. However, we regard this model for explaining T-type ESR spectra unlikely.

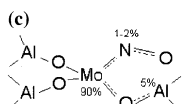


In the second model (scheme b) the interaction of unpaired electron with nuclei of ²⁷Al and nitrogen ¹⁴N with constants $a^{\text{Al}} \approx 10$ G and $a^{\text{N}} \approx 30$ G suits more to the observed additional HFS in the ESR spectra of Mo⁵⁺ ions of type T. While the constant a^{Al} is in good agreement with unpaired electron delocalization to aluminum atom through the bridged-oxygen, the value of a^{N} requires an assumption of a short covalent Mo...N bond formation. Only in this case the additional HFS constant a^{N} for the d¹-ion ESR spectra can have such a great value. We definitely reject the assignment of the large a^{N} constant to NO molecule, having a^{N} close a value, because a diatomic NO

molecule should exhibit considerable a^N anisotropy, which was not observed for the spectrum. The possibility of the formation of a paramagnetic complex [Mo ... N] is confirmed by its ESR spectrum of R-type [17,18] (see figure 1, curve 2). The scheme (b) illustrates the possible stabilization of Mo^{5+} ions in the zeolite for this model. However, we consider this scheme of the formation of R-type centers also unconvincing.



The most probable model of T-centers appearance (scheme c) is based on the formation of aluminum molybdenite $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Indeed, high temperature of the heating of AHM-ZSM-5 catalyst should result in zeolite dealumination followed by aluminium interaction with decomposing AHM to form $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. It is well known [46] that this compound exhibits ESR spectra of Mo^{5+} ions even in an oxidized state. It is also known that a spectrum of Mo^{5+} ions with $g = g_e$ can be observed in the case of trigonal distortion of the octahedral environment of Mo in $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, which seems to be rather exotic. Above, we discussed possibility of formation of Mo^{5+} ions with tetrahedral environment, which give rise to T-type spectra. In this case, it can be assumed that at the first stage of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ formation from decomposing AHM, stabilization of Mo^{5+} ions with tetrahedral coordination is possible with the transfer of spin density to the atoms of nitrogen and aluminum in Mo^5 ion environment. This leads to the observed HFS from N and Al nuclei (figure 6). The similar stabilization of Mo^{5+} ions with tetrahedral coordination at the stage of MoO_3 formation upon bulk AHM decomposition has been observed previously [17,18].



Of course, the vagueness concerning the ESR spectrum type T with additional HFS requires further analysis.

4. Conclusions

The results of the studies of ESR spectra performed showed that at low temperatures of treatment 573–673 K the features of Mo/H-ZSM-5 thermolysis are similar to those of bulk AHM. In the both systems the ESR spectra of types II and V of Mo^{5+} are observed. The former is due to the formation of polymolybdenyl structures where the stabilization of Mo^{5+} ions with molybdenyl bond $\text{Mo}=\text{O}$ occurs. The formation of these structures is also

supported by the ESDR data. The spectra of type V are caused by Mo^{5+} ions, which can be assigned as specific defects in the partly reduced MoO_3 phase.

Bulk AHM upon thermolysis exhibits additional ESR spectrum of R-type, which was not observed in the case of Mo/H-ZSM-5. Its origin is possibly the formation of low-spin complexes $\text{Mo}^{4+} \dots \text{NO}$ after AHM thermolysis.

Thermolysis of Mo/H-ZSM-5 at high temperatures over 673 K results in the appearance of ESR spectra whose parameters cannot be assigned to Mo^{5+} ions. It was reasonably supposed that these paramagnetic centers are Mo^{3+} ions formed under conditions of severe AHM-ZSM-5 thermolysis. This supposition is also proved by the ESDR spectra, which show the presence of the a.b. characteristic for Mo^{3+} ions.

Furthermore, the earlier observed but unexplained [15,16] ESR spectra with additional HFS of the AHM-ZSM-5 system after thermolysis were obtained with good resolution and analyzed in detail. Three possible models of the HFS origin were considered: (a) HFS on Al and H nuclei, which is implausible; (b) HFS on Al and N nuclei, which seems to be also unconvincing; (c) HFS on Al and N nuclei with the presence of Mo^{5+} ions in tetrahedral coordination with delocalization of unpaired electron to aluminum and nitrogen atoms at the stage $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ formation upon thermolysis of AHM-ZSM-5 system, which is most probable.

Acknowledgments

This work was partially supported by Grant of NWO – 2000.

Participation of MD student E.M. Michurin is gratefully acknowledged.

References

- [1] J.H. Lunsford, *Catal. Today* 6 (1990) 235.
- [2] O.V. Krylov, *Catal. Today* 18 (1993) 209.
- [3] O.V. Bragin, T.V. Vasina, A.V. Preobrazhenskii and Kh.M. Minachev, *Izvestiya AN SSSR Ser. Khim.* 3 (1989) 750 (in Russian).
- [4] T. Inui, Y. Ishihara, K. Kamachoi and H. Matsuda, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 1183.
- [5] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang and Y. Xu, *Catal. Lett.* 21 (1993) 35.
- [6] Y. Xu, S. Lin, L. Wang, M. Xie and X. Guo, *Catal. Lett.* 30 (1995) 135.
- [7] F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szoke T. Bansagi, and A. Oszko, *J. Catal.* 165 (1997) 150.
- [8] Y. Schuurman and C. Mirodatos, *Appl. Catal. A* 151 (1997) 305.
- [9] B.M. Weckhuysen, D. Wang, M.P. Rosynek and J.H. Lunsford, *J. Catal.* 175 (1998) 338, 347.
- [10] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Catal.* 181 (1999) 175.
- [11] C. Bouchy, I. Schmidt, J.R. Anderson, C.J.H. Jacobsen, E.G. Derouane and S.B. Derouane-Abd Hamid, *J. Mol. Catal. A* 163 (2000) 283.
- [12] W. Ding, S. Li, G.D. Meitzner and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 506.

- [13] Y. Xu and L. Lin, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 53.
- [14] Y. Xu, X. Bao and L. Lin, *J. Catal.* 216 (2003) 386.
- [15] H. Jiang, L. Wang, W. Cui and Y. Xu, *Catal. Lett.* 57 (1999) 95.
- [16] D. Ma, Y. Shu, X. Bao and Y. Xu, *J. Catal.* 189 (2000) 314.
- [17] N.G. Maksimov, T.V. Andrushkevich, Yu.N. Tiurin and V.F. Anufrienko, *Kinetika i Kataliz* 15(1974) 472 (in Russian).
- [18] R.G. Raviolov, N.G. Maksimov, E.L. Mikhailenko, I.V. Kalechits and V.F. Anufrienko, *Izvestiya SO AN SSSR Ser. Khim.* 3 (1981) 65 (in Russian).
- [19] E.V. Matus, L.T. Tsykoza, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, N.T. Vasenin, V.F. Anufrienko and Z.R. Ismagilov, *Abstr. EuropaCat-VI Conf.* (Innsbruck, Austria, 31 August–4 September 2003), Poster A2.135.
- [20] H.J. Gerritsen and H.R. Lewis, *Phys. Rev. A* 119 (1960) 1010.
- [21] R.T. Ky, *Phys. Rev.* 128 (1962) 151.
- [22] Yu.V. Rakitin, G.M. Larin and V.V. Minkin, *Interpretation of ESR Spectra of Coordination Compounds* (Nauka Publishing House, Moscow, 1993, in Russian).
- [23] F.A. Walker, Ph.D. Thesis (Brown University, 1966).
- [24] E.V. Matus, L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov and V.V. Kuznetsov, *Chem. Sustain. Dev.* 11 (2003) 167; *Proc. Russian–Dutch Wkshp. Catalysis for Sustainable Development*, (Novosibirsk, Russia, 22–25, June 2002).
- [25] M. Labanowska, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 5385.
- [26] R.S. Mann and K.C. Khulbe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 48 (1975) 102.
- [27] J.R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Oxford Sci. Publ., New York, 1990).
- [28] B.R. McGarvey, in: *Proc. Symp. Electron Spin Resonance of Metal Complexes*, ed. T.F. Yen (Plenum Press, New York, 1969), p. 1.
- [29] I.L. Olen'kova, L.M. Plyasova and S.D. Kirik, *React. Kinet. Catal. Lett.* 16 (1980) 81.
- [30] E. Liver, *Electron Spectroscopy of Inorganic Compounds* (Mir Publishing House, Moscow, 1987) part 2, in Russian.
- [31] C.J. Ballhausen and H.B. Gray, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 111.
- [32] S. Kivelson and S.K. Lee, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1896.
- [33] De Armond, K. Garrett, H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 1019.
- [34] T.M. Dunn, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1441.
- [35] R.T. Manoharam, M.T. Rogers, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 5510.
- [36] S.A. Al'tshuler, B.M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance of Intermediate Group Elements* (Nauka Publishing House, Moscow, 1972, in Russian).
- [37] L.A. Shapovalova, Correlation between catalytic and magnetic properties of chromium oxide catalysts, Chemistry Ph.D. Thesis (Novosibirsk, Institute of Catalysis SB AS USSR, 1967, in Russian).
- [38] V.F. Anufrienko, N.G. Maksimov, V.G. Shinkarenko, A.A. Davydov, Yu.A. Lokhov, N.N. Bobrov, K.G. Ione, *In Application of Zeolites in Catalysis*, eds. G.K. Borekov, Kh.M. Minachev (Akademiai Kiado, Budapest, 1979) p. 108.
- [39] J.S. Griffith, *Theory of Transition Metal Ions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1961).
- [40] C. Thomazeau, V. Martin, P. Afanasiev, *Appl. Catal. A: General* 199 (2000) 61.
- [41] D. Cordischi, M. Occhiuzzi, R. Dragone, *J. Solid State Chem.* 16(2) (1998) 263.
- [42] T. Bhaskar, K.R. Reddy, C.P. Kumar, M.R.V.S. Murthy, K.V.R. Chary, *Appl. Catal. A: General* 211 (2001) 189.
- [43] A.M. Maki, B.R. McGarvey, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 35.
- [44] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, *Catal. Lett.* 64 (2000) 53.
- [45] V.F. Anufrienko, E.G. Rukhadze, A.P. Terent'ev, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 178 (1968) 1073 (in Russian).
- [46] R.I. Maksimovskaya, V.F. Anufrienko, G.D. Kolovertnov, *Kinet. Katal.* 9 (1968) 1186 (in Russian).
- [47] A. Carrington, A.D. McLachlan *Introduction to Magnetic Resonance* (New York, Evanston and London, Happer & Row 1967) p. 266.

УДК 549.67:541.128:542.941.7:546.172-31:547.21

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ИСХОДНОЙ СОЛИ МЕДИ НА Cu/Al И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ CuZSM-5

© 2005 г. Л. Т. Цикоза, Е. В. Матус, З. Р. Исмагилов, В. А. Сазонов, В. В. Кузнецов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию 01.12.2003 г.

Для катализаторов CuZSM-5 селективного восстановления оксидов азота пропаном, полученных ионным обменом цеолита HZSM-5 с водными растворами солей меди (нитрат и ацетат меди, их аммиачные растворы), исследована зависимость расчетного показателя $Cu/Al = 2 \times 100 \times Cu/Al(\text{ат. \%})$, от рН ионного обмена, варьируемого как химической природой исходной соли меди, так и концентрацией раствора. Установлено, что Cu/Al определяется, прежде всего, химической природой исходной соли меди, а при выбранной соли меди – концентрацией раствора. При одинаковой концентрации растворов ацетата и нитрата меди значение Cu/Al в катализаторах ацетатной серии всегда выше, чем в катализаторах нитратной серии. Показано существенное увеличение Cu/Al (до $\geq 100\%$) при использовании аммиачных растворов солей меди. Отмечен также рост Cu/Al с повышением Si/Al в цеолите при прочих равных условиях ионного обмена. Независимо от условий приготовления, активность катализаторов CuZSM-5 возрастает пропорционально увеличению Cu/Al , достигая максимального значения при $Cu/Al \sim 100\%$, после чего остается постоянной вплоть до $Cu/Al \sim 400\%$. Для достижения $Cu/Al \sim 100\%$ наиболее целесообразным является использование растворов ацетата меди.

Катализаторы CuZSM-5, получаемые ионным обменом цеолита HZSM-5 с водным раствором солей меди, продолжают оставаться в центре внимания исследователей как наиболее эффективные катализаторы селективного восстановления оксидов азота углеводородами и других процессов газоочистки [1–4]. В качестве основного показателя, определяющего активность этих катализаторов, используют величину $Cu/Al = 2 \times 100 \times Cu/Al(\text{ат. \%})$ [5–8], рассчитанную по данным химического анализа при формальном условии, что на один атом меди должно приходиться два атома алюминия [9].

Теоретически, предельный уровень Cu-обмена в цеолитах равен 100% при $Cu/Al = 0.5 \text{ ат. \%}$. Но чаще всего стехиометрия ионного обмена нарушается, в результате чего возможно образование небольших кластеров меди как на поверхности, так и в каналах цеолита [5–8, 10–12]. В таком случае объектом исследования являются так называемые “сверхобменные” образцы CuZSM-5 с показателем $Cu/Al \geq 100\%$ (до $>600\%$ [8]). Очевидно, что соотношение изолированных и агрегированных катионов меди в этих катализаторах зависит от условий ионного обмена.

Несмотря на многочисленность работ по синтезу и исследованию CuZSM-5, данные о значении Cu/Al , оптимальном для максимальной активности этих катализаторов, так же как и о целесообразности получения “сверхобменных” образцов, весьма противоречивы [1, 4, 6, 7, 11–16]. Это обусловлено, прежде всего, отсутствием систематиче-

ских исследований и единого подхода к синтезу образцов. По сути, в каждой работе используется свой “набор” параметров синтеза: модуль (атомное отношение Si/Al) и форма цеолита, рН и концентрация раствора соли меди, температура и продолжительность ионного обмена. При этом выбор химической природы исходной соли меди никак не мотивируется и потому кажется случайным (ацетат [1, 6], нитрат [4, 7, 13, 14] или сульфат [16] меди, а в случае получения “сверхобменных” образцов – аммиачно-нитратные растворы меди [6, 7, 11–13]).

Ранее нами было исследовано влияние условий ионного обмена цеолита HZSM-5 ($Si/Al = 34$ и 73) с растворами ацетата меди на величину показателя Cu/Al (рассчитанного по [5–8], как указано выше), состояние катионов меди и активность полученных катализаторов в реакции селективного восстановления NO пропаном [17]. Показано, что при комнатной температуре и выбранном времени ионного обмена (48 ч) увеличение отношения объемов раствора и цеолита от 10 до 50 не влияет на величину Cu/Al . Для растворов ацетата меди с концентрацией 2–10 мг/мл (в расчете на CuO) при рН ~ 6 предельно достигаемый уровень Cu/Al в CuZSM-5 составляет 80–140% и определяется концентрацией раствора и модулем цеолита. При тех же концентрациях аммиачно-ацетатных растворов с рН ~ 10 достигаются гораздо более высокие значения Cu/Al (вплоть до $\sim 400\%$), но активность катализаторов при этом остается постоянной. Однако данные [17] ограничены исследованием об-

разцов CuZSM-5 преимущественно с $\text{Cu}/\text{Al} \geq 100\%$ и областью $\text{pH} \geq 6$ растворов ацетата меди, используемых для их получения.

С целью выявления более общей, чем в [17], зависимости активности CuZSM-5 от Cu/Al и выбора на ее основе оптимальных условий синтеза и состава катализаторов, имеющих максимальную активность в реакции селективного восстановления NO пропаном, в настоящей работе исследованы образцы CuZSM-5 с $\text{Cu}/\text{Al} \ll 100\%$, полученные ионным обменом при $\text{pH} < 6$. При этом значение pH варьировалось химической природой исходной соли меди (ацетат или нитрат), изменением концентрации растворов и их подкислением. Выбор нитрата меди обусловлен более низкими значениями pH его водных растворов по сравнению с растворами ацетата той же концентрации. Кроме того, сопоставление данных по использованию ацетата и нитрата меди в совокупности с данными [17] представляет интерес с точки зрения оценки влияния химической природы исходной соли меди на свойства катализаторов CuZSM-5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализаторов использовали образцы цеолита HZSM-5 с модулем $\text{Si}/\text{Al} = 30$ и 45, физико-химические характеристики которых аналогичны представленным в [17].

Катализаторы CuZSM-5 получали ионным обменом HZSM-5 с водными растворами ацетата (А-серия) и нитрата (N-серия) меди при $\text{pH} < 6$ и отношении объемов раствора и цеолита, равном 10. Значение pH ионного обмена в пределах одной серии варьировали изменением концентрации раствора (мг/мл, в расчете на CuO). В отдельных (сравнительных) опытах исходные растворы ацетата и нитрата меди без изменения их концентрации подкисляли азотной кислотой или уксусным ангидридом до более низких значений pH или использовали аммиачный раствор нитрата меди с $\text{pH} \sim 10$. Ионный обмен проводили при комнатной температуре в течение двух суток, после чего образцы промывали, сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч. При проведении двукратного или трехкратного ионного обмена все стадии синтеза повторяли, соответственно, два или три раза.

В качестве сравнительной характеристики полученных образцов использовали показатель Cu/Al , рассчитанный по данным химического анализа как $\text{Cu}/\text{Al} = 2 \times 100\text{Cu}/\text{Al}(\text{ат.}\%)$, аналогично [5–8].

Активность катализаторов характеризовали конверсией NO (%) в реакции восстановления оксида азота пропаном, осуществляемой в проточном реакторе при $300\text{--}500^\circ\text{C}$, объеме катализатора 4 см^3 , объемной скорости подачи газов 42000 ч^{-1} и составе исходной газовой смеси: NO $\sim 300\text{ppm}$, $\text{C}_3\text{H}_8 \sim$

$\sim 0.12\text{ об.}\%$, $\text{O}_2 \sim 3.5\text{ об.}\%$, N_2 – остальное. Анализ состава исходной газовой смеси и продуктов реакции проводили на газоанализаторе ECOM-SG^{plus} с точностью 1ppm – для NO, 0.01 об.% – для C_3H_8 , и 0.1 об.% – для O_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены данные об условиях получения, составе и активности всех исследуемых катализаторов. Как было отмечено выше, величина Cu/Al может рассматриваться в качестве показателя, определяющего каталитическую активность CuZSM-5, поэтому при анализе экспериментальных данных прежде всего оценивалась возможность целенаправленного регулирования Cu/Al . В результате можно выделить следующие тенденции изменения Cu/Al в зависимости от условий ионного обмена:

- содержание меди и, соответственно, расчетное значение Cu/Al в образцах А-серии (образцы № 1–3) существенно выше (в ~ 3 раза), чем в образцах N-серии (№ 4–6), при одинаковой концентрации раствора;

- отношение Cu/Al увеличивается в образцах обеих серий с повышением концентрации раствора. Однако в А-серии уже при концентрациях раствора 5–10 мг/мл значение Cu/Al близко к теоретически предельному уровню ионного обмена (84%, образцы № 2 и 3), тогда как в N-серии даже при концентрациях раствора 20 и 30 мг/мл оно не превышает 50% (№ 7 и 8);

- значение Cu/Al в образцах N-серии может быть повышено при многократном ионном обмене (№ 9 и 10), но и в этом случае оно остается ниже, чем в образцах А-серии;

- как и при использовании аммиачных растворов ацетата меди с $\text{pH} \sim 10$ [17], существенное повышение Cu/Al (до $\sim 200\%$) наблюдается (при прочих равных условиях синтеза) в образцах, полученных из аммиачного раствора нитрата меди с $\text{pH} \sim 10$ (№ 11 и 13);

- как и в А-серии [17], в N-серии Cu/Al повышается с увеличением модуля цеолита (ср. образцы № 5 и 12, 11 и 13).

На первый взгляд, кажется очевидным, что в исследуемой области $\text{pH} < 6$ более высокий уровень ионного обмена катализаторов А-серии обусловлен более высоким pH растворов ацетата меди по сравнению с растворами нитрата меди той же концентрации. Однако этому противоречит тот факт, что в обеих сериях увеличение Cu/Al наблюдается при повышении концентрации раствора, сопровождающемся снижением pH . Отсюда следует, что при $\text{pH} < 6$ величина Cu/Al в CuZSM-5 зависит как от химической природы исходной соли меди, так и от концентрации ее раствора. С изменением этих параметров меняется и pH раство-

Влияние условий ионного обмена на свойства катализаторов CuZSM-5 (HZSM-5 с Si/Al = 30)

№ образца	Концентрация раствора, мг/мл (в расчете на CuO)	pH раствора	Содержание Cu в образце, мас. %	Cu/Al, %	Конверсия NO, %*
Образцы, полученные из растворов ацетата меди (А-серия)					
1	2	5.8	0.84	64	88
2	5	5.6	1.10	84	84
3	10	5.5	1.10	84	85
Образцы, полученные из растворов нитрата меди (N-серия)					
4	2	5.0	0.27	20	31
5	5	4.6	0.33	26	32
6	10	4.3	0.36	28	47
7	20	4.1	0.50	38	54
8	30	3.9	0.62	48	67
9	10	4.3	0.60	46	60
10	10 (2-кратный ионный обмен)	4.3	0.96	74	77
11	5 (3-кратный ионный обмен)	10.2***	2.35	187	79
12**	5	4.6	0.56	68	51
13**	5	10.2***	1.96	242	72
Образцы, полученные из растворов ацетата (А) и нитрата (N) меди, подкисленных азотной кислотой					
14 (А)	5	4.6	1.03	79	66
15 (N)	2	4.3	0.27	20	38
16 (N)	2	3.5	0.26	20	38
Образцы, полученные из растворов ацетата (А) и нитрата (N) меди, подкисленных уксусным ангидридом					
17 (А)	5	4.6	1.12	86	85
18 (N)	2	4.0	0.30	22	29

* Температура реакции 400°C.

** Исходный цеолит HZSM-5 с Si/Al = 45.

*** Получены из аммиачного раствора нитрата меди.

ра, поэтому роль pH как независимого параметра ионного обмена нивелируется. Более того, можно полагать, что целенаправленное понижение какого-либо значения pH, обусловленного выбранной солью меди и заданной концентрацией раствора, не должно оказывать влияния на Cu/Al, если только концентрация раствора при этом остается неизменной.

Для проверки этого предположения были приготовлены катализаторы из растворов ацетата и нитрата меди, подкисленных азотной кислотой (№ 14–16) или уксусным ангидридом (№ 17 и 18). Концентрация растворов при этом оставалась постоянной: 5 мг/мл (образец сравнения № 2) – при получении образцов № 14 и 17 из растворов ацетата меди и 2 мг/мл (образец сравнения № 4) – при получении образцов № 15, 16 и 18 из растворов нитрата меди.

Как видно из приведенных в таблице данных, независимо от pH значение Cu/Al в образцах, полученных при подкислении раствора ацетата меди как азотной кислотой (№ 14), так и уксусным ангидридом (№ 17), остается равным значению Cu/Al в образце сравнения № 2. Аналогично, в образцах № 15, 16 и 18, полученных при подкислении

раствора нитрата меди, значение Cu/Al равно такому для образца сравнения № 4.

Таким образом, полученные данные подтверждают, что при pH < 6 в каждой из исследуемых серий (А или N) значение Cu/Al может регулироваться концентрацией раствора. Однако заметное различие уровней Cu/Al, достигаемых в катализаторах А- и N-серий при прочих равных условиях синтеза, свидетельствует о значительном влиянии на процесс ионного обмена химической природы исходной соли меди, предопределяющей состояние катионов меди в растворе. Так, вследствие различной степени гидролиза солей меди при том или ином значении pH их водных растворов эти растворы могут существенно различаться соотношением гидратированных катионов Cu²⁺ и частично гидролизованных комплексов меди.

Еще в ранних работах [18] было показано, что при pH раствора, меньшем pH гидролиза растворенной соли меди, в Cu-цеолитах обнаруживаются преимущественно изолированные катионы Cu²⁺. С повышением pH происходит частичный гидролиз соли с образованием ди- и полиоксокаатионов, что ведет к нарушению стехиометрии ионного обмена и появлению кластеров меди. Ре-

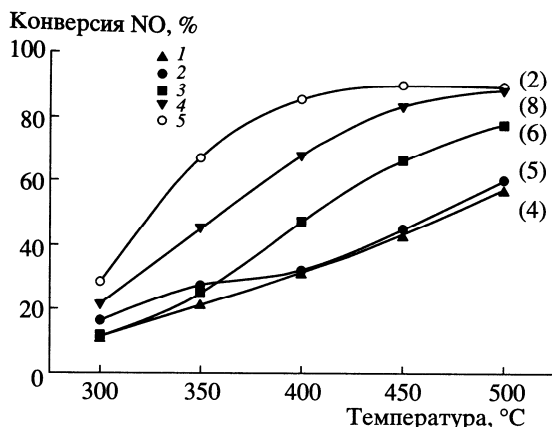


Рис. 1. Зависимость от температуры активности катализаторов CuZSM-5 (N-серии (1–4) и A-серии (5)) с различными значениями Cu/Al, %: 1 – 20, 2 – 26, 3 – 28, 4 – 48, 5 – 84. В скобках указан номер образца в таблице.

зультатом являются так называемые “сверхобменные” медьцеолитные катализаторы, содержащие полиядерные комплексы меди в ионообменных позициях цеолита [1, 6, 7, 10–13] и склонные к образованию фазы CuO при прокаливании или в условиях реакции. Примером таких катализаторов являются и исследуемые в настоящей работе (и в [17]) образцы CuZSM-5 с Cu/Al $\geq 100\%$, полученные из аммиачных растворов ацетата или нитрата меди при pH ~ 10 . Но и здесь следует отметить, что использование аммиачных растворов ацетата меди при pH ~ 10 позволяет получать катализаторы CuZSM-5 с Cu/Al $\sim 400\%$ [17], тогда как в образцах, полученных из аммиачных растворов нитрата меди, достигаются значения Cu/Al $\sim 200\%$ (образцы № 11 и 13, таблица) при прочих равных условиях ионного обмена.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что при 400°C катализаторы A-серии (№ 1–3) более активны по сравнению с образцами N-серии (№ 4–6), полученными при тех же концентрациях меди в растворе. Повышение Cu/Al в катализаторах N-серии при использовании более концентрированных растворов нитрата меди (№ 7 и 8) способствует увеличению активности этих образцов, но и в этих случаях активность образцов N-серии остается ниже по сравнению с образцами A-серии. Это различие сохраняется во всем исследуемом диапазоне температур реакции (300–500°C, рис. 1). Более заметное увеличение активности наблюдается для катализатора N-серии, полученного трехкратным ионным обменом (№ 10), что может быть обусловлено еще большим значением Cu/Al в этом образце. Однако при дальнейшем увеличении Cu/Al до $\sim 200\%$ (образцы № 11 и 13, полученные при использовании аммиачных растворов ни-

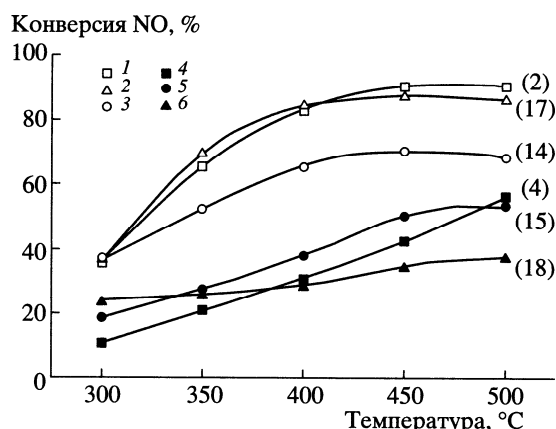


Рис. 2. Зависимость от температуры активности катализаторов CuZSM-5, полученных из подкисленных растворов солей меди: 1 – исходный раствор ацетата меди, pH 5.6; 2 – подкисление исходного раствора ацетата меди азотной кислотой, pH 4.6; 3 – подкисление исходного раствора ацетата меди уксусным ангидридом, pH 4.6; 4 – исходный раствор нитрата меди, pH 5.0; 5 – подкисление исходного раствора нитрата меди азотной кислотой, pH 4.3; 6 – подкисление исходного раствора нитрата меди уксусным ангидридом, pH 4.0. В скобках указан номер образца в таблице.

трата меди с pH ~ 10) роста активности катализаторов N-серии не наблюдается (таблица).

Как видно из рис. 2, активность катализаторов № 2 (A-серия) и № 4 (N-серия) практически не меняется при добавлении в раствор подкисляющего агента с анионом этой же серии (азотной кислоты – в раствор нитрата меди (№ 15), и уксусного ангидрида – в раствор ацетата меди (№ 17)). При введении азотной кислоты в раствор ацетата меди (№ 14) и уксусного ангидрида в раствор нитрата меди (№ 18) наблюдается снижение активности, наиболее заметное для образца № 2 A-серии. При этом сохраняется отмеченное выше (рис. 1) различие в уровне активности образцов указанных серий, что подтверждает превалирующее влияние на процесс ионного обмена химической природы исходной соли меди.

Суммируя результаты настоящей работы и данные [17], полученные в аналогичных условиях измерения каталитической активности, можно заключить, что, независимо от условий ионного обмена, активность катализаторов CuZSM-5 возрастает пропорционально увеличению Cu/Al и достигает максимального значения при Cu/Al, близком к 100%. При более высоких значениях Cu/Al уровень активности остается постоянным вплоть до значений Cu/Al $\sim 400\%$, реализуемых только при использовании для ионного обмена аммиачных растворов солей меди (рис. 3).

Наблюдаемое постоянство активности при Cu/Al $\geq 100\%$ (рис. 3) объясняется тем, что с рос-

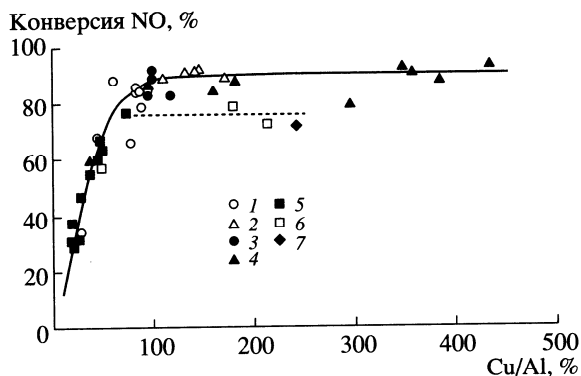


Рис. 3. Зависимость активности катализаторов CuZSM-5 A- и N-серий от Cu/Al при 400°C (включая данные [17]): 1 – образцы A-серии (pH = 4.6–5.9, Si/Al = 30); 2 – образцы A-серии (pH ~ 10, Si/Al = 34 [17]); 3, 4 – образцы A-серии (pH = 5.6–5.9 и pH ~ 10 соответственно; Si/Al = 73 [17]); 5, 6 – образцы N-серии (pH = 3.9–5.0 и pH ~ 10 соответственно; Si/Al = 30); 7 – образец N-серии (pH ~ 10, Si/Al = 45).

том Cu/Al увеличивается доля малоактивных кластеров меди, вплоть до образования неактивной (проверено в специальных опытах) фазы CuO. Образование этих структур, как уже было отмечено выше, обусловлено тем, что при pH ≥ 7 (добавление аммиака к растворам нитрата или ацетата меди) вследствие частичного гидролиза соли меди в процесс ионного обмена кроме катионов Cu²⁺ могут вступать ассоциированные комплексы меди ([CuOH]⁺ и многозарядные ди- и полиоксокомплексы [1, 6, 7, 10–13, 18]).

Это согласуется с выводами [17] о том, что высокую активность CuZSM-5 в реакции селективного каталитического восстановления NO пропаном обеспечивают, главным образом, легко восстанавливаемые катионы Cu⁺, предшественниками которых, вероятнее всего, являются изолированные катионы Cu²⁺ [19].

Очевидно, что для получения высокоактивного катализатора CuZSM-5 со значением Cu/Al ~ 100% наиболее целесообразным является проведение ионного обмена при pH ~ 6 из растворов ацетата меди, гораздо менее концентрированных по сравнению с растворами нитрата меди (таблица). При этом обеспечивается и более высокий уровень предельной активности (рис. 3). Кроме того, использование менее токсичных по сравнению с нитратными растворами ацетата меди, имеющих pH ~ 6 в довольно широком диапазоне концентраций, более предпочтительно с технологической и экологической точек зрения.

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить, что в области pH < 6 химическая природа исходной соли меди (ацетат или нитрат меди) определяет величину Cu/Al в

CuZSM-5 при прочих равных условиях ионного обмена. При pH < 6 и использовании одной и той же соли меди (ацетат или нитрат) Cu/Al возрастает с увеличением концентрации раствора. Понижение pH раствора (подкисление) без изменения его концентрации не влияет на Cu/Al. Независимо от условий ионного обмена, активность катализаторов возрастает пропорционально увеличению Cu/Al и достигает максимального значения при Cu/Al ~ 100 %, после чего остается постоянной вплоть до Cu/Al ~ 400 %. Наиболее оптимальным для синтеза катализаторов CuZSM-5 является использование растворов ацетата меди с pH ~ 6.

Авторы выражают благодарность С.А. Яшник за приготовление катализаторов № 14 и 17 (таблица).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Torre-Abreu C., Ribeiro M.F., Henriques C., Ribeiro F.R. // Appl. Catal. B: Environmental. 1997. V. 11. № 3–4. P. 383.
2. Sullivan J.A., Cunningham J. // Appl. Catal. B: Environmental. 1998. V. 15. № 3–4. P. 275.
3. Iwamoto M., Yahiro H. // Catal. Today. 1994. V. 22. № 1. P. 5.
4. Sato S., Yu-u Y., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M. // Appl. Catal. 1991. V. 70. № 1. L1.
5. Iwamoto M., Yahiro H., Tanda K., Mizuno N., Mine Y., Kagawa S. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 3727.
6. Kharas K.C.C. // Appl. Catal. B: Environmental. 1993. V. 2. № 2–3. P. 207.
7. Chajar Z., Primet M., Praliaud H., Chevrier M., Gauthier C., Mathis F. // Appl. Catal. B: Environmental. 1994. V. 4. № 2–3. P. 199.
8. Ciambelli P., Corbo P., Gambino M., Migliardini F. // Proc. CAPoC4. Brussels, 1997. V. 1. P. 109.
9. Bapper P. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. С. 10.
10. Walker A.P. // Catal. Today. 1995. V. 26. № 2. P. 107.
11. Zhang Y., Leo K.M., Sarofim A.F., Hu. Z., Flytzani-Stephanopoulos M. // Catal. Lett. 1995. V. 31. P. 75.
12. Valyon J., Hall W.K. // Catal. Lett. 1993. V. 19. P. 109.
13. Praliaud H., Mikhaïlenko S., Chajar Z., Primet M. // Appl. Catal. B: Environmental. 1998. V. 16. № 4. P. 359.
14. Bell V.A., Feeley J.S., Deeba M., Farrauto R.J. // Catal. Lett. 1994. V. 29. № 1–2. P. 15.
15. Connerton J., Jojner R.W. // Proc. CAPoC4. Brussels, 1997. V. 2. P. 157.
16. Matyshak V.A., Il'ichev A.N., Ukharsky A.A., Korchak V.N. // J. Catal. 1997. V. 171. № 1. P. 245.
17. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Цикоза Л.Т., Яшник С.А., Сазонов В.А., Кузнецов В.В., Лузгин М.В., Калинин А.В., Веринга Х. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 6. С. 928.
18. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 101.
19. Li Y., Terry L., Slager T.L., Armor J.N. // J. Catal. 1994. V. 150. № 2. P. 388.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 546.56'831–31:541.123.2

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ МЕДИ И СТРУКТУРА
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ CuO-ZrO_2 ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСПЛАВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

© 2005 г. Н. Т. Васенин*, А. А. Федорова**, В. Ф. Ануфриенко*, Т. В. Ларина*,
И. В. Морозов**, Е. А. Паукштис*, З. Р. Исмагилов*

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: fedorova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.11.2004 г.

Для катализаторов CuO-ZrO_2 , полученных с использованием расплава нитрата аммония, методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) показано образование оксидных кластерных структур меди, начиная с концентрации меди 0.5 ат. %. Установлено, что для образцов с концентрацией меди 20 ат. % начинают проявляться образования дисперсных частиц фазы CuO . Образование объемной фазы CuO для системы CuO-ZrO_2 обнаружено для образцов с содержанием меди более 40 ат. %. Отсутствие зависимости ЭСДО от температуры прокалывания позволило прийти к заключению, что ионы меди стабилизируются в виде аномального твердого раствора. Методом ЭСДО обнаружены интервалентные переходы $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^+$, что связано с легкостью восстановления ионов меди в оксидных кластерных структурах.

Системы на основе диоксида циркония, допированного оксидами *d*-металлов, в последнее время привлекают большое внимание исследователей как перспективные катализаторы [1–5]. При введении в ZrO_2 оксидов двух- или трехвалентных переходных металлов происходит стабилизация его высокотемпературных тетрагональной (*t*- ZrO_2) или кубической (*c*- ZrO_2) модификаций со структурой флюорита, обладающих высокой подвижностью кислорода. Одной из наиболее перспективных является система CuO-ZrO_2 , проявляющая высокую каталитическую активность в таких реакциях как окисление монооксида углерода [1, 2], метана [1, 3], синтез метанола [2].

Несмотря на то, что в системе CuO-ZrO_2 не установлено существование областей равновесных твердых растворов и отсутствуют какие-либо медно-циркониевые соединения [4], в ряде работ были обнаружены различные состояния меди в матрице ZrO_2 : в виде изолированных ионов Cu^{2+} [1, 3], оксидных кластеров [2, 3], монослоя на поверхности [5], мелких частиц CuO [3]. Несомненно, что особенности электронного состояния меди и взаимного распределения ионов в образце зависят от способа получения данного образца, однако этот вопрос вплоть до настоящего времени остается малоизученным. Нами предложен новый оригинальный метод синтеза образцов системы CuO-ZrO_2 с использованием расплава нитрата аммония и изучено состояние меди методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и

электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали реактивы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 марки “х.ч.”. Смесь гидратов нитратов меди и циркония с пятикратным молярным избытком нитрата аммония нагревали в течение 30 мин в стеклянном стакане на открытом воздухе при постепенном повышении температуры до 250°C. При этом наблюдалось образование расплава и его последующее разложение, сопровождавшееся сильным газовыделением и вспениванием реакционной смеси. Затем образцы отжигали в печи при температуре 500, 600 или 700°C в течение 2 ч. Были синтезированы образцы CuO-ZrO_2 с содержанием меди от 0.5 до 95 ат. %, а также чистые CuO и ZrO_2 . Полученные образцы с содержанием меди <25–30 ат. % были зеленого цвета, а с большим содержанием меди – темно-зеленого и черного.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе ДРОН-3М (CuK_α -излучение, интервал углов $2\theta = 20\text{--}70^\circ$) и на приборе FR-552 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, внутренний стандарт Ge). Идентификацию фаз осуществляли с помощью банка данных порошковых рентгенограмм PCPDFWIN [6].

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM 840A (Япония). Состав поверхности определяли методом локаль-

ного рентгеноспектрального анализа с помощью приставки к электронному микроскопу. Для определения удельной поверхности полученных образцов использовали метод тепловой десорбции азота; измерения проводили на приборе ASAP 2020 фирмы "Micromeritics".

Для исследования методом ЭСДО образцы CuO-ZrO_2 помещали в кювету ($\sim 2 \text{ см}^3$) и снимали на спектрометре UV-2501 PC "Shimadzu" в диапазоне $11000\text{--}54000 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЭПР были получены на приборе Bruker 200D ($\lambda = 3 \text{ см}$) при 77 и 300 К. Значения параметров ЭПР определялись сравнением с ДФПГ (дифенилпикрилгидразил).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом электронной микроскопии и измерением пористости показано, что полученные образцы состоят из мезопористых частиц с размерами 10–100 мкм и имеют удельную поверхность 10–80 $\text{м}^2/\text{г}$.

На рентгенограмме полученного чистого ZrO_2 присутствуют линии тетрагональной (t) и моноклинной (m) модификаций ZrO_2 , причем при увеличении температуры отжига от 500 до 700°C относительное содержание фазы m- ZrO_2 увеличивается. На рентгенограммах образцов CuO-ZrO_2 до содержания меди 20 ат. % видны только линии t- ZrO_2 и не наблюдаются линии CuO. При малом содержании меди (<5 ат. %) на рентгенограммах также присутствуют слабые линии m- ZrO_2 . Переход метастабильной фазы t- ZrO_2 в m- ZrO_2 наблюдается при отжиге выше 600°C. Он сопровождается образованием кристаллической фазы CuO и уменьшением удельной поверхности образца. Уменьшение поверхности может быть обусловлено сегрегацией CuO в порах в результате распада системы CuO-t-ZrO_2 . Минимальное содержание CuO, начиная с которого на рентгенограмме появляются линии оксида меди (II), составляет 20–25 ат. %, что согласуется с литературными данными по растворимости CuO в ZrO_2 [1, 3]. Это также согласуется с результатами эксперимента по обработке образца с содержанием меди 40 ат. % концентрированной HNO_3 , после чего содержание меди на поверхности образца по данным локального рентгеноспектрального анализа понизилось до 25 ат. %, а на рентгенограмме исчезли линии CuO.

Спектры ЭПР

Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} (электронная конфигурация d^9) изучены для большого количества комплексов [7] и оксидных систем, в том числе проявляющих каталитическую активность [8]. Как правило, в кислородном окружении ионы Cu^{2+} стабилизируются в октаэдрических кристаллических полях с разной степенью тетрагональ-

ного искажения. Значения параметров спектров ЭПР октаэдрически координированных ионов Cu^{2+} лежат в области $g_{\parallel} = 2.39\text{--}2.41$, $A_{\parallel} = 120\text{--}130 \text{ Гс}$, $g_{\perp} = 2.07\text{--}2.08$. Часто наблюдаемое тетрагональное искажение октаэдра (вытягивание) сопровождается уменьшением g_{\parallel} и увеличением константы сверхтонкой структуры (СТС) A_{\parallel} . Для изолированных ионов Cu^{2+} , стабилизированных в виде твердого раствора замещения, особенности координационного окружения определяют значения параметров спектров ЭПР. Например, спектры ЭПР изолированных ионов Cu^{2+} , образующих твердые растворы замещения в идеальных октаэдрических матрицах MgO и CaO, являются изотропными (спектры ЭПР псевдожидкости) с параметрами $g_0 = 2.186$, $A_0 = 18 \text{ Гс}$ и $g_0 = 2.22$, $A_0 = 8 \text{ Гс}$ соответственно [9].

Образование ассоциатов (или кластеров) ионов Cu^{2+} в оксидных катализаторах обычно сопровождается уширением линий спектра за счет диполь-дипольного взаимодействия [8]. Кроме того, часто в ассоциатах имеет место упорядочение ионов Cu^{2+} с обменным взаимодействием между ними, что приводит к различным проявлениям в спектрах ЭПР этих ионов [9]. В некоторых случаях, за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера, наблюдается исчезновение СТС и появление спектров с аномальным соотношением g-факторов ($g_{\parallel} < g_{\perp}$). Это связано со способом упорядочения осей симметрии ионов в ассоциатах. Подобное влияние упорядочения за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера на спектры ЭПР ионов Cu^{2+} ранее было доказано для системы $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$ (при $x > 0.2$) [10] и обнаружено для цеолитов Cu-ZSM-5 [11]. Таким образом, анализ параметров спектров ЭПР позволяет определять различные особенности состояния ионов Cu^{2+} в изучаемой системе – координационное состояние изолированных ионов Cu^{2+} , наличие кластеров и особенности ассоциированных ионов Cu^{2+} в них.

Нами были изучены спектры ЭПР образцов ZrO_2 и CuO-ZrO_2 , прокаленных при разных температурах (500, 600, 700°C). Обнаружено, что для исходного ZrO_2 , прокаленного при 500°C, наблюдается спектр ЭПР радикала NO_2 с ромбической анизотропией g и A тензоров (рис. 1, I) и со следующими величинами параметров: $g_1 = 2.0046$, $g_2 = 2.0015$, $g_3 = 1.99$, $A_1 = 52 \text{ Гс}$, $A_2 = 67.5 \text{ Гс}$, $A_3 = 50 \text{ Гс}$, хорошо совпадающими с известными данными для этого радикала [12]. Повышение температуры прокалывания до 700°C приводит к исчезновению спектра ЭПР радикала с одновременным появлением аксиального спектра ЭПР ионов Zr^{3+} (d_1 -ион) с параметрами $g_{\perp} = 1.975$ и $g_{\parallel} = 1.96$ (рис. 1, 3). Отметим, что интенсивность спектра ЭПР ионов Zr^{3+} очень мала. Особенности спектра ЭПР ионов Zr^{3+} ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) определенно свидетельствуют о тетрагонально сжатой октаэдрической координации ионов Zr^{3+} подобной цирконильным

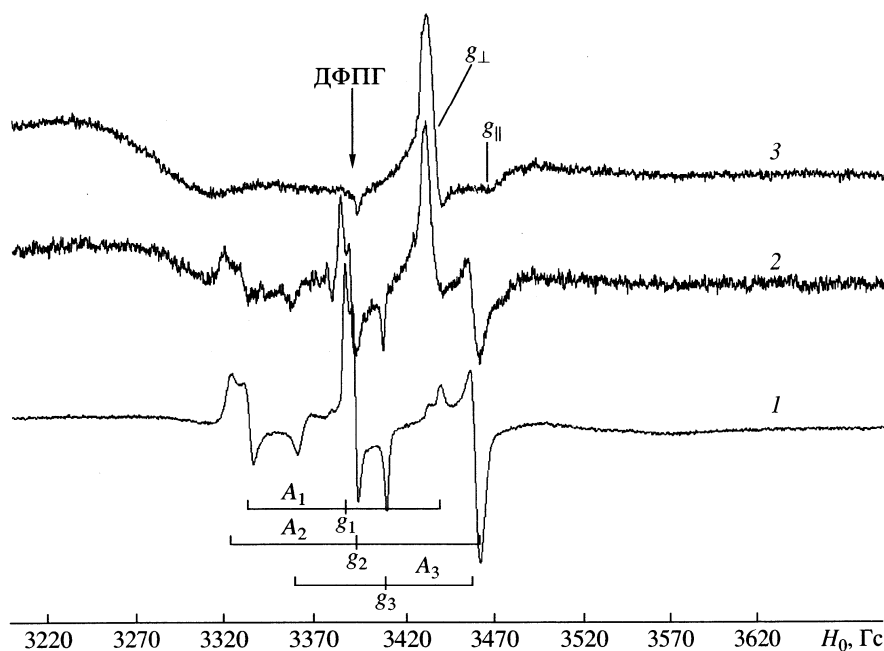


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ZrO_2 при разных температурах прокаливания: 500 (1), 600 (2), 700°C (3).

ионам ZrO^+ или известным ванадильным комплексам VO_2 [13]. Образование таких комплексов сопровождается заметным расщеплением t_{2g} -терма и стабилизацией неспаренного электрона на d_{xy} -орбитали [13].

Таким образом, при использовании данного способа получения ZrO_2 наблюдается образование радикала NO_2 из нитратных групп и последующее восстановление ZrO_2 при прокаливании при 600 и 700°C с образованием ионов Zr^{3+} , дающих спектры ЭПР. Это, по-видимому, связано с образованием изолированных полостей в образце, в которых мог бы удерживаться газообразный NO_2 . Аналогичное образование парамагнитных азотсодержащих групп и ионов Mo^{5+} (d^1 -ион) было обнаружено методом ЭПР при термическом разложении парамолибдата аммония [14].

Следует отметить, что в спектрах ЭПР всех образцов $CuO-ZrO_2$ наблюдаются спектры ЭПР только ионов Cu^{2+} и не наблюдаются спектры молекул NO_2 и ионов Zr^{3+} . Из анализа полученных спектров ЭПР определенно следует, что катионы Cu^{2+} в образцах присутствуют, по крайней мере, в двух различных состояниях – в виде изолированных ионов и в виде обменносвязанных ассоциатов. Для всех образцов $CuO-ZrO_2$ с содержанием меди от 0.5 до 3 ат. % при низкой температуре прокаливании (500°C) наблюдаются спектры ЭПР (рис. 2, 1) изолированных ионов Cu^{2+} с параметрами $g_{\parallel} = 2.36 \pm 0.01$ и $A_{\parallel} = 125 \pm 5$ Гс, $g_{\perp} = 2.08 \pm$

± 0.01 , соответствующие ионам Cu^{2+} в тетрагонально-искаженном октаэдрическом кристаллическом поле [9]. В области g_{\perp} спектры весьма сложные, но на фоне диполь-дипольно уширенных спектров можно выделить спектр обменно-связанных ионов без СТС. Замечено (рис. 3), что увеличение температуры прокаливании образцов с содержанием меди более 1.5 ат. % сопровождается уменьшением интенсивности спектров ЭПР изолированных ионов Cu^{2+} и увеличением интенсивности спектра обменно-связанных ионов (часть А спектра рис. 3). Появление обменно-связанного спектра является несомненным для образцов с 2–3 ат. % меди (рис. 2) с аксиальной анизотропией g -фактора, причем для такого спектра значение g_{\parallel} вероятно меньше g_{\perp} и $g_{\parallel} > g_e$. Следуя работе [10], на первый взгляд можно было бы предполагать, что обменный спектр обусловлен упорядочением ионов Cu^{2+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера. Однако нечеткость спектра ЭПР не позволяет однозначно определить его параметры.

Важно отметить, что увеличение температуры прокаливании до 600 и 700°C образцов с содержанием меди от 0.5 до 3 ат. % не приводит к заметному изменению параметров спектров ЭПР изолированных и ассоциированных ионов Cu^{2+} . Хотя, казалось бы, спектры ЭПР должны заметно изменяться, так как по данным РФА прокалывание образцов $CuO-ZrO_2$ выше 600°C приводит к переходу тетрагональной модификации ZrO_2 в моно-

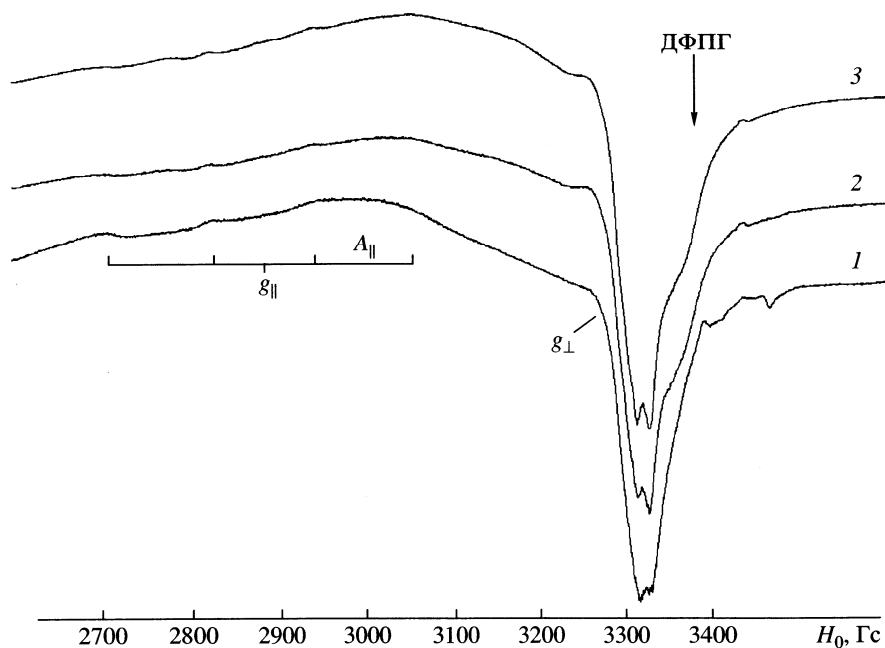


Рис. 2. Спектры ЭПР системы CuO-ZrO_2 (0.5 ат. % Cu) при разных температурах прокаливания. Обозначения см. рис. 1.

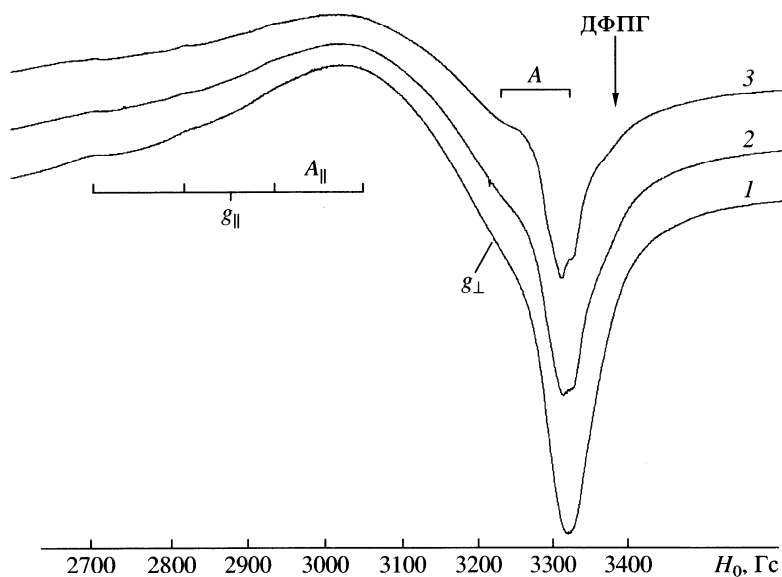


Рис. 3. Спектры ЭПР системы CuO-ZrO_2 (2.5 ат. % Cu) при разных температурах прокаливания. Обозначения см. рис. 1.

клинную. Из этого следует, что изолированные и ассоциированные ионы меди, вероятно, стабилизируются не в регулярных позициях структуры ZrO_2 , а на поверхности или между кристаллитами ZrO_2 в виде межблочных границ с заметным взаим-

ным упорядочением ионов Cu^{2+} подобно упорядочению ионов V^{4+} в межблочных границах структур когерентного сращивания, обнаруженных в ванадий-титановых оксидных катализаторах [15]. Увеличение содержания меди в системе CuO-ZrO_2

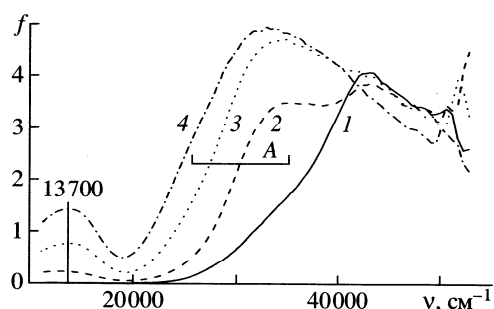


Рис. 4. ЭСДО образцов, прокаленных при 500°C: 1 – исходный ZrO_2 , 2 – $ZrO_2 + 0.5$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 1.5$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 3.0$ ат. % Cu; f – функция Кубелки–Мунка, ν – волновое число.

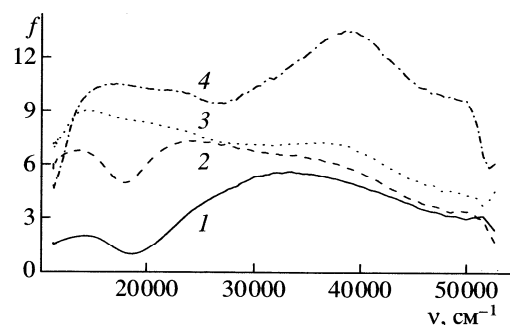


Рис. 5. ЭСДО образцов, прокаленных при 500°C: 1 – $ZrO_2 + 5.0$ ат. % Cu, 2 – $ZrO_2 + 15$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 30$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 80$ ат. % Cu. Обозначения см. рис. 4.

выше 5 ат. % не приводит к заметному росту интенсивности спектров ЭПР ни изолированных, ни ассоциированных ионов. Не наблюдается также появления каких-либо других спектров ЭПР.

Таким образом, можно предположить, что при содержании 5 ат. % Cu в образцах образуются медьсодержащие оксидные кластеры, спектры ЭПР которых не наблюдаются в области температур 77–300 К за счет сильного обменного взаимодействия между ионами [16]. Следует отметить, что значительная часть меди существует в форме оксидных кластерных структур уже в образце с содержанием меди только 0.5 ат. %, поскольку для этого образца интегральная интенсивность спектра ЭПР не превышает 10% от общего содержания меди.

Электронные спектры диффузного отражения

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) меди в различных оксидных катализаторах характеризуются двумя главными особенностями [8]. Во-первых, в области 11000–13000 cm^{-1} часто наблюдаются полосы поглощения, соответствующие $d-d$ -переходам за счет расщепления 2D термина иона Cu^{2+} в октаэдрической или в искаженной октаэдрической координации. Это в целом соответствует значениям g -факторов спектров ЭПР, так как величины g -факторов, как известно, определяются в основном величинами расщепления t_{2g} и e_g -термов [7]. Во-вторых, главная особенность ЭСДО меди в оксидных катализаторах связана с тем, что часто для таких систем является энергетически выгодной стабилизация ионов Cu^{2+} в виде оксидных кластеров с квадратной координацией атомов Cu, дающих полосы переноса заряда (ППЗ) лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} с большой экстинкцией [8]. Подобные кластерные структуры были обнаружены ранее для ряда медьсодержащих катализаторов, например, для Cu–Y-цеолита [16] и для Cu–ZnO

[17]. Отметим, что такие кластерные структуры не связаны с образованием мелких частиц CuO , для которых, за счет появления проводимости, спектр ЭСДО имеет большой фон поглощения.

Для исходного ZrO_2 в ЭСДО наблюдается край фундаментального поглощения (КФП) при 37000–40000 cm^{-1} (рис. 4, 1). Это согласуется с шириной запрещенной зоны, получаемой теоретическим анализом зонной структуры ZrO_2 [18]. Обнаружено, что положение КФП слабо зависит от температуры прокалывания (500, 600, 700°C) и от содержания меди в образце. На фоне КФП, уже при малых содержаниях меди (0.5 ат. %), четко проявляются ППЗ медных оксидных кластеров при 27000–32000 cm^{-1} (рис. 4, область А). Заметим, что энергия этих ППЗ близка к энергии ППЗ оксидных кластерных структур меди, обнаруженных для разных медьсодержащих катализаторов ранее [16, 17]. Увеличение содержания меди до 3 ат. % сопровождается смещением полос переноса заряда в низкочастотную область до 25000–27000 cm^{-1} , что, возможно, связано с укрупнением оксидных кластеров. Структура оксидных кластеров, образующихся при больших концентрациях меди (3.0 ат. % и выше), требует дополнительного обсуждения, однако ясно, что такие кластеры весьма далеки от фазы CuO .

Следует отметить, что при увеличении концентрации меди от 5 ат. % до 30 ат. % энергия ППЗ оксидных кластеров смещается мало (рис. 5) по сравнению со смещением ППЗ в области концентраций меди 0.5–3.0 ат. %. Интенсивность полосы поглощения 32000–35000 cm^{-1} при этом увеличивается с ростом содержания меди до 20–25 ат. % и затем не изменяется. При больших концентрациях меди (30–95 ат. %) наблюдаются спектры ЭСДО, типичные для CuO – с КФП в области 12000–20000 cm^{-1} и большим общим поглощением в УФ-области без четкого проявления $d-d$ -переходов (рис. 5). Можно предположить, что начиная с концентрации меди 20–25 ат. % появляется

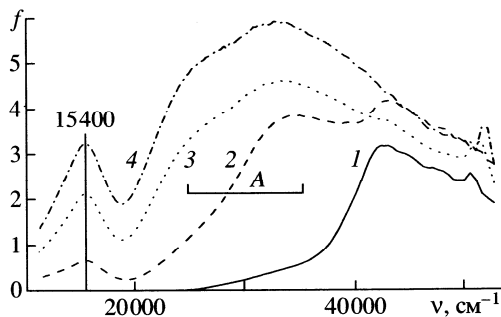


Рис. 6. ЭСДО образцов, прокаленных при 700°C: 1 – исходный ZrO_2 , 2 – $ZrO_2 + 0.5$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 1.5$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 3.0$ ат. % Cu. Обозначения см. рис. 4.

тонкий слой CuO на поверхности CuO– ZrO_2 . Это согласуется с тем, что содержание меди на поверхности на 10–30% превышает среднее объемное содержание меди в образце, как было показано с помощью метода локального рентгеноспектального анализа.

Для образцов, прокаленных при 500°C, в видимой области наблюдаются $d-d$ -переходы изолированных ионов Cu^{2+} в области 13000–14000 cm^{-1} (рис. 4, 5). Энергии таких переходов соответствуют расщеплению $t_{2g}-e_g$ -термов для ионов Cu^{2+} в октаэдрической кислородной конфигурации с тетрагональным искажением. Причем энергии $d-d$ -переходов таких образцов типичны для ионов Cu^{2+} в слабоискаженной октаэдрической кислородной координации (13000–14000 cm^{-1}) [8]. Их интенсивность увеличивается с увеличением содержания меди до 5 ат. %.

Для образцов, прокаленных при 600 и 700°C, наблюдаются очень узкие интенсивные полосы поглощения в области 16000 cm^{-1} , на фоне которых $d-d$ -переходы в области 13000 cm^{-1} практически не выделяются (рис. 6). Для изолированных ионов Cu^{2+} в окружении кислородсодержащих лигандов “сдвинуть” в эту область $d-d$ -переходы маловероятно, так как это требует сильной ковалентной связи анионов кислорода с ионами меди [19], что невозможно для анионов оксидных систем. Можно было бы предположить, что для ионов Cu^{2+} возможен кооперативный эффект Яна–Теллера [10], при котором за счет орбитального упорядочения увеличивается искажение октаэдрической координации. Однако из смещения энергии полос поглощения в область 16000 cm^{-1} для образцов, прокаленных при 600 и 700°C, определенно вытекает, что такому возможному $d-d$ -переходу должен соответствовать еще один переход в низкочастотной области, вероятно в интервале 11000–12000 cm^{-1} . Анализ ЭСДО этих образцов показывает, что идентифицировать такой пере-

ход трудно или даже невозможно. Таким образом, предположение об упорядочении ионов Cu^{2+} , приводящему к сдвигу $d-d$ -переходов за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера, также является маловероятным.

Анализ ЭСДО образцов, прокаленных при 600 и 700°C, позволяет сделать предположение, что на фоне полосы поглощения $d-d$ -переходов в области 11000–12000 cm^{-1} , появляется независимый переход 16000 cm^{-1} . Есть все основания считать [19], что этот переход обусловлен интервалентными переходами $Cu^{2+}-Cu^+$, подобно переходам, обнаруженным нами ранее для медь-оксидных катализаторов [17]. Большая интенсивность таких переходов хорошо известна. Очевидно, что в таком виде стабилизируется только часть меди. Появление узких полос поглощения интервалентных переходов свидетельствует о том, что пары ионов $Cu^{2+}-Cu^+$ являются весьма однородными, что, вероятно, свойственно однородности исходных окисленных кластерных структур меди. Не исключено, что таковыми могут быть линейные оксидные структуры меди $O-Cu^{2+}-O-Cu^{2+}-O-Cu^{2+}-O$, стабилизация и легкость к восстановлению которых обнаружена нами для Cu–ZSM-5 – цеолитов [20]. Конечно, такое предположение требует дополнительных исследований.

Появление ионов Cu^+ в результате отжига образцов при температуре 600 и 700°C по аналогии с работой [21] можно объяснить следующим образом. В результате отжига при температуре выше 600°C происходит фазовый переход $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. Хорошо известно, что в тетрагональной модификации ZrO_2 наблюдается дефицит по кислороду, в то время как состав моноклинной модификации соответствует стехиометрическому ZrO_2 . В результате в процессе этого перехода может происходить восстановление: в случае чистого образца ZrO_2 Zr^{4+} может восстанавливаться до Zr^{3+} , а в случае смешанных образцов CuO– ZrO_2 часть ионов Cu^{2+} может восстанавливаться до Cu^+ .

Анализ спектров ЭПР и ЭСДО системы CuO– ZrO_2 позволяет сделать некоторые выводы о распределении меди в этой системе. Во-первых, интенсивность спектров ЭПР является слабой и, даже для образца с 0.5 ат. % Cu, наблюдается не более 10% от общего содержания меди. Значительная же часть меди стабилизируется в виде оксидных кластерных структур, не проявляющихся в ЭПР и дающих в ЭСДО полосы переноса заряда лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} .

Во-вторых, остается неясной природа твердых растворов CuO в ZrO_2 . Из анализа ППЗ лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} можно сделать вывод, что с ростом концентрации меди до 20–25 ат. % растут только размеры оксидных кластерных структур без образования областей CuO. Вероятно, стабилизация оксидных класте-

ров меди в ZrO_2 подобна обнаруженным аномальным твердым растворам в низкотемпературных катализаторах $CuO-ZnO$ синтеза метанола [22]. При этом большая растворимость связывается с анионным модифицированием ZnO ; для нашего случая подобное модифицирование ZrO_2 при синтезе весьма вероятно. В таком случае речь идет определенно не о твердых растворах замещения и в какой-то мере не о твердых растворах внедрения. Следуя логике работы [22], такие оксидные кластеры меди назовем аномальными твердыми растворами. В связи с вышесказанным становится понятным, что энергия ППЗ таких оксидных кластеров в системе $CuO-ZrO_2$ слабо меняется при увеличении температуры прокаливания от 500 до 700°C, поскольку трудно ожидать заметного изменения межслоевых пространств ZrO_2 при увеличении температуры прокаливания. Отметим также, что при увеличении концентрации меди от 3 ат. % и выше для образцов $CuO-ZrO_2$, прокаленных при 600 и 700°C, также наблюдается появление полосы поглощения в области 16000 см^{-1} , вероятно обусловленной интервалентными переходами $Cu^{2+}-Cu^+$ за счет частичного восстановления оксидных кластеров при прокаливании на воздухе. Замеченная особенность оксидных кластерных структур меди – появление их частичного восстановления при повышении содержания меди – вероятно, является характерной особенностью стабилизации таких кластеров в системе $CuO-ZrO_2$.

Таким образом, можно заключить, что в расплаве нитрата аммония при разложении гидратов нитратов циркония и меди образуются мезопористые частицы аномального твердого раствора CuO в $t-ZrO_2$ с размерами 10–100 мкм. Максимальная растворимость CuO в ZrO_2 равна 20–25 ат. %. Кроме однородного распределения CuO в ZrO_2 как аномального твердого раствора [22], медь присутствует в виде тонкого слоя CuO на поверхности частиц твердого раствора. Обнаружена важная роль стабилизации меди в виде упорядоченных структур в межблочных областях, вероятно, по типу структур когерентного сращивания [15].

Авторы выражают благодарность сотрудникам Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова М.А. Новожилову за исследование образцов методом электронной микроскопии, Ю.А. Великодному и Ф.М. Спиридонову за проведение рентгенофазового анализа, а также сотруднице Института катализа СО РАН Т.М. Юрьевой за ценные замечания. Данная работа выполнена при частичной фи-

нансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32734а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dongare M.K., Ramaswamy V., Gopinath C.S. et al. // J. Catal. 2001. V. 199. P. 209.
2. Zhou R.-X., Yu T.-M., Chen X.-Y., Zheng X.-M. // Appl. Surface Science. 1999. V. 148. P. 263.
3. Kundakovic Lj., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 171. P. 13.
4. Afanasiev P., Geantet C. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1725.
5. Zhao B.-Y., Xu X.-P., Ma H.-R. et al. // Catal. Lett. 1997. V. 45. P. 237.
6. PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD.
7. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
8. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г. и др. // Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 113.
9. Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 1391.
10. Reinen D., Friebel C. // Struct. Bonding. 1979. V. 37. P. 1.
11. Anufrienko V.F., Poluboyarov V.A., Vostrikova L.A., Ione K.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 25. № 1-2. P. 39.
12. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 310 с.
13. Kivelson D., Lee S.K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 4. P. 1896.
14. Максимов Н.Г., Андрушкевич Т.В., Тюрин Ю.Н., Ануфриенко В.Ф. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 472.
15. Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. // Там же. 2000. Т. 41. № 4. С. 628.
16. Шинкаренко В.Г., Ануфриенко В.Ф., Боресков Г.К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 410.
17. Hadzhieva F.S., Anufrienko V.F., Yurieva T.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 30. P. 85.
18. Foster A.S., Sulimov V.B., F. Lopez Gejo // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 224108.
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 445 с.
20. Ануфриенко В.Ф., Яшиник С.А., Булгаков Н.Н. и др. // Докл. АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 67.
21. Matta J., Lamonier J.F., Abi-Aad E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. № 1. P. 4975.
22. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Кригер Т.А. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 464.

Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5

Svetlana A. Yashnik, Zinifer R. Ismagilov*, Vladimir F. Anufrienko

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

Available online 21 October 2005

Abstract

The effect of ion exchange conditions, such as Si/Al ratio, precursor copper salt, pH and concentration of the solution, on the catalytic activity in SCR of NO by propane and on the electronic state of copper ions in Cu-ZSM-5 has been studied. The NO conversion in NO SCR by C₃H₈ has been found to reach a maximum value at Cu/Al ratio about 0.37–0.4 and remain constant at higher Cu/Al.

ESR and UV–vis DR spectroscopy have been used to elucidate stabilization conditions of copper ions in Cu-ZSM-5 zeolites as isolated Cu²⁺ ions, chain copper oxide structures and square-plan oxide clusters. The ability of copper ions for reduction and reoxidation in the chain structures may be responsible for the catalytic activity of Cu-ZSM-5. These transformations of copper ions are accompanied by the observation of intervalence transitions Cu²⁺–Cu⁺ and CTLM of the chain structures in the UV–vis spectra.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cu-ZSM-5; Copper-exchanged zeolite; Copper electron state; ESR; UV–vis DRS

1. Introduction

The high catalytic activity of metal-substituted zeolites in selective catalytic reduction (SCR) of NO by hydrocarbons has been established in publications by Iwamoto [1] and Held [2]. Due to significant practical importance, a great number of papers devoted to the study of the unique catalytic properties of metal-substituted zeolites and the nature of their active sites have been published thereafter.

At present, it is well known that among metal-substituted zeolites copper-substituted zeolites (Cu-ZSM-5) are the most effective in SCR of NO by C₂–C₄ hydrocarbons in the presence of excess oxygen. The catalytic activity depends on the reaction temperature [3–5], the hydrocarbon used for reduction [1,3], NO/C_xH_y ratio [4,6], oxygen [4,6–8] or water [3] concentration in the feed, and, especially, on the Cu/Al ratio [1,3,5,9]. Overexchanged Cu-ZSM-5 (Cu/Al > 0.5) catalysts exhibit superior catalytic activity and stability both in direct decomposition of NO [1,10] and in selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons [1,3–5,11,12]. Based on the literature data, the following conclusion can be made. The catalytic

activity of Cu-ZSM-5 in NO SCR by hydrocarbons (propane, in particular) increases with the growth of the Cu exchange level and reaches a maximum at Cu/Al ratio close to ~100% [3,4,11]. Further increase of the Cu/Al ratio up to 450% [3,5] does not affect the NO conversion [3,5,11]. However, the practical use of this conclusion remains unproven because many authors report very different conditions (atomic Si/Al ratio [12], precursor copper salt [11], pH of ion exchange solution [5,12], and temperature [12]) for Cu-ZSM-5 preparation.

Various spectroscopic and physicochemical methods are widely used for elucidation of the nature of copper active states in Cu-ZSM-5 catalysts [5,7,11,13–24]. Copper dimers [Cu–O–Cu]²⁺ [10,13,24–28] or bis-[Cu–μ–(O)₂–Cu]²⁺ [29–34] have been proposed to be active sites in NO decomposition. There are even more debates on the type of active sites of Cu-ZSM-5 catalysts in NO SCR by hydrocarbons. Isolated Cu²⁺ [11,35–37] and Cu⁺ [1,37,38] ions, oxide CuO- and Cu₂O-like clusters [6,39,40], as well as copper dimer [Cu–O–Cu]²⁺ [22] have been suggested to act as active sites in NO SCR by hydrocarbons.

According to the electron spin resonance (ESR) data, copper cations in Cu-ZSM-5 catalysts calcined in air are believed to be isolated Cu²⁺ ions in two types of distorted octahedral coordination: square pyramidal and square-plane [4,14–19]. Isolated Cu²⁺ ions in square pyramidal coordination pre-

* Corresponding author. Tel.: +7 3832 341219; fax: +7 3832 397352.

E-mail address: zri@catalysis.nsk.su (Z.R. Ismagilov).

dominate in Cu-ZSM-5 zeolites with low exchange level [14,18,19], while those in square-plane coordination are dominant in catalysts with high Si/Al ratio and/or high copper content [14,18,19].

The formation of copper dimers with extralattice oxygen (ELO) bridges $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ located at cation-exchange positions of ZSM-5 framework is most likely for overexchanged zeolites [10,13,20,22–24]. Such copper dimers have been proposed on the basis of mass spectrometric analysis of the amount of oxygen removed during thermal treatment in He [21,41]. The low temperature peaks observed during thermal reduction of Cu-ZSM-5 by H_2 or CO have been also accounted for presence of oxocations [24,41]. In a number of papers the authors using UV–vis diffuse reflectance (UV–vis DR) spectroscopy associate strong absorption bands at $22\,700\text{ cm}^{-1}$ [27,37,42] and eventually at $31\,200\text{ cm}^{-1}$ [37] with the presence of copper dimers bridged by a single oxygen atom. An ESR signal attributed to $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ oxocations is observed in Cu–Y [43] and Cu–MOR [14,44], but not in Cu-ZSM-5 [14,17].

The O_2 -bridged Cu pairs, $[\text{CuO}_2\text{Cu}]$, have been originally proposed in a theoretical DFT contribution [45], which showed high stability of such oxocations. The bis- $(\mu\text{-oxo})$ dicopper core, $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, is assumed to be characterised by an intense absorption band at $22\,700\text{ cm}^{-1}$ and a relatively weaker band at $30\,000\text{ cm}^{-1}$ in the UV–vis DR spectra [31–34], while no corresponding ESR signal is detected [31,33].

Recently, we have shown that in addition to isolated Cu^{2+} ions and oxide clusters, calcined Cu-ZSM-5 catalysts contain chain-like $\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots$ structures located inside the zeolite channels [46–48]. These chains are stabilized by water molecules coordinated in the equatorial (xy) plane around the copper ions (z -axis is along the chains). Due to a strong exchange interaction between Cu^{2+} ions, these chains cannot be observed in the ESR spectra of calcined Cu-ZSM-5 samples. However, they are precursors of chain-like structures observed by ESR [46] and UV–vis DR [47,48] spectroscopy after heat treatment under vacuum at 150–400 °C. The dehydration leads to stabilization of chain-like $\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots$ structures with coordination number (c.n.) = 2 inside the zeolite channels. The chain-like structure with c.n. = 2 have characteristic charge transfer ligand-to-metal (CTLM) transitions that are red shifted relative to CTLM transitions typical for copper-oxide clusters ($18\,000\text{--}23\,000$ and $28\,000\text{--}30\,000\text{ cm}^{-1}$, respectively) [47,48]. Quantum chemical analysis of such chains proves the appearance of CTLM transitions in the low frequency region [47]. Recently, similar linear bi- and polynuclear oxo/hydroxocomplexes have been proposed for stabilization of iron inside the channels of Fe-ZSM-5 on the basis of Mössbauer spectra [49].

The redox properties of Cu-ZSM-5, in particular the capability for reduction of Cu^{2+} to Cu^+ in the absence of nitrogen oxide, remain an open question. Using ESR, XANES and photoluminescent measurements, it has been shown that paramagnetic Cu^{2+} cations (spin $S = 1/2$, d^9 -ion) are reduced to diamagnetic Cu^+ cations ($S = 0$, d^{10} -ion) during heat treatment above 400 °C under vacuum [13,18,20,21,23] or in helium flow

[24]. A similar effect is also observed in CO [23] and NO [22] atmosphere at lower temperatures. On the other hand, high stability of isolated Cu^{2+} ions in Cu-ZSM-5 zeolites to reduction during vacuum heat treatment has been noticed in a number of papers [11,14,36,50]. Although both types of copper cations (Cu^{2+} and Cu^+) are present in active catalysts, the literature lacks direct evidence for participation of these sites either in NO decomposition or NO SCR by hydrocarbons.

Summarizing a number of experimental studies, the presence of isolated Cu^{2+} ions stabilized by oxide ligands in cation-exchanged sites of the zeolite matrix has been definitely proven. These Cu^{2+} ions are not reduced under mild conditions (especially at low temperatures) due to the ionic nature of the Cu–O bond typical for these species. Although the structure of copper oxocations with extralattice oxygen is not clear, they possess redox properties and account for the catalytic activity of Cu-ZSM-5 catalysts. Probably, these structures have a high covalence of the bond between Cu^{2+} ions and ELO and a low distance between two Cu^{2+} ions facilitating the electron transfer during reduction.

The Cu-ZSM-5 activity depends on the microstructure and the copper content, which are determined by ion exchange conditions. The literature data show essential differences between the main states of copper ions and their ratio even at similar ion exchange levels because different methods are used for copper incorporation into the zeolites. There has been no systematic study of the effects of preparation and thermal treatment conditions on the peculiarities of copper stabilization in Cu-ZSM-5, which are important for understanding the nature of the active sites and optimization of the catalyst composition.

The present work summarizes the results of the investigation of the Cu-ZSM-5 catalytic activity in SCR NO by propane depending on the ion exchange conditions (pH of copper solution, copper precursor, Si/Al ratio, temperature etc.) and copper loading (0.3–2.7 wt.%). ESR and UV–vis DR spectroscopy have been used to elucidate the stabilization conditions of copper ions in Cu-ZSM-5 zeolites as isolated Cu^{2+} ions, chain-like copper oxide structures and square-plane oxide clusters. Most interesting among the above states of copper ions are the chain structures $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ due to the easiness of copper reduction and reoxidation and their ability to stabilize bonded states of copper ions with mixed valence $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^+$.

2. Experimental

2.1. Parent zeolite

Three types of H-ZSM-5 zeolites with Si/Al atomic ratio 17, 30 and 45 were used. The physicochemical properties of these parent samples had been studied earlier [5] and are presented in Table 1. The chemical composition of the parents was determined by X-ray fluorescence spectroscopy using a VRA-20R analyzer. The good crystallinity and purity of the parent samples was confirmed by collecting X-ray diffraction (XRD) patterns using an HZG-4C diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$

Table 1
Physicochemical properties of parent zeolites

No.	Parent	Chemical composition (wt.%)							Si/Al	S_{BET} (m ² /g)	S_{extern} (m ² /g)	V_{Σ} (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)
		Al	Si	K	Na	Mg	Ca	Fe					
1	H-ZSM-5-17	2.16	39.60	0.02	0.05	0.02	0.04	0.09	17	385	104	0.200	0.122
2	H-ZSM-5-30	1.43	42.89	0.01	0.06	0.03	0.04	0.65	30	450	166	0.255	0.125
3	H-ZSM-5-45	0.97	43.35	0.01	0.00	0.03	0.06	0.60	45	346	127	0.239	0.095

radiation. The morphology of the parent samples was characterized using scanning electron microscopy with an REM-100U electron microscope. According to the scanning electron microscopy data, the zeolite samples consist of regular coffin-shaped crystals without amorphous phase. The presence of extralattice Al³⁺ ions was confirmed by ²⁷Al NMR using a Bruker MSL-400 spectrometer with a magnetic field strength of 9.4 T. The extralattice Al³⁺ content was about 10% of the total aluminum content for the sample with Si/Al = 17, and no extralattice Al³⁺ was detected in the other samples. N₂ adsorption–desorption isotherms were measured at 77 K using an ASAP-2400 analyzer. The specific surface areas (S_{BET}) of the zeolite samples were determined from the linear part of BET plot, while the micropore volume (V_{micro}) and the external crystallite surface area were determined by *t*-method from desorption isotherms. The pore structure parameters are typical for H-ZSM-5 structure.

2.2. Preparation of Cu-ZSM-5 samples

The first series of catalysts were prepared by ion exchange of the H-ZSM-5 samples with aqueous (pH ~6) and ammonia (pH ~10) solutions of copper acetate at room temperature according to [5]. The copper salt concentration in the ion-exchange solution was varied from 0.4 to 8 mg Cu/ml. The slurry concentration (the ratio of solution volume to zeolite mass, *S/Z*) was 10, 30 and 50. After 48 h of ion exchange the zeolite samples were filtered and washed with distilled water. All the samples were dried at 110 °C and calcined in air at 500 °C. Such samples will be hereafter denoted as “calcined samples”.

The second series of catalysts were prepared by ion exchange of the H-ZSM-5 samples with aqueous solutions of copper nitrate (pH ~4), copper sulphate (pH ~4) and copper chloride (pH ~4) at room temperature. The copper salt concentration in the ion-exchange solution was 8 mg Cu/ml, the slurry concentration was 10. Other preparation conditions were identical to those described above.

The third series of catalyst were prepared by ion-exchange of the H-ZSM-5-30 samples with aqueous copper acetate solutions acidified by acetic anhydride, nitric, sulphuric or hydrochloric acid up to pH 4.6. The concentration of copper acetate in the ion-exchange solution was 4 mg Cu/ml, the slurry concentration was 10. Other preparation conditions were identical to those described above.

Alternatively, Cu-ZSM-5 samples were prepared by ion exchange of the H-ZSM-5 samples with an aqueous solution of copper nitrate (pH ~4, 8 mg Cu/ml) at 80 °C according to [12].

The samples were washed after the ion exchange and were subjected to thermal treatment at similar conditions.

The copper contents of Cu-ZSM-5 samples were determined by inductively coupled plasma (ICP) method. The copper content in the samples was varied from 0.3 to 2.7 wt.%. The zeolite exchange level (Cu/Al, in %) was calculated as $2 \times 100\% \times \text{Cu}/\text{Al}_{\text{at}}$ from the chemical analysis data [13]. This formula is based on assumption that stoichiometric ion-exchange is reached when one Cu²⁺ ion compensates the exchange of two framework aluminum atoms. In this case, the maximum value of the exchange level is 100% (or Cu/Al_{at} = 0.5). The samples are denoted as *n*% Cu-ZSM-5-*X*-*Y* where *n*% is copper content (%), *X* is the atomic Si/Al ratio, and *Y* is the exchange level (%).

For heat treatment under vacuum, a Cu-ZSM-5 sample was placed into a quartz glass cell (~0.5 g) or quartz glass ampoule (~30–35 mg), heated at 500 °C in air, cooled to room temperature and evacuated at 25, 150, 300 and 400 °C for 1 or 4 h. In selected experiments the samples were evacuated for longer periods of time up to 20 h. These samples will be denoted as “evacuated samples”.

2.3. ESR and UV–vis DR measurements

The “calcined” and “evacuated” samples were studied by ESR and UV–vis DR spectroscopy.

The ESR spectra were recorded using a Bruker spectrometer ($\lambda = 3$ cm) at 77 and 300 K in quartz glass ampoules with an internal diameter of 3 mm. The parameters of the ESR spectra were determined by comparison with the spectrum of a DPPH standard ($g = 2.0037 \pm 0.0002$).

The UV–vis DR spectra were obtained at room temperature using a “Shimadzu” UV-2501 PC spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance accessory (ISR-240 A). The spectra were recorded against a BaSO₄ reflectance standard in the range of 900–190 nm. The UV–vis DR spectra are shown as the Kubelka–Munk representation, $F(R)$.

2.4. Catalytic experiments

The activity of the Cu-ZSM-5 catalysts was tested in NO reduction with propane. The space velocity of gas flow was 42 000 h⁻¹, the temperature range was 200–500 °C, the gas mixture had the following composition: NO 300 ppm, C₃H₈ 0.15 vol.%, O₂ 3.5 vol.%, N₂ balance. The activity of the catalysts was characterized by the NO conversion (X_0 , %) at a preset temperature. The catalytic activities normalized per 1 g Cu (W , mol/g_{Cu} min) at 350 °C were estimated for comparison of the catalysts.

To understand the iron influence on the catalytic properties of Cu-ZSM-5 catalysts, the parent zeolite samples containing iron as an impurity were studied in NO SCR by propane. NO conversion on the parent zeolites with Si/Al ratios equal to 17, 30 and 45 was found to be 5–7% at 300–500 °C [5].

3. Results and discussion

3.1. Influence of ion-exchange conditions on copper content and Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5

According to the literature data, the parameter determining the catalytic activity of Cu-ZSM-5 catalysts and their stability to deactivation by oxygen, water vapour and sulphur compounds is the Cu/Al ratio. It can be varied in a wide range (up to 450%) depending on the preparation conditions. The effects of ion exchange conditions: zeolite Si/Al ratio, copper salt precursor, concentration and pH of copper acetate solution, S/Z ratio, and ion exchange temperature on the Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5 and their catalytic activity in SCR of NO by propane have been studied.

At selected ion exchange conditions, an increase of the S/Z ratio from 10 to 50 had been earlier found to have a negligible effect on the Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5 [5]. When the aqueous copper acetate solutions with concentration in the range of 0.4–8 mgCu/ml and pH ~6 were used for Cu-ZSM-5 preparation, the maximum achievable level of Cu exchange with H-ZSM-5 was 75–100%. In this case, the exchange level is determined mainly by the copper concentration in the solution and by the zeolite Si/Al ratio (Fig. 1A). At identical Si/Al ratios, the copper content in Cu-ZSM-5 samples and, hence, the Cu/Al ratio decreased with dilution of the copper acetate solutions (from 8 to 0.4 mgCu/ml). At identical solution concentration, a trend for an increase of the Cu/Al ratio with the Si/Al ratio increase has been observed.

At the same copper salt concentration range in the ion-exchange solution (0.4–8 mgCu/ml), the use of ammonia copper acetate solution (pH ~10) allowed for broader variation of the Cu/Al ratio and a higher achievable level of Cu exchange with H-ZSM-5 (up to 300%). The exchange level increased with the copper concentration in solution and the zeolite Si/Al ratio (Fig. 1B). This increase was more pronounced compared to the aqueous solution. The achievable level of Cu exchange with H-ZSM-5 was 90–108, 64–135 and 114–309%, for the samples with Si/Al = 17, 30 and 45, respectively.

The copper content and Cu/Al ratio for the second series of Cu-ZSM-5 samples prepared by the ion-exchange of H-ZSM-5 with aqueous solutions of different copper precursors are summarized in Table 2. The copper salt precursor has been shown to affect the copper content in Cu-ZSM-5 samples. At the same concentration of the aqueous copper salt solution, the copper content and, consequently, the Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5 samples prepared from copper acetate was noticeably higher (~2–3 times) than in the samples prepared from copper nitrate, sulphate, or chloride (N1 and 3–5; N7 and 9–11, Table 2). Similar to the samples prepared using copper acetate, the Cu/Al ratio in the Cu-ZSM-5-30 samples had been earlier shown to

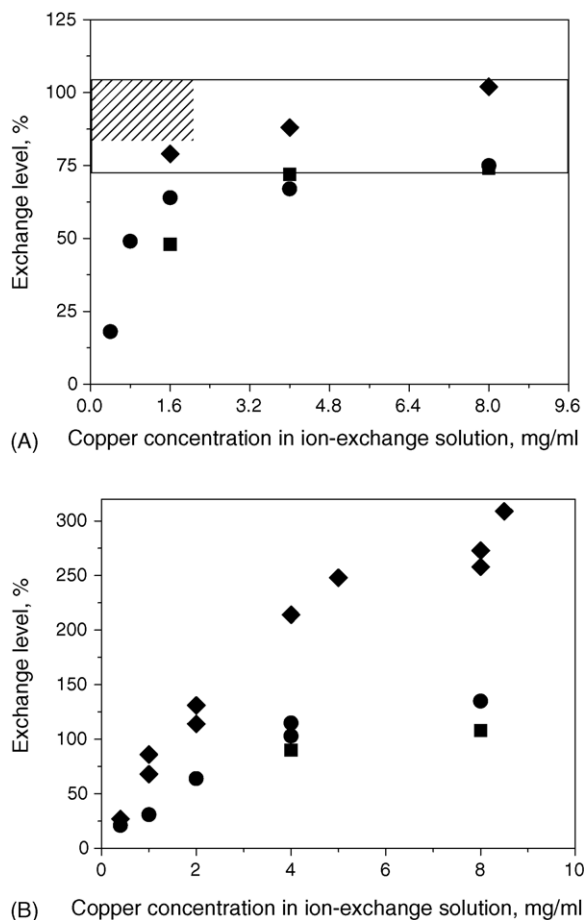


Fig. 1. Exchange level in Cu-ZSM-5 vs. copper concentration in ion-exchange solution depending on precursor copper salt (A, copper acetate, pH ~6; B, ammonia copper acetate, pH ~10) and Si/Al ratio (■, 17; ●, 30; ◆, 45).

increase with the copper nitrate concentration in the solution [51]. However, when aqueous copper acetate solution was used for ion-exchange with H-ZSM-5-30, the Cu/Al ratio close to the one theoretically possible for ionic exchange (Cu/Al = 75–100%) was achieved at solution concentration in the range of 4–8 mg Cu/ml. When aqueous copper nitrate solutions were used, the Cu/Al value in Cu-ZSM-5-30 samples did not exceed 50% even for more concentrated solutions (16–24 mg Cu/ml) [51]. To achieve a higher Cu/Al ratio in the samples prepared from copper nitrate it was necessary to repeat the ion-exchange procedure 2 or 3 times. Certain increase of the copper content (from 0.36 to 0.54 wt.%, N9 and N13, Table 2) in Cu-ZSM-5 samples was observed when elevated temperature (80 °C) were used the ion-exchange.

The aqueous solutions of copper nitrate, sulphate, and chloride have low pH (~4). This can be the cause of the low copper content in the samples prepared using these solutions. To check the effect of the solution pH, the third series of catalyst was prepared by ion-exchange of H-ZSM-5-30 with aqueous copper acetate solution acidified by acetic anhydride, nitric, sulphuric or hydrochloric acid to pH 4.6. One can see (Table 2) that, regardless of the acidic anion, these samples (N15–18) are characterised by the Cu/Al ratio 61–66%, which is

Table 2
The ion-exchange conditions and data of elemental analysis and catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples

No.	Parent of H-ZSM-5	Properties of ion-exchange solution			Properties of Cu-ZSM-5 samples		Catalytic activity in DeNO _x -C ₃ H ₈		
		Copper precursor	Concentration (mg Cu/ml)	pH	Copper content (wt.%)	Exchange level (%)	NO conversion (%) at		W (10 ⁻⁴ mol NO/g _{Cu} min, at 350 °C)
							350 °C	400 °C	
1	H-ZSM-5-17	Cu(CH ₃ COO) ₂	8	5.7	1.88	74	69	78	3.9
2	H-ZSM-5-17	Ac(NH ₄ OH)	8	10.4	2.75	108	58	85	2.0
3	H-ZSM-5-17	Cu(NO ₃) ₂	8	4.1	0.99	38	47	55	4.0
4	H-ZSM-5-17	CuSO ₄	8	4.0	1.24	48	34	39	2.2
5	H-ZSM-5-17	CuCl ₂	8	4.1	1.03	40	53	66	4.1
6	H-ZSM-5-17	Cu(CH ₃ COO) ₂	2	5.8	1.24	48	60	75	4.8
7	H-ZSM-5-30	Cu(CH ₃ COO) ₂	8	5.7	1.26	75	70	85	5.9
8	H-ZSM-5-30	Ac(NH ₄ OH)	8	10.4	2.27	135	65	90	2.9
9	H-ZSM-5-30	Cu(NO ₃) ₂	8	4.3	0.36	21	24	47	5.8
10	H-ZSM-5-30	CuSO ₄	8	4.0	0.45	26	24	30	3.4
11	H-ZSM-5-30	CuCl ₂	8	4.1	0.57	34	33	40	4.3
12	H-ZSM-5-30	Cu(CH ₃ COO) ₂	1	5.9	0.33	20	34	49	6.8
13 ^a	H-ZSM-5-30	Cu(NO ₃) ₂	8	4.3	0.54	32	48	60	3.8
14	H-ZSM-5-30	Cu(CH ₃ COO) ₂	4	5.8	1.10	65	71	87	6.3
15	H-ZSM-5-30	Ac(CH ₃ COOH)	4	4.6	1.12	66	70	85	6.6
16	H-ZSM-5-30	Ac(HNO ₃)	4	4.6	1.03	61	53	66	4.3
17	H-ZSM-5-30	Ac(H ₂ SO ₄)	4	4.5	1.00	59	37	49	2.8
18	H-ZSM-5-30	Ac(HCl)	4	4.6	1.04	61	40	49	3.0
19	H-ZSM-5-45	Cu(CH ₃ COO) ₂	8	5.7	1.16	102	70	90	7.9
20	H-ZSM-5-45	Ac(NH ₄ OH)	8	10.4	2.94	258	71	89	3.2

Ac(NH₄OH), ammonia copper acetate solution; Ac(CH₃COOH), copper acetate solution acidified by acetic anhydride; Ac(HNO₃), copper acetate solution acidified by nitric acid; Ac(H₂SO₄), copper acetate solution acidified by sulfuric acid; Ac(HCl), copper acetate solution acidified by hydrochloric acid.

^a Samples prepared by ion-exchange at 80 °C.

close to the ones obtained for samples prepared from copper acetate solution with pH ~5.8 (N14).

The lower exchange level obtained after the ion-exchange of H-ZSM-5 with the copper nitrate, sulphate or chloride solutions compared to the copper acetate solution demonstrates that the precursor copper salt predetermines the state of copper ions in the solution and affects the ion-exchange process. The ratio of hydrated Cu²⁺ cations to partially hydrolyzed copper complexes is known to be changed with the hydrolysis degree depending on temperature, pH and concentration of the solution [52,53]. The composition of the formed copper hydroxocomplexes is also determined by the concentration and pH of the copper salt solution [52,53]. The formation of binuclear hydrolysis products [Cu₂(OH)₂²⁺]_{aq} in solutions with concentration of 10⁻³–0.1 M was observed to start at pH ~5 [52], their concentration reaching 10–40% [52]. Meanwhile, in low-concentrated solutions (10⁻⁴ to 10⁻⁵ M) at pH ~8, hydrolysis yields [Cu(OH)]⁺_{aq} [52]. Copper acetate solutions in the chosen concentration range (0.025–0.125 M) are characterized by pH ~5.75–6.2, slightly decreasing (to 5.0–5.15) after the ion exchange. The comparison of the experimentally observed pH values of the initial copper acetate solution and the mother liquor solution with the published data [52] shows that the participation of binuclear hydroxocomplexes [Cu₂(OH)₂²⁺]_{aq} in the ion exchange is possible. Copper nitrate, sulphate and chloride solutions in the same range of concentration have pH ~4–4.3. So, copper ions take part in the ion-exchange as hydrated mononuclear ions [Cu(H₂O)₆]²⁺ and [Cu(OH)(H₂O)₅]⁺.

Ion exchange values exceeding the theoretically possible one (samples N2, 8, 20, Table 2) are clearly observed when Cu-ZSM-5 samples are prepared from ammonia copper acetate solutions (pH ~10). This tendency is noted to grow when both the Si/Al ratio and the copper acetate concentration in solution increase. Mono-, and bi-nuclear copper cations of various compositions (for example, [Cu₂(OH)₂⁺]_{aq}), as well as [Cu₃(OH)₄]²⁺ cations produced in low-concentrated solutions (<10⁻³ M, [53]), can participate in the ion exchange in this case. Furthermore, the ion exchange between H-ZSM-5 and ammonia copper solution can be hindered by sedimentation of amorphous copper hydroxide after the pH decrease to ~8–9 [54] during the ion exchange and washing.

These reasons can increase the calculated ion exchange level and lead to stabilization of some copper ions in positions different from the zeolite cation-exchange sites.

3.2. Effect of ion-exchange conditions on the catalytic activity of Cu-ZSM-5

The catalytic activities of Cu-ZSM-5 samples of three series with Si/Al = 17, 30 and 45 have been studied. The NO conversion in NO SCR by C₃H₈ was found to reach a maximum value at the exchange level of about 75–100% (Fig. 2) independent of the way this exchange level was reached: either by varying the copper content (Fig. 2A and B) or the Si/Al ratio (Fig. 2B). Besides, for catalysts characterised by identical Si/Al ratios and copper contents, the NO conversion was independent

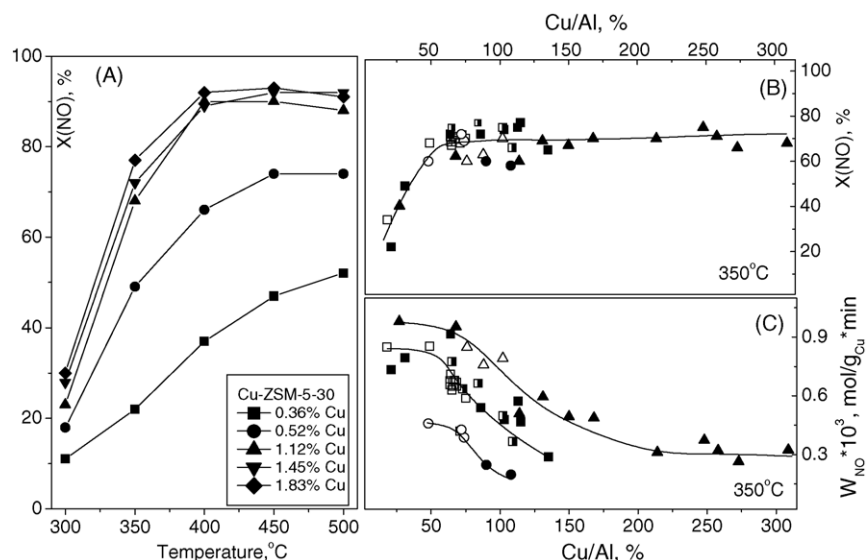


Fig. 2. NO conversion (A, B) and catalytic activity (C) of Cu-ZSM-5 with different copper contents versus temperature (A) and Cu/Al ratio (B, C). The samples were prepared by ion exchange of copper acetate solution with pH ~ 4.6 (\square), ~ 6 (\circ , \square , \triangle), ~ 10 (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) with H-ZSM-5 zeolites characterized by Si/Al ratio equal to 17 (\circ , \bullet), 30 (\square , \square , \blacksquare) and 45 (\triangle , \blacktriangle). The samples (\blacksquare) were prepared by ion exchange procedure at pH ~ 6 repeated thrice.

of the copper acetate solution pH (Fig. 2B) used for the ion-exchange. For example, the 1.1%Cu-ZSM-5-30-75 samples prepared from copper acetate solution with pH 4.2–4.6, 5.75 and 10.4 (adjusted by acetic anhydride or using aqueous and ammonia solutions, respectively) showed 70% of NO conversion at 350 °C and 85% of NO conversion at 400 °C. The NO conversion remained constant at higher Cu/Al (up to 309%). The absolute values of the maximum NO conversion were found to depend on the reaction temperature, reaching 22–30 at 300 °C, 65–77% at 350 °C, and 85–97% at 400–500 °C (Fig. 2A).

The catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples in NO SCR by C_3H_8 has been shown to depend on the precursor copper salt used for the preparation. At the same Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5 samples, the activity of the samples prepared from copper acetate was higher than for the samples prepared from copper nitrate, sulphate, and chloride (N6 and 3–5; N12 and 9–11, Table 2). For example, the NO conversion at 350 °C on 1.24%Cu-ZSM-5-17-48 samples prepared using copper acetate (N6, Table 2) and copper sulphate (N4, Table 2) was 60 and 34%, respectively. Similar results were also observed for samples with Si/Al = 30. 0.33%Cu-ZSM-5-30-20 sample prepared from copper acetate solution was more active ($X_{NO} = 34\%$ at 350 °C) than 0.45%Cu-ZSM-5-30-26 sample prepared from copper sulphate solution ($X_{NO} = 24\%$ at 350 °C).

The influence of the precursor copper salt on the catalytic activity in NO SCR by C_3H_8 is also confirmed by the experimental data for samples prepared from copper acetate solution acidified by various additives to pH ~ 4.6 . When acetic anhydride was used for lowering pH of the copper acetate solution (N15, Table 2), the activity did not change compared to Cu-ZSM-5 sample prepared at pH ~ 5.8 (N14, Table 2). The lowering of the copper acetate solution pH (N14, Table 2) by adding nitric, sulphuric or hydrochloric acids (N16–18, Table 2) led to a decrease of the Cu-ZSM-5 activity, whereas

the copper content and Cu/Al ratio in Cu-ZSM-5 samples were not changed.

The dependence of the NO conversion on the Cu-exchange level presented in Fig. 2B agrees with the experimental data reported in numerous papers [3,4,8,11,55,56]. Thus, the catalytic activity of Cu-ZSM-5 in NO SCR by C_3H_8 was shown to increase with the growth of the exchange level from 50 to 100% and remain unchanged with the further growth (up to 450%) [3]. The NO SCR by C_3H_8 and NO SCR by C_3H_6 activities of Cu-ZSM-5 catalysts with the exchange level in the range of 90–150% were nearly the same [4].

The use of aqueous copper acetate solution with pH ~ 6 has been found to be preferable because it allows for preparation of Cu-ZSM-5 with Cu/Al $\sim 100\%$ at lower concentration (4–8 mg/ml) than aqueous solutions of other copper salts (nitrate, sulphate or chloride). In this case, the higher maximum values of the catalytic activity in NO SCR by C_3H_8 are obtained irrespective of the Si/Al ratio. Moreover, the use of an aqueous copper acetate solution is preferred from the practical viewpoints because this solution is not toxic and has nearly neutral pH ~ 6 in a wide concentration range.

3.3. ESR and UV-vis DR spectra of Cu-ZSM-5 catalysts calcined at 500 °C

ESR and UV-vis DR spectroscopy have been used to establish the basic conditions for stabilization of the three states of copper in Cu-ZSM-5 samples: isolated Cu^{2+} ions, O-bridged copper pairs and square-plan oxide clusters.

We have previously shown for a series of Cu-ZSM-5 samples with Si/Al = 30 that these samples calcined in air at 500 °C contain isolated Cu^{2+} ions, irrespective of the preparation method [48] and copper concentration [46]. All Cu-ZSM-5 samples exhibit an axial ESR spectrum of Cu^{2+} ions at 77 K with resolved hyperfine structure (HFS) with $g_{||} = 2.39$,

$g_{\perp} = 2.08$, and $A_{\parallel} = 130$ G (Fig. 3A, curve 2). The UV–vis DR spectra of these catalysts are characterized by an absorption band (a.b.) at $12\,500\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3B, curve 2). The analysis of the parameters of ESR and UV–vis DR spectra indicates that these spectra are typical for isolated Cu^{2+} ions with $d_{x^2-y^2}$ -ground state stabilized in octahedral crystal fields with small tetragonal distortion, which are created by oxide ligands. In this case, the band at $12\,500\text{ cm}^{-1}$ is close by energy to d–d transitions between T_{2g} and E_g terms in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hexaaquacomplexes [57]. These results are in a good agreement with the abundant literature data on the ESR and UV–vis DR spectra of Cu^{2+} ions in various hydrated zeolites [14,44,58], including ZSM-5 zeolites [11,14,16,18,24].

The copper content in Cu-ZSM-5 samples found by the chemical analyses was 0.3–1.5 wt.%. Meanwhile, the copper concentrations derived from the ESR data did not exceed 50–60% of the actual concentration. The fraction of ESR-detectable copper decreased with increasing copper loading and it did not exceed 10–30% at higher loadings. At the same time, the intensity of a.b. at $12\,500\text{ cm}^{-1}$ slightly grew with an

increase of the copper content from 0.3 to 2.5 wt.% (exchange levels 18 and 147%, respectively) [47].

The ESR and UV–vis DR spectra of three calcined Cu-ZSM-5 samples characterized by similar copper contents (1–1.2 wt.%) and different Si/Al ratios are presented in Fig. 3. One can see that their ESR parameters and absorption bands in the visible region ($12\,500\text{ cm}^{-1}$) are nearly identical. Besides, calcined Cu-ZSM-5 samples exhibit the zeolite matrix fundamental absorption edge around $35\,000\text{--}37\,500\text{ cm}^{-1}$ in the UV–vis DR spectra (Fig. 3B). It is attributed to the gap typical for dielectric metal-oxide structures. An absorption band at $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3B, curve 3) in the UV–vis spectra of 1%Cu-ZSM-5-45–88 is attributed to CTLM of iron oxide clusters in H-ZSM-5-45. CTLM bands of copper oxide clusters (axial or square-plane dimer) can be observed in the same region (around $27\,000\text{--}30\,000\text{ cm}^{-1}$ [57]). This CTLM band can hardly be seen in the UV–vis DR spectra of calcined Cu-ZSM-5 samples, although its appearance as a shoulder on the fundamental absorption edge can result in an apparent low-frequency shift of the latter (Fig. 3B, curve 2 and 3). This shift is more pronounced for Cu-ZSM-5 samples prepared from ammonia copper acetate with a high copper content (>2 wt.%) and a high Si/Al ratio.

The correlation between the ESR and UV–vis data for these samples has shown that the higher is the Si/Al ratio, the lower is the content of isolated Cu^{2+} ions ($g_{\parallel} = 2.39$, $g_{\perp} = 2.08$, $A_{\parallel} = 135$ Oe) and the higher is the content of copper ions stabilized in square-plane oxide clusters (CTLM band at $30\,000\text{--}32\,000\text{ cm}^{-1}$). This is an expected result because an increase of the zeolite Si/Al ratio leads to a decrease of the number of ion exchange sites, and, consequently, the concentration of isolated Cu^{2+} ions. The same dependencies were also observed for the samples with a high copper content (2.4–2.7 wt.% Cu) prepared from ammonia copper acetate solutions. However, in this case the fraction of ESR-detectable copper was lower than the one for samples prepared from aqueous copper acetate solutions and containing 1–1.2 wt.% Cu. This conclusion agrees well with the data obtained by chemical analysis, indicating that the higher is the Si/Al ratio, the less Cu^{2+} ions are washed out by re-exchange of Cu-ZSM-5 samples with ammonia chloride solution (Table 3). Isolated Cu^{2+} ions are known to be washed out from calcined samples under re-exchange conditions.

As we discussed earlier [5], the presence of copper oxide clusters in Cu-ZSM-5 was confirmed by FTIR of adsorbed CO and XPS. The absorption band observed in the FTIR spectra of Cu-ZSM-5 at 2192 cm^{-1} can be attributed to complexes of CO with isolated or weakly associated Cu^{2+} ions in CuO clusters [5]. An additional adsorption band at 2137 cm^{-1} was observed in the samples prepared from ammonia copper acetate solution (at pH ~ 10) and attributed to CO adsorbed on Cu^{2+} cations located on the surface of copper oxide clusters. The concentration of these copper states grows with the increase of the copper content in the samples. Besides, the copper content observed by FTIR and its total content do not match. This is an evidence of the presence of copper oxide clusters in all the samples. A comparison of bulk and surface Cu/Si ratios

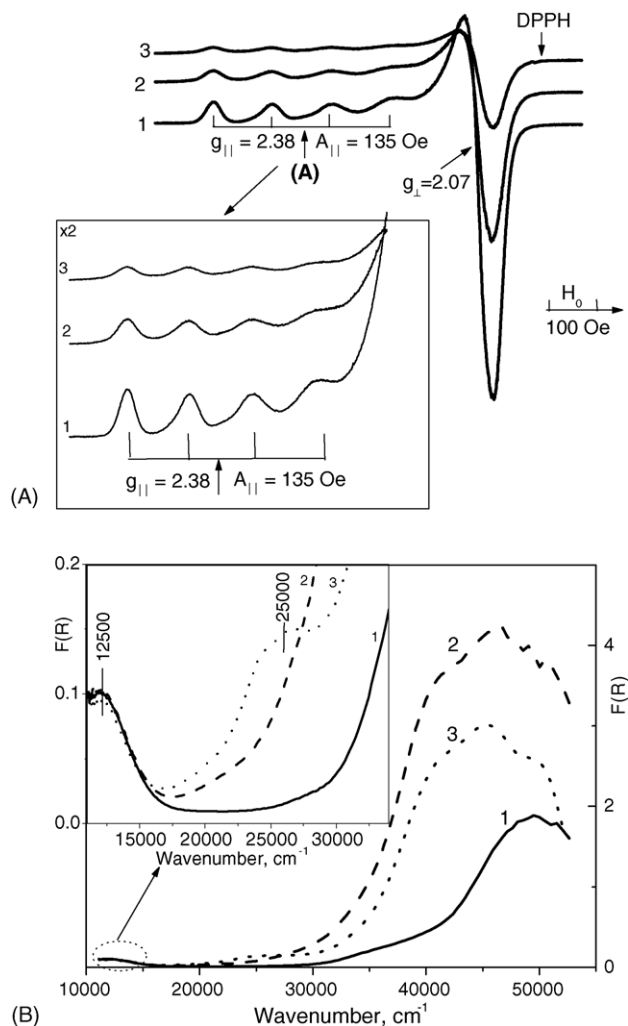


Fig. 3. ESR spectra (77 K, A) and UV–vis DR spectra (B) of calcined Cu-ZSM-5 catalysts 1.1%Cu-ZSM-5-17–45 (curve 1), 1.2%Cu-ZSM-5-30–71 (curve 2) and 1%Cu-ZSM-5-45–88 (curve 3) prepared by ion exchange with aqueous copper acetate solution (pH ~ 6).

Table 3

Copper content in Cu-ZSM-5 before and after re-exchange with ammonia chloride solution (1 M solution, 25 °C, 2 h)

No.	Samples	pH	Copper content (wt.%) and Cu/Al				$(\text{Cu}_0 - \text{Cu}_1)/\text{Cu}_0$ (%)	Catalytic activity in DeNO _x -C ₃ H ₈ at 350 °C			
			Initial		Re-exchanged			Initial		Re-exchanged	
			Cu ₀ (wt.%)	Cu/Al (%)	Cu ₁ (wt.%)	Cu/Al (%)		X(NO) (%)	W (10 ⁻⁴ mol NO/g _{Cu} min)	X(NO) (%)	W (10 ⁻⁴ mol NO/g _{Cu} min)
1	1.88%Cu-ZSM-5-17-80	6	1.88	80	0.14	6	92.5	69	3.9	7	–
2	1.24%Cu-ZSM-5-30-74	6	1.24	74	0.08	4	93.5	71	6.1	12	–
3	0.93%Cu-ZSM-5-45-82	6	0.93	82	0.07	6	92.5	65	7.3	17	–
4	2.74%Cu-ZSM-5-17-106	10	2.74	106	0.52	20	80	58	2.0	15	1.9
5	2.27%Cu-ZSM-5-30-135	10	2.27	135	0.99	58	56	65	2.9	20	2.4
6	3.12%Cu-ZSM-5-45-274	10	3.12	274	1.93	170	38	70	3.1	30	3.4

calculated according to the chemical analysis and XPS for Cu-ZSM-5-45 series [5] led us to a conclusion that the states of copper in the samples prepared from aqueous copper acetate solution at pH ~6 (Cu/Si is equal to 0.013 and 0.014, correspondingly, for 1.26%Cu-ZSM-5-45-110) are relatively uniform. Bulk and surface Cu/Si ratios differ significantly when solutions with pH ~10 are used (0.022 and 0.13, correspondingly, for 2.19%Cu-ZSM-5-45-192). This fact evidences that copper concentrates on the catalyst surface, probably, due to the formation of copper oxide clusters.

The study of Cu-ZSM-5 samples over a wide range of Cu/Al ratios varied by ion-exchange conditions has shown that two copper states, isolated Cu²⁺ ions ($g_{\parallel} = 2.38$, $A_{\parallel} = 135$ Oe and $g_{\perp} = 2.07$, a.b. 12 500 cm⁻¹) and copper oxide clusters (CTLM 30 000–32 000 cm⁻¹) – are observed by the ESR and UV–vis spectroscopy. Part of copper ions are undetectable by ESR and not washed out from Cu-ZSM-5 by re-exchange with ammonia chloride. So far, their structure was not clear. The influence of the vacuum heat pretreatment of Cu-ZSM-5 on the copper states has been studied to give a clear picture.

3.4. ESR and UV–vis DR spectra of Cu-ZSM-5 catalysts evacuated at 25–400 °C

Heat treatment of calcined Cu-ZSM-5 samples under vacuum is well known to result in a significant decrease in the intensity of its ESR spectrum [11,14,16,19,21,46]. The spectra observed at 77 K after such treatment (Fig. 4) are due to a superposition of two anisotropic spectra of Cu²⁺ ions with different parameters (type B: $g_{\parallel} = 2.33$, $g_{\perp} = 2.07$, $A_{\parallel} = 145$ G; type C: $g_{\parallel} = 2.27$ – 2.28 , $g_{\perp} = 2.06$, $A_{\parallel} = 165$ G) and an ESR spectrum with $g_{\parallel} = 2.02$ and $g_{\perp} = 2.05$ [46].

Significant changes were observed after the vacuum heat treatment in the UV–vis DR spectra of Cu-ZSM-5 as well [47]. First, the shift of the absorption band corresponding to d–d transitions of isolated Cu²⁺ ions from 12 500 to 13 400 cm⁻¹ (type B) or 14 500 (type C) cm⁻¹ was shown for all Cu-ZSM-5 samples independent of the ion-exchange conditions. Second, the appearance of intense absorption at 15 000–17 000 and 30 000–32 000 cm⁻¹ (Fig. 5, [47]) and several distinct bands in the region of 18 000–23 000 cm⁻¹ (Fig. 6, [47,48]) was observed. Their appearance depended on the ion-exchange

conditions used for Cu-ZSM-5 preparation and heat vacuum treatment.

The shift of the absorption band in the d–d transition region from 12 500 to 13 400 cm⁻¹ was earlier reported for evacuated Cu-ZSM-5 zeolites as a result of dehydration at 100 °C [21]. However, in contrast to our data, in that paper the disappearance of the d–d transition band was observed after evacuation at 400 °C. The disappearance of the band assigned to d–d transitions in isolated Cu²⁺ ions was explained by their reduction to Cu⁺ [21]. Note that, most likely, isolated Cu²⁺ ions are reduced only under severe conditions, for example, in the hydrogen [23] or ammonia atmosphere [59]. The ESR (Fig. 4) and UV–vis spectra (Fig. 5) of Cu²⁺ ions remaining after the vacuum heat treatment correspond to the octahedral coordination of copper with strong tetragonal distortion. The level of the tetragonal distortion is very high for some ions (C: $g_{\parallel} = 2.27$ – 2.28 , $A_{\parallel} = 165$ G, $\Delta(T_{2g} - E_g) = 14$ 500 cm⁻¹). That is why it should be described by other methods.

The stabilization of some copper ions as square-plane copper-oxide clusters was also observed after heat vacuum treatment of Cu-ZSM-5 at 400 °C. This complex is characterized by a CTLM band around 30 000–32 000 cm⁻¹ in the UV–vis spectra (Fig. 5, curve 5). Their formation is promoted by the use of ammonia copper acetate solutions (pH ~10) and high Si/Al ratio (Si/Al ≥ 30). However, it is observed even for samples with Cu/Al close to the one theoretically possible for ion-exchange (~100%). For example, 1.88%Cu-ZSM-5-17-74 samples evacuated at 400 °C for 4 and 16 h exhibit the CTLM band at 30 000 and 32 000 cm⁻¹ in UV–vis spectra, respectively (Fig. 7, curves 1 and 2). The shift of the CTLM band of square-plane copper-oxide clusters suggests that its position in the UV–vis spectra depends on the cluster size. The larger is the cluster (up to the formation of a fine CuO crystallite), the more shifted is this CTLM band (Fig. 7, curves 2 and 3). The CTLM band of square-plane clusters can hardly be seen in the UV–vis spectra of evacuated samples with high Cu/Al due to its superposition with the fundamental absorption edge of the zeolite matrix (35 000–37 000 cm⁻¹).

Combined analysis of the ESR and UV–vis DR spectra led us to a conclusion [46,47] that before the vacuum heat treatment copper in Cu-ZSM-5 zeolites exists not only as isolated Cu²⁺ ions but also as ...O²⁻...Cu²⁺...O²⁻...Cu²⁺...O²⁻... chains stabilized inside the zeolite channels by water molecules. In

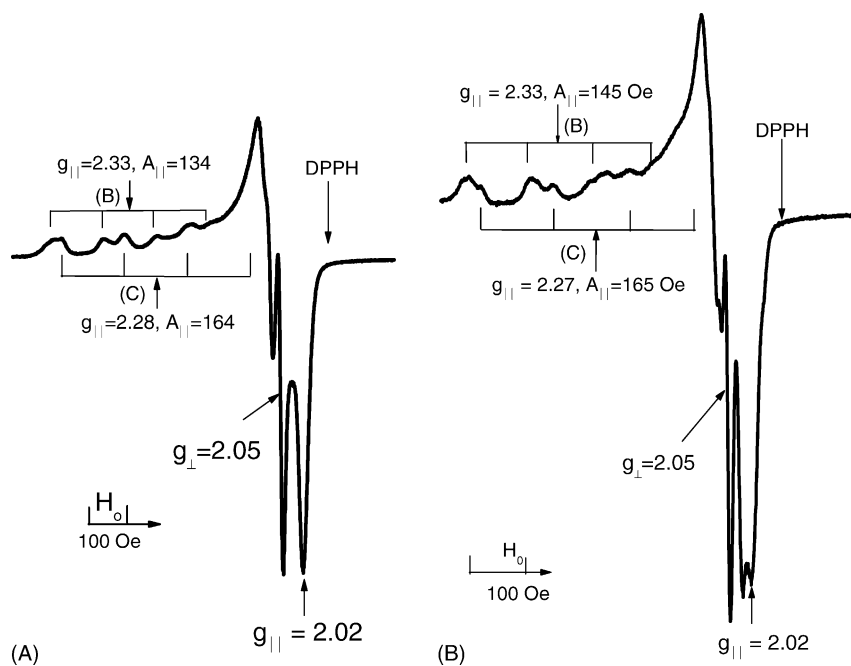


Fig. 4. Typical ESR spectra (77 K) of calcined Cu-ZSM-5 catalysts after vacuum heat treatment at 400 °C for 3 h. (A) 1.26%Cu-ZSM-5-30-75 (sample 7, Table 2), (B) 2.75%Cu-ZSM-5-17-108 (sample 2, Table 2).

this case, the ESR spectrum may not be observed due to a strong exchange interaction between the Cu^{2+} ions in these chains. Note that the probability of the strong exchange interaction between the copper ions in the chain is especially high for d_z^2 ground state of the copper ions. Stabilization of the latter can be facilitated by the arrangement of the copper ions into chains. Heat treatment under vacuum results in the removal of water molecules coordinated to the copper ions in the chain-like structures. This increases the covalence of the copper–oxygen bonds in the chains, which can lead to localization of the unpaired electron on the oxygen atom. Such changes in the electronic structure of copper are observed in the UV–vis DR spectra as a CTLM transition at 18 000–23 000 cm^{-1} [47,48] (Fig. 6). In addition, the heat treatment under vacuum leads to

partial “internal” reduction [60] of the copper ions in the chains with the formation of $\cdots\text{O}^-\cdots\text{Cu}^+\cdots\text{O}^-\cdots\text{Cu}^+\cdots\text{O}^-\cdots$ chains. It appears that they are observed in the ESR spectra as O^- anion radicals with $g_{\parallel} = 2.02$ and $g_{\perp} = 2.05$ [46,48] together with the signals of isolated Cu^{2+} ions (Fig. 4).

The chain structures are formed due to participation of polynuclear copper complexes of variable composition produced upon hydrolysis of the copper salt during the ion exchange with the proton of H-ZSM-5 zeolite, or due to hydrolysis of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ions localized in the cation exchange positions of the zeolite during the ion exchange and catalyst washing stages. The stabilization of chain-like copper-oxide structures is possible due to ordered ZSM-5 channels and their size ($\sim 0.54 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$).

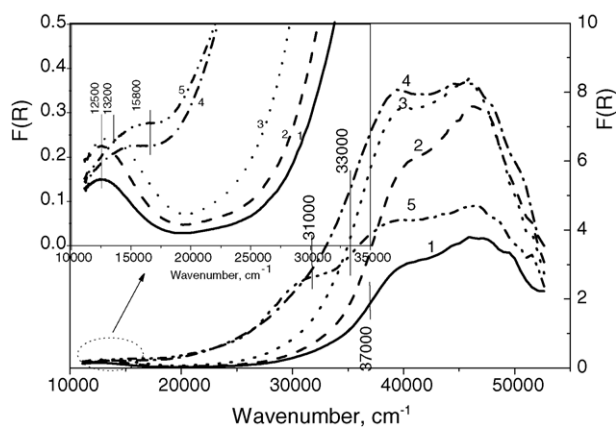


Fig. 5. UV–vis DR spectra of 2.27%Cu-ZSM-5-30-135 (sample 8, Table 2) after different vacuum heat treatments. (1) Initial sample; (2) after treatment at 25 °C for 1 h; (3) after treatment at 150 °C for 1 h; (4) after treatment at 300 °C for 1 h; (5) after treatment at 400 °C for 4 h.

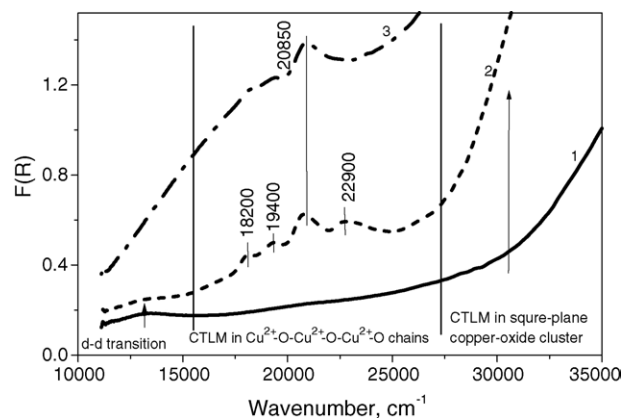


Fig. 6. UV–vis DR spectra of 1.54%Cu-ZSM-5-30-91 prepared by ion change in aqueous solution of copper nitrate at 80 °C without washing after different vacuum heat treatments. (1) Initial sample; (2) after treatment at 150 °C for 1 h; (3) after treatment at 300 °C for 1 h.

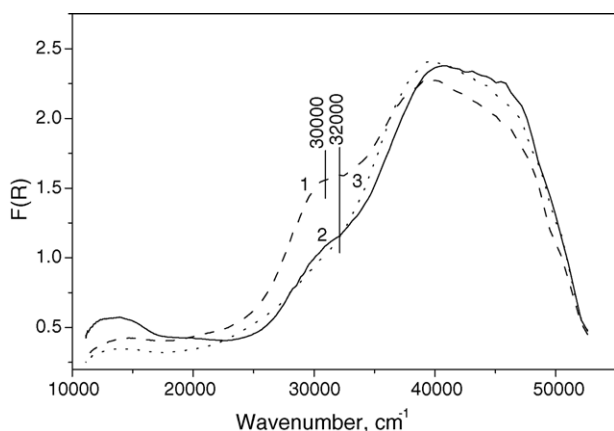


Fig. 7. UV-vis DR spectra of 1.88%Cu-ZSM-5-17-74 (sample 1, Table 2) evacuated at 400 °C for 4 h (curve 1) and for 16 h (curve 2) and 1.2%Cu-ZSM-5-45-102 (sample 19, Table 2) evacuated at 400 °C for 4 h (curve 3).

3.5. Identification of chain-like copper-oxide structures

3.5.1. A.b. at 18 000–23 000 cm^{-1} in UV-vis spectra

While the nature of bands in the d-d transition region [57] and the UV region at 30 000–32 000 cm^{-1} is well known [57], the bands at 18 000–23 000 cm^{-1} need to be assigned. The absorption bands at 18 000–23 000 cm^{-1} are observed only when Cu-ZSM-5-30 catalysts are prepared under conditions that facilitate hydrolysis, namely, by ion-exchange with copper acetate solution at pH \sim 6 or with copper nitrate solution at elevated temperatures [48]. The analysis of d-d transitions for various copper compounds with coordination number \geq 4 [57,61] proves that for oxide ligands the energy of these transitions can never reach even 15 000 cm^{-1} . On the other hand, the shift of the CTLM transitions of copper oxide structures with c.n. \geq 4 (e.g. the band at 30 000–32 000 cm^{-1} [57]) into this region does not seem to be likely either because it requires high covalence of the copper-ligand bond. Most likely, these are CTLM transitions in low-coordinated linear copper clusters with c.n. = 2.

This assignment is in a good agreement with the parameters of the electronic spectra of linear CuCl_2 molecules [62]. For the latter, the d-d transitions are observed in the low-frequency region ($\nu_1 = 5000$ and $\nu_2 = 9000$ cm^{-1}), while CTLM is a wide band around 19 000 cm^{-1} [62].

This assignment is proven by quantum chemical calculations performed at the unrestricted DFT level [47]. The calculations of the low-energy electronic transitions for $\text{Cu}(\text{OH})_2$ molecule have shown [47] that the charge transfer takes place at 16 000–20 000 cm^{-1} , irrespective of the molecule symmetry (D_∞ and C_{2h}). The criteria for assigning the transitions to d-d or CTLM are changes in the charge (q_{Cu}) and spin-density (ρ_{Cu}) distribution. The d-d transitions are accompanied by a noticeable increase in the positive charge and spin-density on the copper atom ($q_{\text{Cu}} = 0.99$, $\rho_{\text{Cu}} = 0.9$ [47]). The charge transfer results in the opposite change, so that the spin density nearly disappears ($q_{\text{Cu}} = 0.54$, $\rho_{\text{Cu}} = -0.01$, nearly pure “Cu⁺ state” [47]).

3.5.2. ESR spectrum with parameters $g_{\parallel} = 2.02$ and $g_{\perp} = 2.05$

The ESR spectrum discerned in the spectra of evacuated Cu-ZSM-5 samples is characterized by axial anisotropy ($g_{\perp} = 2.05$, $g_{\parallel} = 2.02$), and the lack of HFS caused by copper isotopes ^{63}Cu and ^{65}Cu [46]. The spectrum width is temperature-independent (77 and 300 K). This spectrum, while ill-defined, was earlier reported in [11,14,16] and assigned to g_{\perp} of two remaining isolated Cu^{2+} ions with $g_{\parallel} = 2.30$ (square pyramidal) and $g_{\parallel} = .27$ (square-plane) [14,16].

The lack of HFS from copper isotopes and deviation of g_{\parallel} and g_{\perp} from the values typical for d_z^2 -ground state of isolated Cu^{2+} ions ($g_{\parallel} \sim g_e$, $g_{\perp} \sim 2.15 \div 2.2$) preclude assignment of the ESR spectrum with $g_{\perp} = 2.05$ and $g_{\parallel} = 2.02$ to isolated Cu^{2+} ions stabilized in the octahedral coordination with tetragonal contraction. The lack of HFS from copper isotopes also excludes its assignment to extra additional adsorption of Cu^{2+} ions.

The ESR spectrum with $g_{\perp} = 2.05$ and $g_{\parallel} = 2.02$ has been supposed to arise from the formation of hole centers of O^- anions stabilized as σ -form at Cu^+ ions (p^5 and d^{10} electronic configuration, respectively). If an O^- radical anion is stabilized on a cation in σ -form, it is well known that the unpaired electron is localized in the p_z -orbital directed to the cation. As a result, the observed ESR spectrum has axial g-factor anisotropy with g_{\parallel} close to g_e and no relaxation effects due to degeneracy of the p-orbitals. The g_{\perp} value therein depends on the charge of the stabilizing cation and changes from 2.07 ($Z = +1$) to 2.02 ($Z = +5/+6$). A deviation of g_{\parallel} value, which is equal to 2.02 in the ESR spectrum of evacuated Cu-ZSM-5, from g_e ($g_e = 2.0023$) is caused by the contribution of the copper spin-orbit coupling constant (λ^{Cu}). This is possible due to the transfer of the unpaired electron from O^- to Cu^+ upon the formation of a covalent bond between O^- and Cu^+ in $[\text{Cu}^+\text{O}^-]$ complex. In this case, copper acts as a ligand with respect to paramagnetic O^- ion, and the contribution of λ^{Cu} to g_{\parallel} value will be significant, especially for O^- radical anions in σ -form. The absence of the copper HFS, which would be observed as coupling of the unpaired electron of the O^- radical anion with the nuclear magnetic moments of copper isotopes ($I = 3/2$), is an evidence of a strong exchange interaction between O^- radical anions in the chain.

This assignment is proven by quantum chemical calculations performed at the unrestricted DFT (density functional theory) level within the ADF package using LDA functional [47]. The calculations have shown that the energies of the oxygen p-orbitals and the copper d-orbitals are close in the structures with low coordination number of copper and oxygen with the formal oxidation states $[\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}]$, e.g., in CuO and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ molecules. As a result, pd-mixing of the oxygen and copper orbitals facilitating internal self-reduction is possible [60]. For example, DFT calculations of CuO and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ molecules have shown the ground state to have the electronic structures corresponding to Cu^+ . These states are lower in energy than the state corresponding to Cu^{2+} by 1.1 and 1.5 eV, respectively. If CuO or $\text{Cu}(\text{OH})_2$ molecule interacts with two water

molecules at a Cu–OH₂ distance of 2.05 Å, the ground state of both systems is the one corresponding to Cu²⁺ [46]. In other words, internal self-reduction and self-reoxidation: Cu²⁺ + O²⁻ ⇌ Cu⁺ + O⁻, is inherent for CuO molecules during dehydration and hydration.

3.5.3. A.b. at 15 000–17 000 cm⁻¹ in the UV–vis spectra

There are two distinguishing features in the UV–vis DR spectra of evacuated Cu-ZSM-5 samples prepared from ammonia copper acetate solution with high copper contents (>2 wt.%). First, an absorption band at 15 000–17 000 cm⁻¹ was observed in the spectra of Cu-ZSM-5-30 and Cu-ZSM-5-45 evacuated at 300 and 400 °C (Fig. 5, curves 4 and 5), while a wide absorption band at 22 500 cm⁻¹ was observed in the spectrum of Cu-ZSM-5-17. Second, the band at 22 500 cm⁻¹ was very weak in the spectra of all Cu-ZSM-5 evacuated at 400 °C for 20 h.

The nature of the bands at 15 000–17 000 and 22 500 cm⁻¹ is still not clear. In order to ascertain it, it is important to note that these bands are characterized by very high extinction. We suppose that the bands at 15 000–17 000 and 22 500 cm⁻¹ should be assigned to Cu²⁺···Cu⁺ intervalence transitions. Based on physical principles [57], the energies of intervalence transitions and, consequently, their positions in the UV–vis DR spectra are determined by the difference of the energies of ground (g) and excited (e) states ($E_{IV} = W_e - W_g$ [57]), for example, a pair Cu²⁺···Cu⁺ ⇌ Cu⁺···Cu²⁺. Therefore, these transitions can be observed anywhere from the IR to the UV region of the spectrum. This assignment is in a good agreement with the band at 17 000 cm⁻¹ observed earlier in the UV–vis DR spectra of high-temperature Cu–Zn–Al oxide catalysts for methanol synthesis [63]. From physical considerations, Cu²⁺···Cu⁺ intervalence transitions can characterize mixed-valence Cu²⁺–Cu⁺ pairs in close proximity, e.g. ELO-bridged dimers (Cu⁺–O–Cu²⁺) [27] or partially reduced copper-oxide clusters Cu^{+/}(Cu²⁺O) [64]. The former have been proposed to be characterized by CTLM at 22 700 cm⁻¹ in the UV–vis spectra of Cu-ZSM-5 observed after exposure to oxygen at 500 °C [27]. The existence of the latter is assumed from the FTIR spectra of adsorbed CO as an absorption band at 2137 cm⁻¹ [64]. There are two possible reasons for observation of Cu²⁺···Cu⁺ intervalence transitions in the UV–vis spectra of Cu-ZSM-5 samples.

First, such pairs of Cu²⁺ and Cu⁺ ions located close to each other are likely to result from partial reduction of copper cations in ···O²⁻···Cu²⁺···O²⁻···Cu²⁺···O²⁻··· chains. This suggestion is supported by analogy with reduction of strong magnetic associates Cu²⁺–O–Cu²⁺ in Cu–Y zeolites after vacuum heat treatment [65] and in Cu–Zn–Al oxide catalyst after heating in hydrogen at 350 °C or calcination in air at high temperature [65].

Second, ammonia molecules remaining in the coordination sphere of Cu²⁺ ions even after calcination of Cu-ZSM-5 catalysts facilitate the reduction of Cu²⁺ ions to Cu⁺ during the vacuum heat treatment. Such reduction can also result in the appearance of a Cu²⁺···Cu⁺ intervalence transition for adjacent copper ions. Similar reduction of Cu²⁺ ions to Cu⁺

has been earlier observed during calcination of CuY zeolites with preadsorbed NH₃ [59] and with NH₃ introduced during preparation at pH ~10 [65].

The above assumptions appear to explain the main features of the ESR and UV–vis spectra of evacuated Cu-ZSM-5 samples. These features can be used for identification of chain-like copper-oxide structures with different electronic state of copper ions. Oxidized structures, ···O²⁻···Cu²⁺···O²⁻···Cu²⁺···O²⁻···, in which some Cu²⁺ ions are stabilized in d_{z²}-ground state, are formed during dehydration and characterized by a CTLM band at 18 000–23 000 cm⁻¹. Reduced structures, ···O⁻···Cu⁺···O⁻···Cu⁺···O⁻···, resulting from self-reduction are observed by the ESR spectra with parameters corresponding to O⁻ radical anions ($g_{||} = 2.02$ and $g_{\perp} = 2.05$). Structures with mixed-valence copper ions, Cu²⁺ and Cu⁺, are observed in the UV–vis DR spectra as Cu²⁺···Cu⁺ intervalence transition bands around 15 000–17 000 and 22 500 cm⁻¹. Thus, –(Cu–O–Cu)– fragments with ELO are proven to be present in Cu-ZSM-5. However, the ESR and UV–vis DR studies do not give information on the exact number of copper ions in the chain-like copper-oxide structures. Similar to water solutions, the number of Cu ions is supposed not to exceed 3–4.

3.6. Comparison of the electronic state of Cu²⁺ ions and catalytic activity of Cu-ZSM-5

For each series of the catalysts, the specific catalytic activity remains constant at Cu/Al ≤75–80% and goes down when the exchange level is increased beyond this value. When catalysts with the same Cu/Al ratio and different Si/Al ratios are compared, the specific catalytic activity goes down with the zeolite Si/Al ratio decrease (Fig. 2C). The features of the catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples with different Cu/Al ratios indicate that part of copper ions are inactive in NO SCR by C₃H₈.

Using ESR and UV–vis DR, it has been found that in the samples with Cu/Al <50% most copper ions are located in cation-exchange positions of the zeolite in the form of isolated Cu²⁺ ions ($g_{||} = 2.38$, $A_{||} = 130$ G, $g_{\perp} = 2.08$; $\Delta(T_{2g} - E_g) = 12 500$ cm⁻¹). Their formation is promoted by the use of aqueous copper nitrate solutions (0.0125–0.4 M), ammonia copper acetate solutions (≤0.0125 M) and zeolites with low Si/Al ratio (~17). Isolated Cu²⁺ ions are stable with respect to reduction in vacuum.

Square-plain copper oxide clusters (CTB L → M 30 000–32 000 cm⁻¹) localized on the zeolite surface have been found to predominate in the samples with Cu/Al ≥140%. Their formation is promoted by the use of ammonia copper acetate solutions (pH ~10) and zeolites with high silicate modulus (Si/Al ≥30). They are formed due to decomposition of copper polyoxoaminocomplexes and Cu(OH)₂ resulting from hydrolysis of copper tetraammoniate during the ion exchange.

The maximum concentration of chain-like copper-oxide structures stabilized in the ZSM-5 channels is, most likely, observed in the samples with Cu/Al ratio between 75 and 100%. They are formed most efficiently when copper acetate solutions with pH ≥5.5 are used for the synthesis. After dehydration

during the thermal treatment they can be stabilized in the oxidized ($-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$, CTB L \rightarrow M 18 000–23 000 cm^{-1}), reduced ($-\text{Cu}^{+}-\text{O}^{-}-\text{Cu}^{+}-\text{O}^{-}$, $g_{\parallel} = 2.02$, $g_{\perp} = 2.05$) or mixed valence states ($-\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{+}-\text{O}^{-}$, IVT $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ 15 000–17 000 cm^{-1}). The above signals can be used for identification of the chain structures.

Comparison of the data on the specific catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples (Fig. 2C) and the copper electronic states indicates that the catalytic activity decreases when most copper is stabilized in the square-plain copper oxide clusters ($\text{Cu}/\text{Al} > 140\%$). The assumption of the low catalytic activity of the square-plain clusters is also confirmed by the data on the activity of Cu-ZSM-5 samples with $\text{Cu}/\text{Al} > 200\%$ with part of copper, most likely, isolated Cu^{2+} ions and chain structures, washed out by the ion exchange using an ammonium chloride solution. After removal of this part of copper from the catalyst, the NO conversion decreases, especially at temperatures below 400 °C (Table 3). The specific catalytic activities of re-exchanged Cu-ZSM-5 samples prepared from ammonia copper acetate solution are close to those of the initial samples with $\text{Cu}/\text{Al} > 200\%$ (N4-6, Table 3), but lower than the activities of the initial samples with similar copper contents prepared from aqueous and ammonia copper acetate solutions (N14, Table 2).

Therefore, the activity increase can be correlated with the growth in the number of isolated Cu^{2+} ions and/or chain copper oxide structures in the Cu-ZSM-5 samples. The ability of copper ions for reduction and reoxidation in the chain structures allows us to conclude that their participation in the catalytic NO SCR by C_3H_8 is more preferable.

4. Conclusions

The effect of ion exchange conditions, such as the Si/Al ratio, precursor copper salt, pH and concentration of solution, on the catalytic activity of Cu-ZSM-5 in SCR NO by propane and on the electronic states of copper ions has been studied. The use of aqueous copper acetate solution with $\text{pH} \sim 6$ has been found to be preferable because this solution allows for preparation of Cu-ZSM-5 catalysts with $\text{Cu}/\text{Al} \sim 100\%$ using lower concentration (4–8 mg/ml) than the aqueous solutions of other copper salts (nitrate, sulfate or chloride). In this case, the NO conversion in NO SCR by C_3H_8 has been found to reach a maximum value at Cu/Al ratio about 75–100% and remain constant at higher Cu/Al , irrespective of the Si/Al ratio. Lowering of the copper acetate solution pH by adding nitric, sulphuric or hydrochloric acid leads to a decrease of the Cu-ZSM-5 activity, whereas the copper content and the Cu/Al ratio in the Cu-ZSM-5 samples are not changed.

In addition to isolated Cu^{2+} ions in distorted octahedral coordination (ESR: $g_{\parallel} = 2.39$, $g_{\perp} = 2.08$, $A_{\parallel} = 130$ G; UV–vis DR: $\Delta(T_{2g} - E_g) = 12\,500$ cm^{-1}) and square-plain copper oxide clusters (30 000–32 000 cm^{-1}), Cu-ZSM-5 catalysts calcined in air at 500 °C have been assumed to contain $\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots\text{Cu}^{2+}\dots\text{O}^{2-}\dots$ chain-like structures stabilized inside the zeolite channels. These chain-like copper-oxide structures can be identified by a distinctive

CTLM band at 18 000–23 000 cm^{-1} in the UV–vis DR spectra. The maximum concentration of the chain-like copper-oxide structures is likely to be found in the samples with the Cu/Al ratios between 75 and 100%.

The chain structures are easily reduced and reoxidized. They are even capable of self-reduction. These transformations of copper ions are accompanied by the appearance of an ESR signal with parameters corresponding to O^{-} radical anions ($g_{\parallel} = 2.02$ and $g_{\perp} = 2.05$) and $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{+}$ intervalence transitions (15 000–17 000 cm^{-1}) in the UV–vis DR spectra. These species may be responsible for the catalytic activity of Cu-ZSM-5 catalysts.

Acknowledgement

This work was supported by NWO-RFBR 047.015.012 and Presidium of the Russian Academy of Sciences (No. 7.23, 2003–2005). We are grateful to Dr. L.T. Tsikoza, Dr. V.A. Ushakov, Dr. V.A. Sazonov, T.V. Larina and N.T. Vasenin for fruitful discussions and cooperation.

References

- [1] M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today 10 (1991) 57.
- [2] W. Held, A. Konig, T. Richter, L. Puppe, SAE Technical Paper Series, 900496, 1990, p. 13.
- [3] K.C.C. Kharas, Appl. Catal. B 2 (1993) 207.
- [4] R. Gopalakrishnan, P.R. Stafford, J.E. Davidson, S.A. Yashnik, V.A. Sazonov, V.V. Kuznetsov, M.V. Luzgin, H. Veringa, Appl. Catal. B 2 (1993) 165.
- [5] Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, L.T. Tsykoza, et al. Kinetics Catal. 42 (2001) 847.
- [6] J.O. Petunchi, G. Sill, W.K. Hall, Appl. Catal. B 2 (1993) 303.
- [7] Z. Chajar, M. Primet, H. Praliaud, M. Chevrier, C. Gauthier, F. Mathis, Appl. Catal. B 4 (1994) 199.
- [8] S. Sato, Y. Yu-u, H. Yahiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, Appl. Catal. 70 (1990) L1.
- [9] M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal. Today 22 (1994) 5.
- [10] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa, Chem. Lett. 2 (1989) 213.
- [11] V.A. Matyshak, A.N. Il'ichev, A.A. Ukharsky, V.N. Korchak, J. Catal. 71 (1997) 245.
- [12] P. Ciambelli, P. Corbo, M. Gambino, et al. EUROPACAT (II) (1995) 270.
- [13] M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukaw, S. Kagawa, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9360.
- [14] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, T.N. Bondarenko, A.M. Rubinstein, Kh.M. Minachev, Zeolite 5 (1985) 320.
- [15] A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, S.S. Goryashenko, K.I. Slovetskaja, J. Catal. 118 (1989) 459.
- [16] M.W. Anderson, L. Kevan, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4174.
- [17] S.C. Larsen, A. Aylor, A.T. Bell, J.A. Reimer, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11533.
- [18] J. Dedecek, Z. Sobalik, Z. Tvaruzkova, D. Kaucky, B. Wichterlova, J. Phys. Chem. 99 (1995) 16327.
- [19] J. Dedecek, B. Wichterlova, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 10233.
- [20] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa, J. Phys. Chem. 95 (1991) 3727.
- [21] G.T. Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, C. Lamberti, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 4064.
- [22] J. Valyon, W.K. Hall, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1204.
- [23] J. Valyon, W.K. Hall, J. Phys. Chem. 97 (1993) 7045.
- [24] G.-D. Lei, B.J. Adelman, J. Sarkany, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. B 5 (1995) 245.
- [25] Y. Li, W.K. Hall, J. Catal. 129 (1991) 202.

- [26] P. Da Costa, B. Moden, G.D. Meitzner, D.K. Lee, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 4590.
- [27] Y. Teraoka, C. Tai, H. Ogawa, H. Furukawa, S. Kagawa, *Appl. Catal. A* 200 (2000) 167.
- [28] M.C.N.A. de Carvalho, F.B. Passos, M. Schmal, *Appl. Catal.* 193 (2000) 265.
- [29] B. Moden, P. Da Costa, B. Fonfe, D.K. Lee, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 75.
- [30] B. Moden, P. Da Costa, B. Fonfe, D.K. Lee, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9633.
- [31] M.H. Groothaert, J.A. van Bokhoven, A.A. Battiston, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7629.
- [32] M.H. Groothaert, K. Lievens, J.A. van Bokhoven, A.A. Battiston, B.M. Weckhuysen, K. Pierloot, R.A. Schoonheydt, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003) 626.
- [33] M.H. Groothaert, K. Lievens, H. Leeman, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *J. Catal.* 220 (2003) 500.
- [34] M.H. Groothaert, K. Pierloot, A. Delabie, R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2135.
- [35] G.P. Ansell, A.F. Diwail, S.E. Golunski, J.W. Hayes, R.R. Rayaram, T.J. Truex, A.P. Walker, *Appl. Catal. B* 2 (1993) 81.
- [36] A.V. Kucherov, J.L. Gerlock, H.-W. Jen, M. Shelef, *J. Catal.* 152 (1995) 63.
- [37] H. Praliaud, S. Mikhailenko, Z. Chajar, M. Primet, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 359.
- [38] B.K. Cho, *J. Catal.* 155 (1994) 84.
- [39] C. Marquez-Alvarez, I. Roriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, M. Fernandez-Garcia, in: *Proceedings of the 11th International Congress on Catalysis, Baltimore (USA), 30 June 30–5 July, 1996*, p. 206.
- [40] V.A. Sadykov, G.M. Alikina, R.V. Bunina, S.L. Baron, S.A. Veniaminov, V.N. Romannikov, V.P. Doronin, A.Ya. Rosovskii, V.F. Tretiakov, V.V. Lunin, E.V. Lunina, A.N. Kharlanov, V.A. Matyshak, in: G. Centi (Ed.), *Proceedings of the First Congress Environmental Catalysis, Pisa, Italy, 1995*, p. 315.
- [41] J. Sarkany, J.L. D'Itri, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 16 (1992) 241.
- [42] Y. Itho, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 960.
- [43] C.C. Chao, J.H. Lunsford, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 2890.
- [44] Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H.T. Moriwaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1583.
- [45] B.R. Goodman, W.F. Schneider, K.C. Hass, J.B. Adams, *Catal. Lett.* 56 (1998) 183.
- [46] V.F. Anufrienko, N.N. Bulgakov, N.T. Vasenin, S.A. Yashnik, L.T. Tsi-koza, S.V. Vosel, Z.R. Ismagilov, *Doklady Chem.* 386 (2002) 273.
- [47] V.F. Anufrienko, S.A. Yashnik, N.N. Bulgakov, T.V. Larina, N.T. Vasenin, Z.R. Ismagilov, *Doklady Phys. Chem.* 392 (2003) 207.
- [48] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, V.F. Anufrienko, T.V. Larina, N.T. Vasenin, N.N. Bulgakov, S.V. Vosel, L.T. Tsykoza, *Appl. Surf. Sci.* 226 (2004) 88.
- [49] A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vanko, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 213 (2003) 251.
- [50] M. Shelef, *Catal. Lett.* 15 (1992) 305.
- [51] L.T. Tsi-koza, E.V. Matus, Z.R. Ismagilov, V.A. Sazonov, V.V. Kuznetsov, *Kinetics Catal.* 46 (2005) 847.
- [52] C.F. Baes Jr., R.F. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley/Interscience, New York, 1976, pp. 267–274.
- [53] D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.* (1960) 3189.
- [54] Y. Zhang, K.M. Leo, A.F. Sarofim, Z. Hu, M. Flyrzani-Stephanopoulos, *Catal. Lett.* 31 (1995) 75.
- [55] C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro, C. Henriques, F.R. Ribeiro, *Appl. Catal. B: Environ.* 11 (1997) 383.
- [56] P. Ciambelli, P. Corbo, F. Migliardini, *Catal. Today* 59 (2000) 279.
- [57] A.B.P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, vol. 2, Elsevier, 1984.
- [58] A. Schoonheydt, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 129.
- [59] S. Tanabe, H. Matsumoto, *Appl. Catal.* 45 (1988) 27.
- [60] D.I. Khomskii, *Lithuanian J. Phys.* 37 (1997) 65.
- [61] R. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, vol. 2, W.B. Saunders Company, 1977.
- [62] C.W. De Kock, D.M. Gruen, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4387.
- [63] F.S. Hadzhieva, V.F. Anufrienko, T.M. Yurieva, V.N. Vorobiev, T.P. Minyukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 85.
- [64] Z. Chajar, V.L. Chanu, M. Primet, H. Praliaud, *Catal. Lett.* 52 (1998) 97.
- [65] N.G. Maksimov, K.G. Ione, V.F. Anufrienko, P.N. Kuznetsov, N.N. Bobrov, G.K. Borezkov, *Doklady Akademii Nauk U.S.S.R.* 217 (1974) 135.

Carbonization and Regeneration of Mo/ZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization

Z.R. Ismagilov*, L.T. Tsikoza, E.V. Matus, G.S. Litvak, I.Z. Ismagilov and O.B. Sukhova
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia

Abstract

The character of carbonaceous deposits formed during methane dehydroaromatization reaction in the presence of Mo/ZSM-5 catalysts was studied by differential thermal analysis. The dependence of the concentration and condensation degree (C/H ratio) of the carbonaceous deposits on the catalyst synthesis conditions (Mo content = 1-10%, Si/Al ratio in the initial H-ZSM-5 = 17-45) and reaction conditions (feed flow rate = 405-1620 h⁻¹, methane concentration = 90-98%, reaction temperature = 720-780°C) was investigated. The oxidative treatment conditions of carbonized Mo/ZSM-5 catalysts providing stable operation of the catalysts under multiple reaction-oxidative treatment cycles were selected.

Introduction

Methane is the main component of natural gas, which is considered to be an alternative source for synthesis of valuable products of petrochemistry and organic synthesis [1-3]. Today methane is mostly used as a fuel. Chemical industry uses only 2.5-5% of obtained natural gas [4,5]. Wider use of methane is impeded by its high chemical and thermal stability.

The problem of processing natural gas into organic compounds is usually solved by vapor [6,7], carbon-dioxide [6,7] or oxidative [8] conversion of methane to synthesis gas (CO and H₂ mixture) followed by synthesis of a mixture of alkanes, olefins and alcohols by Fischer-Tropsch method [1,9]. One of the advantages of this method for utilization of natural gas is the possibility to obtain sulfur-free diesel fuel.

The examples of single-stage methane conversion to organic compounds are oxidative dimerization of methane to ethylene or ethane [10,11] and selective oxidation to methanol [12]. However, in the presence of oxygen the obtained hydrocarbons are easily oxidized to carbon dioxide and water leading to a significant decrease of the reaction selectivity at high methane conversion. This causes higher production cost of hydrocarbon fuel prepared from methane in comparison with analogs made of oil.

Lately researchers have paid attention to the search of new methods for utilization of natural gas. One of them is methane dehydroaromatization that is a catalytic method for selective methane conversion directly to aromatic hydrocarbons without participation of oxygen. In 1993 Chinese scientists suggested an efficient Mo-containing catalyst based on ZSM-5 zeolite [13].

Earlier we have showed [14] that the maximum values of methane conversion (14%) and benzene selectivity (70%) in methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 catalysts are obtained at 2-5% Mo, and they grow when Si/Al ratio goes down from 45 to 17. Under reaction conditions 2-15 nm β-Mo₂C nanoparticles are formed on the zeolite surface, and ~1 nm Mo-containing clusters are formed in the zeolite channels. Carbonaceous deposits in the form of 2 nm thick graphite layers on the surface of molybdenum carbide and loose disordered carbon layer up to 3 nm thick on the zeolite surface are formed during reaction.

According to the literature data [15], molybdenum carbide formed at the initial reaction stages plays an important role in methane activation. However, one of the problems of Mo/ZSM-5 catalysts is their deactivation due to the formation of carbonaceous deposits. This problem can be solved by oxidative regeneration of carbonized catalysts.

In the given work we studied by differential thermal analysis the character of the carbonaceous depo-

*corresponding authors. E-mail: zri@catalysis.ru

sites depending on the conditions of catalyst synthesis and methane dehydroaromatization. These data made it possible to determine the conditions of oxidative regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts.

Experimental

Samples of H-ZSM-5 zeolite with atomic Si/Al ratios 17, 30 and 45 were used for synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts. The samples of Mo/ZSM-5 catalysts with 1, 2, 5 and 10 wt.% Mo were prepared by incipient wetness impregnation of the zeolite with ammonium paramolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solutions of desired concentration and definite pH value [16]. The obtained samples were dried under IR lamp and calcined in a muffle furnace at 500°C for 4 hrs.

The chemical composition of the initial zeolite and molybdenum concentration in the studied catalysts were determined by emission spectroscopy with inductively bound plasma. Differential thermal analysis (DTA) and differential thermogravimetric analysis (DTG) of Mo/ZSM-5 catalysts were carried out using a Q-1500 D derivatograph (Hungary) in the temperature range of 20-600°C in air at 10 °C/min heating rate using 100 mg samples.

The catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization reaction was studied at atmospheric pressure in a flow system with a quartz reactor (inner diameter 9 mm) loaded with the catalyst sample ($m = 0.6$ g, $V \sim 1$ cm³, 0.25-0.5 mm fraction). Before reaction the catalyst was heated in argon flow to 720°C with 10 °C/min heating rate and kept at this temperature during 60 min. Then, the reaction mixture containing 90 vol.% CH₄ and 10 vol.% Ar was introduced with 13.5 ml/min flow rate. To take into account the change of the methane flow due to reaction, argon was used as an internal standard [17].

Reaction products were studied using a Crystal 2000m gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a thermal conductivity detector (TCD) working simultaneously. Organic reaction products (C₆H₆, C₇H₈ and C₁₀H₈) were separated and analyzed using a steel packed column with 1.5 m length and 3 mm diameter filled with a polymer sorbent DC 550 15% Chromaton N (FID detector, He carrier gas, 30 ml/min flow rate, temperature 165°C). For naphthalene analysis it was collected in an ice trap (~0°C) and dissolved in C₂H₅OH. Separation and analysis of CO₂, C₂H₄ and C₂H₆ was carried out using a steel packed column with 1.5 m length and 3 mm diameter filled with SKT charcoal (TCD

detector, He carrier gas, 30 ml/min flow rate, temperature 165°C). Separation and analysis of CH₄, H₂, Ar and air was carried out using a steel packed column with 2 m length and 4 mm diameter filled with NaX zeolite sorbent (TCD detector, He carrier gas, 30 ml/min flow rate, temperature 165°C).

The activity of Mo/ZSM-5 catalysts was characterized by total methane conversion and methane conversion to benzene vol.%. The benzene selectivity was calculated as the ratio of methane conversion to benzene to total methane conversion.

Results and Discussion

When Mo/ZSM-5 catalysts contact with air at elevated temperatures oxygen may react both with carbon from molybdenum carbide and with carbonaceous deposits C_xH_y, that can be formed during reaction. In the first case, according to the reaction stoichiometry $\text{Mo}_2\text{C}_{(204 \text{ g/mol})} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3_{(288 \text{ g/mol})} + \text{CO}_2$ the sample weight should increase. If all molybdenum were in the form of molybdenum carbide after reaction, the maximum (calculated) weight increase due to the formation of molybdenum oxide by oxidation would be 1.0 and 4.3 wt.% for samples with molybdenum concentrations 2 and 10%, respectively.

Figure 1 (a, b) presents typical TG, DTG and DTA profiles of Mo/ZSM-5 catalysts after methane dehydroaromatization under standard conditions (810 h⁻¹, 90% CH₄ + 10% Ar, 720°C). The samples under study are characterized by an endothermal process at 80-110°C accompanied by 1-5% weight loss due to desorption of adsorbed water vapor [18]. At higher temperatures ($T = 250$ -600°C) an exothermal process is observed, which is, most likely, related to oxidation of carbon-containing components of the sample (C_xH_y and/or molybdenum carbide). Meanwhile, the temperature of the exothermal effect maximum on the DTA curve (T_{DTA}) and the character of weight change (+ Δm or - Δm) depends on the Mo concentration and reaction conditions (Table 1).

The data presented in Table 1 show that the weight loss observed for the catalyst with 2% Mo grows from 1.2 to 7% when the reaction time increases from 0.5 to 20 hrs. This indicates that the concentration of the carbonaceous deposits increases with time on stream. In the meantime, the peak on the DTG curve (T_{DTG}) and the maximum of the exothermal effect related to burning of the carbonaceous deposits shift to higher temperatures (from 455 to 545°C for T_{DTG} and from 455 to 535°C for T_{DTA}). This shift may be caused by

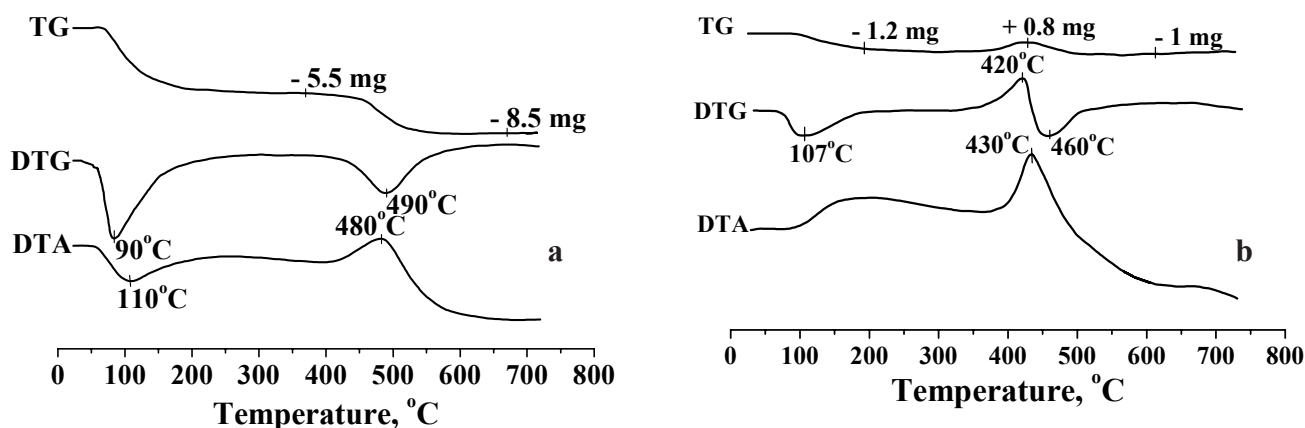


Fig. 1. TG, DTG and DTA profiles of 2% Mo/ZSM-5 (a) and 10% Mo/ZSM-5 (b) catalysts with Si/Al = 17 after 6 hrs on stream. Reaction conditions: 810 h⁻¹, 90% CH₄ + 10% Ar, 720°C.

Table 1

Thermogravimetric analysis data for Mo/ZSM-5 catalysts after methane dehydroaromatization reaction.
Reaction conditions: 810 h⁻¹, 90% CH₄ + 10% Ar, 720°C

Mo content, wt. %	Reaction time, h	Sample weight change (Δm), wt. %	T _{DTG} , °C	T _{DTA} , °C
1	6	- 3.5	525	520
2	0.5	- 1.2	455	455
	1	- 1.5	450*	450*
	6	- 3	490	480
	20		+ 0.3	440*
- 7			545	
5	6	+ 0.5	425*	445
		- 2	460	
	20	+ 0.5	435	485
		- 4	480	
		- 2	520	
10	0.5	+ 1.3	375	375
	1	+ 1.6	395	395
	6	+ 0.8	420	430
		- 1	460	

* – There is no pronounced maximum (minimum) on the DTG (DTA) profile. The reported temperature corresponds to the change of the sample weight.

increased condensation degree of the carbonaceous deposits (increase of the C/H ratio) [19]. Note that for 2% Mo/ZSM-5 samples after 0.5-6 hrs on stream no weight gain that might indicate the formation of molybdenum carbide is observed. When the reaction is increased to 20 hrs, the sample gains 0.3 wt.% at

410-440°C. Then, 7% weight loss with T_{DTA} = 535°C is observed during further temperature growth. One may suppose that for samples after 0.5-6 hrs on stream the oxidation of molybdenum carbide takes place simultaneously with the burning of the carbonaceous deposits, so that the weight gain due to molybdenum

carbide oxidation is leveled. Increase in reaction time leads to the growth of the condensation degree of the carbonaceous deposits. This results in the increase in their burn-off temperature and, consequently, temperature separation of the oxidation of molybdenum carbide and carbonaceous deposits.

When the molybdenum concentration is increased to 5%, the sample weight loss reflecting the concentration of formed carbonaceous deposits is, on the contrary, somewhat lower than over 2% Mo/ZSM-5 catalyst at the same time on stream (Table 1). Besides, combustion of the carbonaceous deposits from the sample kept in the reactor for extended time (20 hrs) is characterized by two peaks in the DTG and DTA profiles. Both correspond to weight loss. This may indicate either the presence of two different types of carbonaceous deposits in the studied sample [19] or different localization of carbonaceous deposits of one type [20]. For instance, according to the literature data [20], burning of the carbonaceous deposits formed next to metal-containing particles takes place at lower temperatures in comparison with the carbonaceous deposits located on the surface of the support. The weight gain by $\sim 0.5\%$ observed for this sample that corresponds to the oxidation of carbided molybdenum forms is observed already after 6 hrs on stream and remains the same for the sample after 20 hrs on stream.

For the sample with 10% Mo the weight gain due to oxidation of molybdenum carbide is expressed better ($+\Delta m = 0.8\text{--}1.6\%$) and is observed already after 0.5 h on stream. Moreover, no weight loss is observed during analysis of the samples after 0.5 and 1 h on stream. Apparently, the concentration of the carbonaceous deposits is low in this case, and the weight loss due to their combustion is leveled by oxidation of molybdenum carbide. When the reaction time is increased to 6 hrs, both the concentration and condensation degree of the carbonaceous deposits grow, and their T_{DTG} increases. As a result, oxidation reactions of both types take place in a narrow temperature interval with the predomination of molybdenum carbide oxidation at 420°C and burning of the carbonaceous deposits at 460°C (Fig. 1b).

When the Si/Al ratio is increased from 17 to 45, the shape of the DTA and DTG profiles of catalysts with 1-2% Mo after 6 hrs on stream does not change. Somewhat different profiles are observed for samples with 5 and 10% Mo. The thermal analysis data for 10% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 45 are presented in Fig. 2 as a typical example. Two maxima

corresponding to the exothermal burning effects are observed on the DTA curve: $T_{\text{DTA}} = 425^\circ\text{C}$ corresponds to an increase in the sample weight, whereas $T_{\text{DTA}} = 505^\circ\text{C}$ corresponds to its decrease. Similar results were also obtained for sample with 5% Mo and Si/Al = 45 as well as samples with 5 and 10% Mo and Si/Al = 30. Hence, oxidation of molybdenum carbide in these samples takes place at $\sim 420\text{--}430^\circ\text{C}$ similar to catalysts with 5 and 10% Mo and Si/Al = 17 (Table 1). However, combustion of the carbonaceous deposits occurs at a higher temperature ($T_{\text{DTG}} = 515^\circ\text{C}$ versus 460°C). Apparently, carbonaceous deposits formed over Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45 have higher condensation degrees.

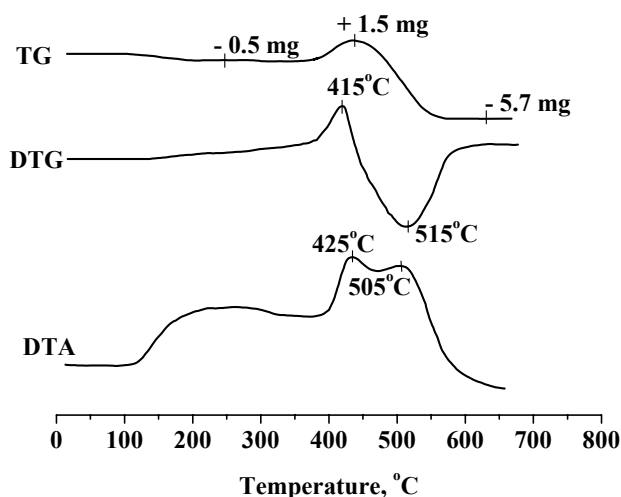


Fig. 2. TG, DTG and DTA profiles of 10% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 45 after 6 hrs on stream. Reaction conditions: 810 h^{-1} , 90% CH_4 + 10% Ar, 720°C .

Figure 3 presents T_{DTG} values of Mo/ZSM-5 catalysts with 1-10% Mo and different Si/Al ratios after 6 hrs on stream. For samples with Si/Al = 17 T_{DTG} shifts to lower temperatures with an increase of Mo concentration from 1 to 5-10%. The observed dependence may be due to the catalytic combustion of carbonaceous deposits in the presence of a metal [20] that becomes more significant when molybdenum concentration increases, or due to lower condensation of carbonaceous deposits over samples with higher Mo concentrations [19]. For Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45, the burn-off temperature of the carbonaceous deposits decreases first when Mo concentration grows from 1% to 2%. However, further increase of the molybdenum concentration to 5-10% leads to its sharp growth. Apparently, in this case methane dehydroaromatization reaction is ac-

accompanied by the formation of carbonaceous deposits with higher C/H ratio. Besides, the total weight loss of the samples during analysis increases with the Si/Al growth. For example, for 1% Mo/ZSM-5 catalysts after 6 hrs on stream $-\Delta m$ is 3.5, 4.8 and 6.2% for samples with Si/Al = 17, 30 and 45, correspondingly.

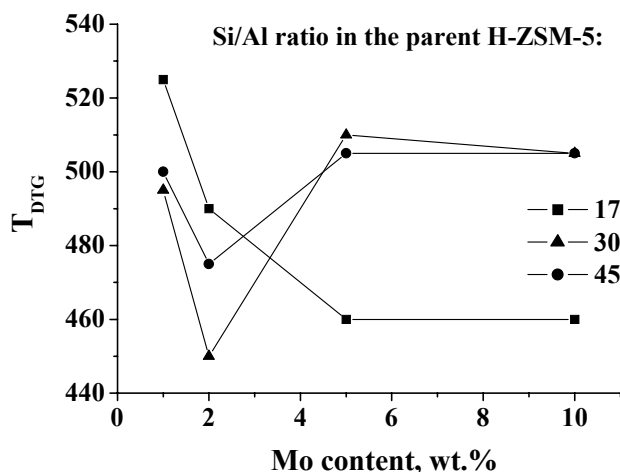


Fig. 3. The effect of Mo content and Si/Al ratio in Mo/ZSM-5 catalysts on the position of the burn-off maximum of the carbonaceous deposits (T_{DTG}) after 6 hrs on stream. Reaction conditions: 810 h^{-1} , 90% CH_4 + 10% Ar, 720°C .

The effect of methane dehydroaromatization conditions (reaction temperature, feed flow rate and composition) was studied for 2% Mo/ZSM-5 catalysts. The reaction temperature increases from 720 to 780°C , that leads to a significant T_{DTA} growth indicating an increased condensation degree of the carbonaceous deposits. A considerable (more than 3-fold) growth of the concentration of the carbonaceous deposits is observed only when the reaction temperature is increased to 780°C (Fig. 4).

When the feed flow rate is increased from 405 to 1620 h^{-1} , the concentration of the carbonaceous deposits and the temperature of their combustion exothermal effect grow (Fig. 4). In this respect, an increase of methane flow rate is similar in its effect to longer reaction time (Table 1). An increase in either of these factor leads to higher load on the catalyst, which results in accumulation of more carbonaceous deposits with higher condensation degree.

If the methane concentration in the feed is increased from 90 to 98%, the DTA and DTG profiles of 2% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17 after 6 hrs on stream are not changed. The weight loss corresponding to the concentration of carbonaceous deposits is not changed either. Some T_{DTA} growth observed

in this case (Fig. 4) may be due to increased condensation degree of the carbonaceous deposits [19].

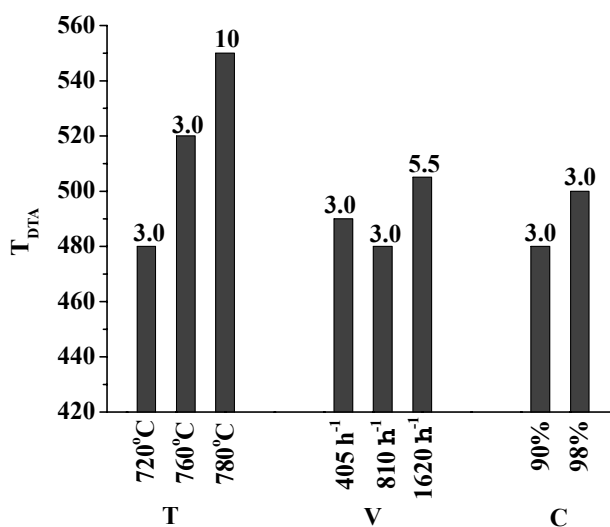


Fig. 4. The effect of reaction temperature (T), feed flow rate (V) and methane concentration (C) on the position of the burn-off exothermal effect maximum (T_{DTA}) and concentration of carbonaceous deposits ($-\Delta m$) in 2% Mo/ZSM-5 catalyst with Si/Al = 17 after 6 hrs on stream.

Thus, according to the thermogravimetric analysis data, the contact of Mo/ZSM-5 catalysts with methane leads to the formation of molybdenum carbide and carbonaceous deposits. For studied Mo/ZSM-5 catalysts, the condensation degree and concentration of the carbonaceous deposits increase during reaction. Oxidation of molybdenum carbide with oxygen takes in the temperature range of $420\text{--}440^\circ\text{C}$ that matches the combustion temperature range of the carbonaceous deposits formed after 6 hrs on stream ($420\text{--}500^\circ\text{C}$). This impedes estimation of the amounts of molybdenum carbide and carbonaceous deposits formed in the course of reaction. A reaction time increase leads to the growth of the condensation degree of the carbonaceous deposits and, consequently, their burning temperature. This makes it possible to estimate quantitatively the amounts of molybdenum carbide and carbonaceous deposits from the thermal analysis data.

Based on the obtained data, oxidative regeneration of 2% Mo/ZSM-5 catalysts after ~ 6 and ~ 20 hrs on stream was carried out at 520 and 600°C , respectively. Figures 5 and 6 present the data on the catalytic activity of 2% Mo/ZSM-5 catalysts in different reaction-oxidative regeneration modes. One can see that after 6 hrs on stream the catalytic activity remains practically constant after 5 reaction-oxidative

regeneration cycles (Fig. 5). Meanwhile, an increase in the reaction time to ~ 20 hrs (Fig. 6) leads to faster catalyst deactivation in the third cycle: methane conversion to benzene goes down to 2% in ~ 15 hrs, whereas after the first reaction cycle such decrease occurs only after ~ 20 hrs on stream.

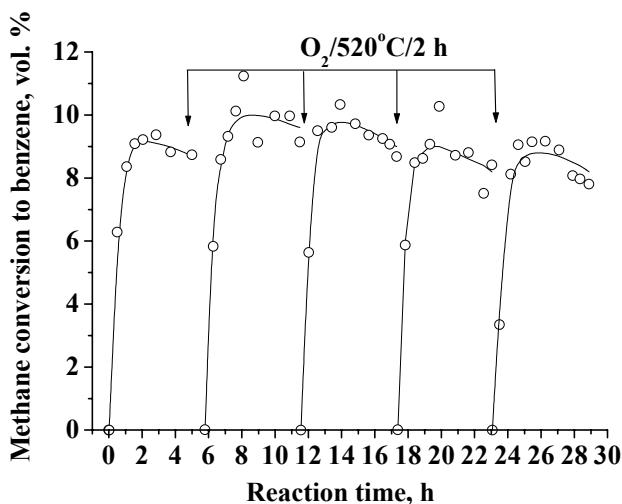


Fig. 5. Catalytic activity of 2% Mo/ZSM-5 with Si/Al = 17 in cycles: reaction (6 hrs)/oxidative treatment (520°C, 2 hrs). Reaction conditions: 810 h⁻¹, 90% CH₄ + 10% Ar, 720°C.

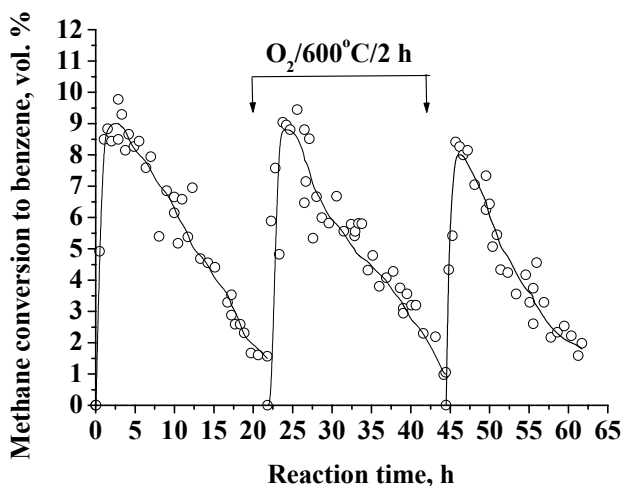


Fig. 6. Catalytic activity of 2% Mo/ZSM-5 with Si/Al = 17 in cycles: reaction (20 hrs)/oxidative treatment (600°C, 2 hrs). Reaction conditions: 810 h⁻¹, 90% CH₄ + 10% Ar, 720°C.

Conclusions

The concentration and condensation degree (C/H ratio) of the carbonaceous deposits increase with an increase of either of the following parameters:

- methane concentration in the feed;
- feed flow rate;
- temperature;
- methane dehydroaromatization reaction time.

The concentration of the carbonaceous deposits grows with an increase of the Si/Al ratio in the initial H-ZSM-5 zeolite. The combustion temperature of the carbonaceous deposits decreases with a molybdenum concentration increase for Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17. Consequently, the temperature required for oxidative regeneration of carbonized Mo/ZSM-5 catalysts is determined by conditions of their synthesis and methane dehydroaromatization reaction. The stability of Mo/ZSM-5 catalysts in reaction-oxidative regeneration cycles is better when time on stream is shorter.

References

1. Choudhary, T.V., Aksoylu, E., Goodman, D.W., *Catal. Rev.* 45:151 (2003).
2. Xu, Y., Bao, X., Lin, L., *J. of Catal.* 216:386 (2003).
3. Sousa-Aguiar, E.F., Appel, L.G., Mota, C., *Catal. Today* 101:3 (2005).
4. Krylov, O.V., *Kinet. Katal.* 40:151 (1999).
5. Meima, G.R., Maughon, B.R., Schweizer, A.E., Jones, M.E., *Book of abstr. Seventh European Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, 2005*, p. 157.
6. Ross, J.R.H., *Catal. Today* 100:151 (2005).
7. Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J., Norskov, J.K., *Advanc. Catal.* 47:65 (2002).
8. Otsuka, K., Wang, Y., *Appl. Catal. A.* 222:145 (2001).
9. Bahome, M.C., Jewell, L.L., Hildebrandt, D., Glasser, D., Coville, N. J., *Appl. Catal. A.* 287:60 (2005).
10. Lee, J.S., Oyama, S.T., *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 30:249 (1988).
11. Wang, H., Cong, Y., Yang, W., *Catal. Today* 104:160 (2005).
12. Tanabe, K., Teng, Y., Takemoto, T., Suzuki, E., Banares, M.A., Pena, M.A., Fierro, J.L.G., *Catal. Rev.* 44:1 (2001).
13. Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., Huang, J., Xu, Y., *Catal. Lett.* 21:35 (1993).
14. Matus, E.V., Ismagilov, Z.R., Zaikovskii, V.I., Tsikoza, L.T., Vasenin, N.T., Sukhova, O.B., Ismagilov, I.Z., Kerzhentsev, M.A., Keller, V., Keller, N., Garin, F., *Book of abstr. Seventh Euro-*

-
- pean Congress on Catalysis, Sofia, Bulgaria, 2005. p. 306.
15. Weskhuysen, B.M., Wang, D., Rosynek, M.P., Lunsford, J.H., *J. Catal.* 175:347 (1998).
 16. Matus, E.V., Tsykoza, L.T., Ismagilov, Z.R., Kuznetsov, V.V., *Chem. Sustain. Devel.* 11:167 (2003).
 17. Liu, S., Wang, L., Ohnishi, R., Ichikawa, M., *Kinet. Catal.* 41:132 (2000).
 18. Choudhary, V.R., Sivadinarayana, C., Devadas, P., Sansare, S.D., Magnoux, P., Guisnet, M., *Micropor. Mesopor. Mater.* 21:91 (1998).
 19. Echevskii, G.V., Kharlamov, G.V., Poluboyarov, V.A., Kalinina, N.G., Litvak, G.S., Anufrienko, V.F., *Kinet. Catal.* 28:1462 (1987).
 20. Noronha, F.B., Fendley, E.C., Soares, R.R., Alvarez, W.E., Resasco, D.E., *Chem. Ing. J.* 82:21 (2002).

Received 12 July 2004.

О СОСТОЯНИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ Mo-ZSM-5 ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

© 2005 г. В. И. Зайковский, А. В. Восмериков, В. Ф. Ануфриенко,
Л. Л. Коробицына, Е. Г. Коденев, Г. В. Ечевский, Н. Т. Васенин,
С. П. Журавков, З. Р. Исмагилов, академик В. Н. Пармон

Поступило 31.05.2005 г.

Механизм дегидроароматизации метана на катализаторах Mo-ZSM-5 непосредственно связан со структурой активных Mo-содержащих центров и состоянием Mo в них [1]. Деактивация этих катализаторов происходит в результате пассивации активных центров углеродными продуктами разложения углеводорода. Действительно, спектры ЭПР коксовых отложений на Mo-содержащих цеолитных катализаторах регистрируются как после относительно длительного воздействия реакционной среды, так и вскоре после начала реакции [2]. Однако единой точки зрения относительно состояния Mo в этих катализаторах и причин их деактивации до сих пор нет. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), спектроскопии характеристического рентгеновского излучения (EDX) и ЭПР исследованы катализаторы Mo-ZSM-5 на различных стадиях деактивации в процессе дегидроароматизации метана.

Mo-содержащие цеолитные катализаторы получали сухим смешением в вибрмельнице наноразмерных частиц молибдена (0.5–6.0 мас. %), полученных электрическим взрывом проводника в среде аргона [3], с цеолитом типа ZSM-5 (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$). После смешения приготовленную смесь прокаливали при 540°C в течение 5 ч. Использованный метод синтеза позволяет исключить примеси, как правило, остающиеся в нанесенных катализаторах, получаемых пропиточными методами. Катализаторы испы-

тывали в реакции дегидроароматизации метана в проточной установке при температуре 750°C при объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Метан (степень чистоты 99.9%) подавали на слой катализатора, помещенный в кварцевый реактор, прокаленный в токе He при 750°C в течение 20 мин. Газохроматографический анализ продуктов реакции проводили через каждый час работы катализатора.

Снимки ПЭМВР получали на электронном микроскопе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный EDX-анализ осуществляли на спектрометре EDAX (“EDAX Co”), оснащенном Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 127 эВ. Спектры ЭПР регистрировали на приборе Bruker 200D ($\lambda = 3$ см) при 77 и 300 К. Значения параметров спектров ЭПР определяли сравнением со спектром ДФПГ.

Проведенные исследования показали, что полученные образцы Mo-ZSM-5 при 750°C катализируют неокислительную ароматизацию метана до бензола, толуола и нафталина (рис. 1). Максимальная конверсия за один проход метана и наибольший выход ароматических углеводородов получены на цеолите, содержащем 4.0 мас. % Mo. В этом случае конверсия и выход ароматических углеводородов достигают максимальных значений через 2 ч работы катализатора (13.5 и 10.6 мас. % соответственно), после чего активность катализатора начинает снижаться. К концу реакционного цикла (7 ч) конверсия снижается до 4.7%, а выход ароматических углеводородов – до 3.1 мас. %. Невысокая активность катализатора в начале реакции объясняется наличием индукционного периода, необходимого для формирования активных форм Mo в цеолите.

Из данных ПЭМВР и EDX следует, что молибден в катализаторах Mo-ZSM-5, проработавших 2 ч, стабилизирован в двух формах. Первая форма Mo стабилизирована на поверхности цеолита в виде частиц размером 2–10 нм, идентифицируемых по

*Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск*

*Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Томск*

*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Томск*

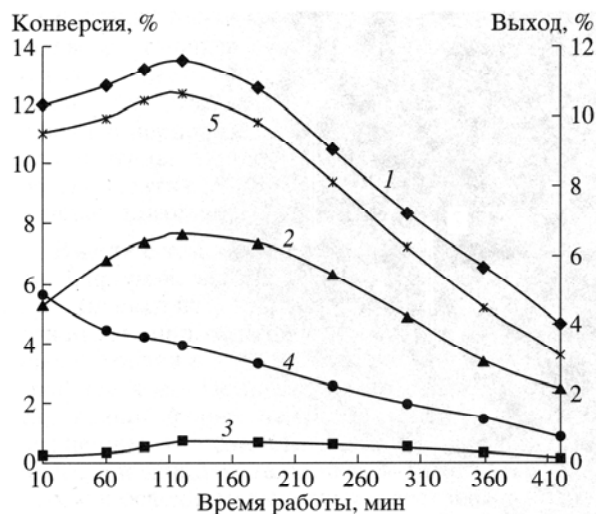


Рис. 1. Зависимости конверсии метана (1) и выхода бензола (2), толуола (3), нафталинов (4) и аренов C_{6+} (5) от времени работы катализатора 4.0% Mo/ZSM-5 при $750^{\circ}C$ и 1000 ч^{-1} .

дифракции электронов как фаза карбида Mo_2C . Во внутренних каналах цеолита обнаружена вторая форма стабилизации молибдена в виде Mo-содержащих кластеров с размерами менее 1 нм (рис. 2). Присутствие Mo в объеме цеолита подтверждается также и спектрами EDX. Отметим, что Mo-содержащие кластеры наблюдаются в образцах ка-

тализатора 4.0 мас. % Mo-ZSM-5 независимо от продолжительности реакции. Увеличение содержания Mo до 6.0% в ряде случаев приводит к увеличению размеров внутриобъемных кластеров до ≈ 2 нм. Возникает вопрос, как же кластеры этих размеров помещаются в объеме цеолита, диаметры каналов в котором не превышают 1 нм.

Исследование ПЭМВР показало, что в пористой текстуре цеолита в катализаторах Mo-ZSM-5 присутствуют поры двух принципиально различных видов, происхождение которых может быть связано с условиями как приготовления, так и работы катализатора. Во-первых, это протяженные мезопоры с диаметрами от 3 до 10 нм, имеющие выход на внешнюю поверхность цеолита. В [4, 5] показано, что такие поры могут возникать вследствие частичного деалюминирования цеолита в гидротермальных условиях его синтеза. Как следует из рис. 3, эти мезопоры содержат фракцию карбида молибдена в виде дисперсных частиц размерами 2–5 нм.

Второй вид мезопор связан с деалюминированием цеолита в присутствии Mo в ходе реакции дегидроароматизации с последующим образованием алюмината молибдена, либо его карбидированных форм. Существование таких частиц подтверждают спектры EDX, показывающие присутствие атомов Al даже в крупных частицах карбида молибдена с размерами в несколько нанометров. Есть все основания полагать, что и Mo-содержащие кластеры локализуются в цеолите на ионах

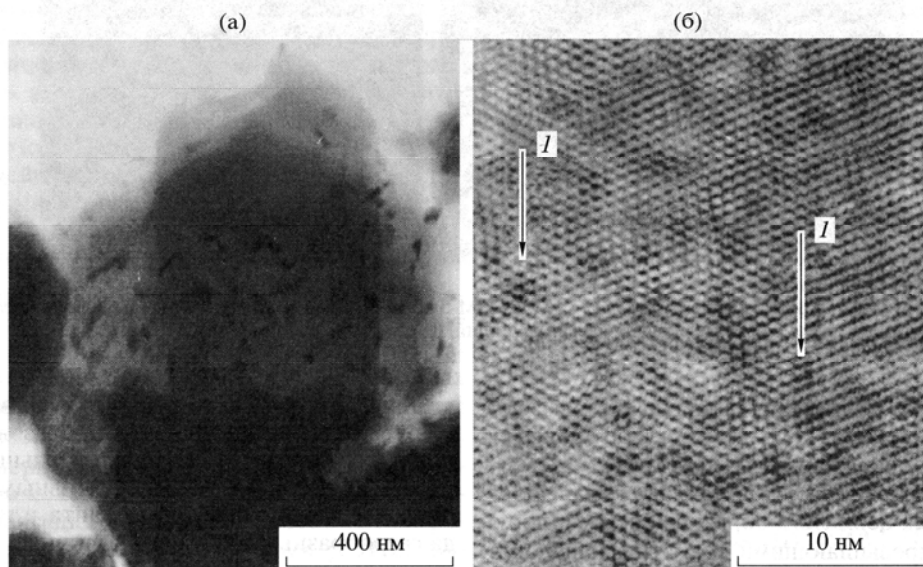


Рис. 2. Формы Mo-частиц в катализаторе 4.0% Mo-ZSM-5 после 120 мин реакции: а – грубодисперсные частицы Mo_2C на внешней поверхности цеолита; б – кластеры Mo (1), локализованные в объеме слоя цеолита с кристаллографической ориентацией [113] (изображение после фурье-фильтрации).

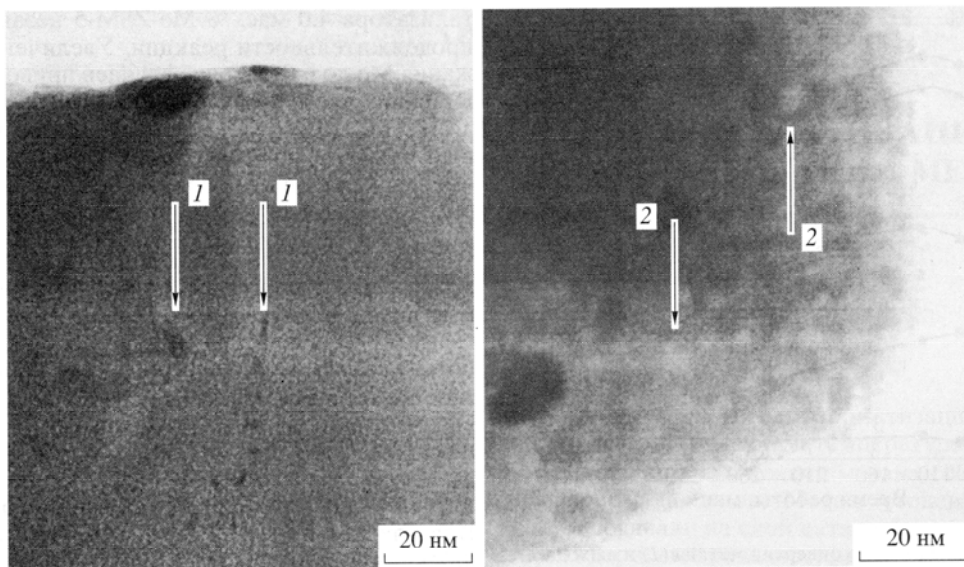


Рис. 3. Виды мезопор, присутствующих в катализаторах после 120 мин реакции: протяженные мезопоры, имеющие выход на внешнюю поверхность цеолита (4.0 мас. % Mo-ZSM-5) (1); мезопоры, возникшие вследствие dealюминирования цеолита в присутствии Mo (6.0 мас. % Mo-ZSM-5) (2).

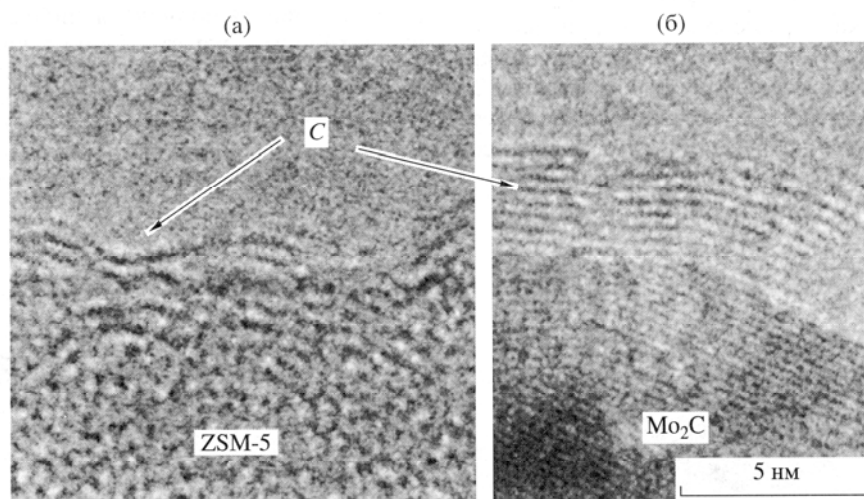


Рис. 4. Углеродные отложения в катализаторе 4.0% Mo-ZSM-5 после 120 мин реакции: а – рыхлый слой кокса на внешней поверхности цеолита; б – слой графита, пассивирующий поверхность частицы Mo_2C .

Al^{3+} , либо даже включают Al в свой состав. Увеличение содержания Mo в катализаторе приводит к его накоплению в каналах цеолита. В то же время взаимодействие Mo с Al приводит к трансформации каркаса цеолита и образованию мезопор с размерами, превышающими диаметры каналов в структуре цеолита. В литературе известно несколько видов алюминатов Mo [6]. Однако вследствие малых размеров частиц, наблюдаемых в цеолитах, определить состав этих частиц или отне-

сти их к какой-либо из известных форм алюминатов не удается. Очевидно, что образование мезопор обоих видов создает дополнительные возможности доступа метана к активным центрам, расположенным в объеме цеолита, а также выхода газообразных продуктов реакции.

Во время работы катализатора в реакции ароматизации метана на поверхности частиц Mo_2C образуется слой графитизированного углерода толщиной 2–3 нм (рис. 4). Толщина слоя графита

на частицах Mo_2C практически не увеличивается при возрастании времени реакции от 10 мин до 7 ч. В тоже время появление плотного дезактивирующего слоя графита на частицах Mo_2C уже в начальный период реакции свидетельствует о том, что частицы карбида молибдена не способны обеспечивать стабильную работу катализатора в течение длительного времени.

Вместе с тем внешняя поверхность самого цеолита, проработавшего в реакции 10 мин, остается практически незауглероженной, и ПЭМВР обнаруживает лишь отдельные очень мелкие углеродные островки в виде единичных монослоев (002) графита, которые можно отнести к слабоконденсированной форме углерода. После 2 ч реакции на внешней поверхности цеолита образуется рыхлый слой кокса толщиной в 3–4 графитоподобных монослоя и межслоевым расстоянием, изменяющимся от 0.35 до 0.5 нм (рис. 4). Островковый характер покрытия коксом оставляет возможным существование открытых участков поверхности цеолита. В то же время данные ПЭМВР показали, что в катализаторе, дезактивированном после 7 ч работы, внешняя поверхность цеолита закоксована практически полностью.

Таким образом, в активном состоянии катализатора при временах реакции менее 2 ч внутренние каналы цеолита и протяженные мезопоры лишь частично блокируются поверхностным углеродом и остаются доступными для молекул метана. Наличие дезактивирующего углеродного слоя на поверхности частиц Mo_2C , расположенных на внешней поверхности цеолита, при сохранении активности катализатора свидетельствует о том, что катализируемые реакции протекают преимущественно на Mo -содержащих частицах, локализованных в объеме цеолита. Можно полагать, что первичная активация метана происходит на кластерах Mo в каналах и узких мезопорах цеолита, а дальнейшее превращение интермедиатов реакции в ароматические углеводороды осуществляется с участием активных центров самого цеолита, в том числе и в мезопорах.

Спектры ЭПР образцов Mo-ZSM-5 , зауглероженных в течение 10 мин и 2 ч реакции, состоят при температуре 77 К из спектров двух типов – узкого ($\Delta H = 5\text{--}7$ Гс) синглетного сигнала коксовых отложений с $g = g_e$ и слабого сигнала с аксиальной анизотропией g -фактора: $g_{\parallel} = 1.88\text{--}1.90$, $g_{\perp} = 1.94$. Спектры первого типа определенно связаны с образованием коксовых отложений невысокой степени конденсации [7]. При повышении температуры измерений от 77 до 300 К спектр ЭПР, снятый на воздухе для образца, проработавшего в реакции в течение 10 мин, немного (на 1–2 Гс) уширяется одновременно с падением его интенсивности. Это описывается механизмом C–S-ре-

лаксации локализованных центров (C) через электронный газ (S) графитоподобных структур [8].

С увеличением времени работы катализатора от 2 до 7 ч интенсивность спектра первого типа становится в 3–5 раз выше, что свидетельствует о значительном накоплении углеродных отложений в образце. Однако увеличение проводимости образцов в результате образования графита затрудняет более точное определение роста интенсивности спектров ЭПР.

Следуя результатам работы [9], спектр ЭПР второго типа можно приписать ионам Mo^{5+} ($4d^1$ -ион), стабилизированным в полимолибденовых структурах с короткой связью $\text{Mo}=\text{O}$. Отметим, что для дезактивированного образца после 7 ч реакции спектр ЭПР ионов Mo^{5+} не наблюдается, что, вероятно, связано с образованием неактивного в спектрах ЭПР карбида молибдена (Mo^{4+}) и в каналах цеолита. Существуют два возможных объяснения природы сигнала второго типа. Во-первых – в результате образования обнаруживаемых методом ПЭМВР кластерных Mo -содержащих структур в каналах цеолита. Во-вторых – не исключено также образование молибдата алюминия $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ путем взаимодействия молибдена с внекаркасным алюминием, аналогично образованию алюминатов кобальта и меди, недавно обнаруженных для цеолитов ZSM-5 [10]. Параметры наблюдаемого спектра ЭПР второго типа близки к параметрам ЭПР ионов Mo^{5+} – характерных дефектов структуры $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [11].

Можно полагать, что обнаруженная возможность стабилизации частиц молибдена в каналах цеолита без их коксования в течение длительного времени реакции ароматизации метана имеет важное значение для катализа на цеолитах ZSM-5, модифицированных ионами металлов переходной группы. Вполне очевидно, что необходимо дальнейшее более подробное изучение электронного состояния кластеров окисленного молибдена в каналах цеолита. Развитие мезопористой структуры цеолита оказывается важным фактором, способствующим активности катализаторов Mo-ZSM-5 в реакциях образования высокомолекулярных ароматических углеводородов.

Считаем своим приятным долгом поблагодарить Г.М. Жидомирова за полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Tan L., Huang J., Xu J. // *Cat Lett.* 1993. V. 21. P. 35.
2. Ding Ma, Yuying Shu, Xinhao Bao, Yide Xu // *J. Catalysis.* 2000. V. 189. P. 314.

3. *Котов Ю.А., Яворовский Н.А.* // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24.
4. *Van Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H., de Jong K.P.* // *Cat. Rev.* 2003. V. 45. P. 297.
5. *Bernasconi S., van Bokhoven J.A., Krumeich F. et al.* // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2003. V. 66. P. 21.
6. *Schuster J., Ipser H.* // *Metal. Trans. A.* 1991. № 22. P. 1729.
7. *Сидоров А.А., Ануфриенко В.Ф.* // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 1060.
8. *Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Васильева Л.М.* // *ДАН.* 1973. Т. 212. № 6. С. 1360–1363.
9. *Гаджиева Ф.С., Ануфриенко В.Ф.* // *ЖСХ.* 1982. Т. 23. С. 43.
10. *Криворучко О.П., Ануфриенко В.Ф., Паукишис Е.А. и др.* // *ДАН.* 2004. Т. 398. № 3. С. 356–360.
11. *Максимовская Р.И., Ануфриенко В.Ф., Коловертнов Г.Д.* // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 1186.

Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 Catalysts and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits

Ekaterina V. Matus, Ilyas Z. Ismagilov, Olga B. Sukhova, Vladimir I. Zaikovskii, Lidiya T. Tsikoza, and Zinifer R. Ismagilov*

Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia

Jacob A. Moulijn

Delft University of Technology, Delft, The Netherlands

Methane dehydroaromatization was studied over a series of impregnated Mo/ZSM-5 catalysts with different molybdenum contents and Si/Al atomic ratios in the parent H-ZSM-5 zeolites. The maximum catalytic activity ($\sim 14\%$ CH₄ conversion) and benzene formation selectivity ($\sim 70\%$) were observed for the samples with 2%–5% molybdenum. The activity and selectivity are improved when the Si/Al ratio is decreased from 45 to 17. After pretreatment in argon and reaction at 720 °C, the catalysts have been characterized by textural methods, X-ray diffractometry (XRD), differential thermal analysis (DTA), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). As determined by HRTEM, after the pretreatment, the MoO_x phase is highly dispersed on the external surface of the zeolite. During the reaction, molybdenum carbide nanoparticles 2–15 nm in size are formed on the external surface, and the molybdenum-containing clusters are deposited in the zeolite channels. The carbonaceous deposits (CDs) are formed as graphite layers on the surface of Mo₂C nanoparticles that were >2 nm in size, and as friable layers with a disordered structure on the external surface of the zeolite. According to EDX, XRD, and DTA studies, the content of the CD and the extent of their condensation (the C/H ratio) increase with the time-on-stream. For all the studied molybdenum contents (1%–10%) and time-on-stream values (0.5–6 h), the CDs formed on the catalysts with Si/Al = 17 are characterized by one maximum of the exothermic burn-out effect in DTA, whereas on the catalysts with Si/Al = 30 and 45, they are characterized by two such maxima. A correlation between the catalyst activity, the selectivity versus nanostructure, and the location of the molybdenum phases and CDs is discussed.

1. Introduction

Methane dehydroaromatization (DHA) over Mo/ZSM-5 catalysts is a promising process for the production of valuable aromatic compounds and hydrogen from the natural gas. Starting with the first publication that reported the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in the DHA of CH₄,¹ this reaction remains the focus of attention for researchers.^{2–5} Relatively good reaction characteristics, $\sim 12\%$ CH₄ conversion with $\sim 80\%$ selectivity of benzene formation, have already been achieved.⁴ Note that, according to the thermodynamic calculations,^{5,6} the equilibrium CH₄ conversion to benzene under non-oxidative conditions at 700 °C is $\sim 12\%$.

Molybdenum carbide (Mo₂C), which has an important role in CH₄ activation, has been observed to form during the initial induction period.^{7,8} However, the types of stabilization of molybdenum species and their distribution in the H-ZSM-5 zeolite matrix are still under debate. Iglesia and co-workers^{9–12} have studied Mo/ZSM-5 catalysts, prepared by solid-state reaction between MoO₃ and H-ZSM-5 zeolite, via D₂ isotopic exchange, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis, and X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES). D₂ isotopic exchange, EXAFS, and XANES has shown that the Mo species migrated inside the zeolite. It also has been shown that the Mo species migrated inside the zeolite channels and

replaced one H⁺ per Mo to form [Mo₂O₅]²⁺ dimers on the cation-exchanged sites during the treatment of the mixture of MoO₃ and H-ZSM-5 (Mo/Al < 0.4) in 20% O₂/He at 700 °C. The [Mo₂O₅]²⁺ dimers were reduced and carburized to form the Mo₂C clusters (0.6–1 nm) with the concurrent regeneration of the Brønsted acid sites under reaction conditions (90% CH₄/10% argon, 680 °C). It was noted¹¹ that the formed clusters provide C–H bond activation, and they are resistant to the agglomeration during the DHA of CH₄ for 10 h. The study of impregnated Mo/ZSM-5, using X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), magic-angle sample spinning (MASS), and Fourier transform infrared (FTIR) analysis also showed the formation of Mo₂C clusters.¹³ Using the Monte Carlo simulation method,¹⁴ it was suggested that the tetrahedrally coordinated Mo, as MoO₂(OH)₂, could be a possible precursor of molybdenum-containing clusters inside the ZSM-5 channels.

In other work,¹⁵ the 2%–8% Mo/ZSM-5 catalysts were synthesized by solid-state reaction of the mixture of MoO₃ and H-ZSM-5 under a N₂ atmosphere at 500 °C and characterized by powder X-ray diffractometry (XRD) analysis. The Mo species in the 8% Mo/ZSM-5 catalyst existed in two states: (i) [Mo₅O₁₂]⁶⁺ units inside the channels of ZSM-5, which are partially reduced by methane to [Mo₅O_xC₃]ⁿ⁺ species, and (ii) the molybdenum oxide crystallites (<3 nm in size) that are distributed on the external surface of the ZSM-5 crystals, which were reduced by methane to Mo₂C species with time-on-stream.

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: +7 383 330 62 19. Fax: +7 383 339 73 52. E-mail address: zri@catalysis.ru.

The authors suggested that the $[\text{Mo}_5\text{O}_x\text{C}_y]^{n+}$ units inside the channels of ZSM-5 were not easy to sublime and aggregate, and thus the long catalytic activity was maintained.¹⁵ A similar conclusion was made based on the results of electron spin resonance (ESR) and ¹H magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) studies of 2%–6% Mo/ZSM-5 catalysts prepared via incipient wetness impregnation.^{16,17} It was proposed that the fraction of Mo species in the form of $[\text{Mo}_5\text{O}_{12}]^{6+}$ units increases as the molybdenum content increases from 2 wt % to 8 wt %.¹⁵

In contrast to the previous works,^{10,11,15–17} the authors of other publications supposed that the molybdenum carbide outside the zeolite crystals is responsible for the CH₄ conversion.^{18,19} The correlation between the type of molybdenum phase and the activity of Mo/ZSM-5 catalyst was established.

The main problem for DHA of CH₄ on Mo/ZSM-5 catalysts is the formation of carbonaceous deposits (CDs), which block the active surface of the catalysts and lead to their fast deactivation.^{20,21} Nevertheless, it is possible that, for the target reaction to occur, besides the formation of Mo₂C, the catalyst surface must be partially modified with a CD in particular.⁵

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicated the presence of three different types of carbon on the Mo/ZSM-5 catalyst:⁵ (i) carbidic carbon from Mo₂C (C_{1s}, 282.7 eV), (ii) hydrogen-poor (sp-type) pregraphitic carbon (C_{1s}, 283.5 eV), and (iii) graphitic carbon (C_{1s}, 284.6 eV). The authors proposed that sp-type carbon was mainly present on the outer surface of the zeolite, whereas graphitic carbon was predominantly present in the zeolite channel system. Note that only the content of sp-type carbon increased during the reaction.

Other classifications of the carbonaceous species formed on the Mo/ZSM-5 catalyst in the reaction are presented in the literature. According to several works,^{16,22,23} one type of CD is located on the Mo species (molybdenum-associated coke) and has a lower burn-out temperature, whereas the other (aromatic-type coke) is located on acid sites and has a higher burn-out temperature.

Modifications of Mo/ZSM-5 catalysts by the introduction of copper²⁴ or dealumination of the parent zeolite²⁵ have been shown to result in a decrease of the burn-out temperatures of the CD. The type and localization of CD on a 4% Mo/ZSM-5 catalyst that was prepared by mixing the zeolite with a nanosized molybdenum powder have been studied by transmission electron microscopy (TEM) and ESR, as a function of the time-on-stream.²⁶

Thus, the different methods of the Mo/ZSM-5 catalyst preparation may have a considerable effect on the state and distribution of Mo in ZSM-5 zeolite. Data on the nature of CD are very ambiguous too. This relates to both their localization (Brønsted and Mo sites^{16,22,27,28} or Brønsted sites only²⁹) and oxidative burn-out properties (the presence of one²⁹ or more^{16,28,30} types of CDs with different burn-out temperatures).

Obviously, to improve the catalyst activity and stability, it is necessary to perform the systematic study of the physicochemical and catalytic properties of Mo/ZSM-5 catalysts and the conditions of formation of active sites. This is the goal of present work on the DHA of methane and the nature of molybdenum-containing phases and CD over the series of impregnated Mo/ZSM-5 catalysts, depending on their preparation conditions and DHA reaction conditions, using a group of methods: textural methods, XRD, DTA, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Table 1. Characteristics of Parent H-ZSM-5 Zeolites

Chemical Composition (wt%)							Si/Al ratio	surface area, S _{BET} (m ² /g)
Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K		
38.2	2.16	0.09	0.04	0.02	0.05	<0.001	17	366
34.7	1.20	0.55	0.05	0.03	0.03	<0.002	30	380
36.9	0.79	0.50	0.05	0.02	0.08	0.03	45	320

2. Experimental Section

2.1. Catalyst Preparation. The H-ZSM-5 zeolites with Si/Al atomic ratios of 17, 30, and 45 were used to prepare the Mo/ZSM-5 catalysts. Their main characteristics are presented in Table 1. Zeolites with Si/Al = 17 were used in all the experiments where the atomic Si/Al ratio is not mentioned specifically. Samples of Mo/ZSM-5 with the desired molybdenum contents (1%–10%) were prepared via incipient wetness impregnation of zeolites with ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, “chemically pure” grade) solutions of different concentrations. The prepared samples were dried and calcined at 500 °C for 4 h.

2.2. Catalytic Activity Measurements. The catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts in DHA of CH₄ was measured at atmospheric pressure in a flow setup with a quartz reactor (9-mm inner diameter (i.d.)). The catalyst loading was 0.6 g (~1 cm³), and the 0.25–0.5 mm fraction was used. Before reaction, the catalyst was heated in argon at a flow rate of 30 mL/min to 720 °C, using a heating rate of 10 °C/min, and maintained at this temperature for 60 min. The feed then was switched to the initial reaction mixture, which consisted of 90 vol % CH₄ and 10 vol % argon, at a flow rate of 13.5 mL/min. Argon was used as an internal standard, to account for the changes in the feed flow rate that were due to reaction.³¹

The analysis of reaction mixtures was performed using the online automatic gas chromatography (GC) system Kristall 2000 m (Russia). The effluent gas from reactor outlet was passed through the sampling loops of six-port and four-port GC valves working in sequence, from which the samples were periodically injected into the GC columns for separation and analysis with an appropriate GC detector (flame ionization detection (FID), thermal conductivity detection (TCD)).

The main aromatic reaction products (C₆H₆, C₇H₈) were separated using a stainless-steel packed column (length, 1.5 m; inner diameter (id), 3 mm; column temperature, 165 °C) filled with a polymer sorbent Chromaton N saturated by 15% liquid phase Dow Corning 550 (R) and analyzed via FID. Before the effluent from the reactor was fed into the sampling valves, C₁₀H₈ was condensed quantitatively from the gas phase to the liquid phase and collected in the cold trap at ice temperature (~0 °C). The samples of C₁₀H₈ then were dissolved in the calibrated amount of C₂H₅OH and introduced into the aforementioned column using the vaporizer of the GC apparatus and analyzed via the FID equipment, which was operating with helium as a carrier gas (flow rate = 30 mL/min).

CO₂, C₂H₄, and C₂H₆ were separated using a stainless-steel packed column (length, 1.5 m; inner diameter (id), 3 mm; column temperature, 165 °C) filled with a SKT charcoal and analyzed by the TCD system, which was operating with helium as a carrier gas (flow rate = 30 mL/min).

CH₄, CO, hydrogen gas (H₂), argon, and air were separated using a stainless-steel packed column (2 m length, 4 mm id, column at room temperature) that was filled with NaX zeolite and analyzed by the TCD system, which was operating with helium as a carrier gas (flow rate = 30 mL/min).

The catalytic activity was characterized by the total CH₄ conversion (expressed in terms of volume percent) and selectivity of C₆H₆ formation (expressed as a percentage).

2.3. Catalyst Characterization. 2.3.1. Chemical Composition. The chemical composition of the parent zeolites and the molybdenum content in the prepared catalysts were determined by means of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

2.3.2. Textural Characteristics. Textural characteristics (such as surface area and porosity) of the parent zeolites and Mo/ZSM-5 catalysts were studied on a Micromeritics ASAP 2400 instrument, using nitrogen adsorption at 77 K. The specific surface area values were calculated by the BET method.

2.3.3. Powder X-ray Diffractometry. Powder XRD patterns were obtained using a model HZG-4C diffractometer (Freiberger Präzisionstechnik GmbH) with Cu K α radiation, over a 2 θ range of 5°–50°.

2.3.4. Differential Thermal Analysis. DTA was performed using a model Q-1500 D instrument (MOM, Hungary) in the temperature range of 20–800 °C in air, with a heating rate of 10 °C/min and an initial sample weight of 100 mg. In addition, TG data were obtained.

2.3.5. High-Resolution Transmission Electron Microscopy. HRTEM images were obtained using a JEOL Model JEM-2010 electron microscope with an accelerating voltage of 200 kV and a lattice resolution of 0.14 nm. The samples were deposited on perforated carbon supports that were attached to the copper grids. The local elemental analysis of the samples was performed via an EDX method, using an EDAX spectrometer that was equipped with a Si (Li) detector (which had an energy resolution of no less than 130 eV).

3. Results and Discussion

3.1. Catalytic Activity of Mo/ZSM-5 Catalysts. 3.1.1. Selection of Reaction Conditions. The conditions of Mo/ZSM-5 catalysts pretreatment and DHA of CH₄ have a significant influence on the characteristics of this reaction. For instance, it has been noted that pretreatment in O₂ leads to increased CH₄ conversion, in comparison with pretreatment in helium.³² An increase of the reaction temperature has been shown to result in an enhancement of both CH₄ conversion and C₆H₆ formation selectivity.³³ However, taking into account the data reported in other work,³⁴ apparently, this is typical only for the initial reaction period. After that, high reaction temperatures lead to fast deactivation of the catalysts. It has also been shown that CH₄ conversion and selectivity to aromatic products decrease when the flow rate of reaction mixture is increased.^{4,35}

The diversity of reported DHA reaction conditions indicates that conditions that have been determined to be optimal for the certain catalyst formulations are not universal, although the general tendencies are preserved. Therefore, to determine the optimal reaction conditions, we have initially studied the influence of feed compositions used for the catalyst pretreatment and reaction, temperatures, and reaction flow rate on the performance of Mo/ZSM-5 catalysts. Results obtained for the catalyst that contains 2% molybdenum are presented below.

A comparison of two pretreatment procedures—(1) temperature increase in the O₂ flow (30 mL/min), at a rate of 10 °C/min to 720 °C, holding for 30 min, followed by switching the feed to argon and holding for 30 min, and (2) temperature increase in the argon flow (30 mL/min), at a rate of 10 °C/min to 720 °C, and holding for 60 min—showed close similarity in the subsequent reaction performance.

Figure 1 illustrates the effect of the reaction feed composition on the total CH₄ conversion, showing the methane conversion to benzene (Figure 1a) and the C₆H₆ formation selectivity (Figure 1b). One can see that, for both CH₄ concentrations in

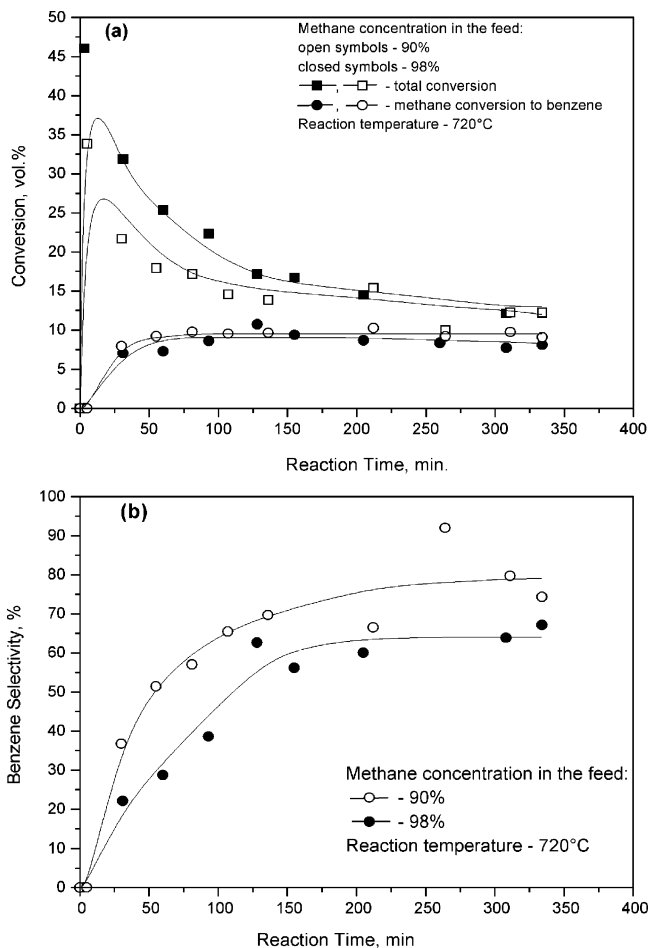


Figure 1. (a) Activity and (b) benzene selectivity of 2% Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization (DHA) for different feed compositions.

the feed (90–98 vol %), the total CH₄ conversion first increases with reaction time, and then gradually decreases. Meanwhile, the methane conversion to benzene increases with the time-on-stream and remains steady for both feed compositions (see Figure 1a). The C₆H₆ formation selectivity is higher when the CH₄ concentration in the feed is 90 vol % (see Figure 1b). Similar results were observed for the reaction with 90% of CH₄ in the feed at 760 °C. Further increase of temperature to 780 °C leads to the significant increase of CH₄ conversion to benzene (up to 14%) during the first 100 min of reaction time, but also to a sharp decrease in activity after 150 min.

An increase in the space velocity, from 405 h⁻¹ to 810 h⁻¹, has been shown to have no significant effect on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts (see Figure 2). However, a further increase in the space velocity to 1620 h⁻¹ results in a decrease in the methane conversion to benzene.

Thus, the following experimental conditions were chosen based on the initial data for DHA of CH₄: catalyst pretreatment in an argon flow; reaction feed composition, 90 vol % CH₄ and 10 vol % argon; temperature, 720 °C; and gas hourly space velocity (GHSV), 810 h⁻¹ (13.5 mL/min). Also note that the use of 10 vol % argon rather than 2 vol % argon as an internal standard improves the precision of the quantitative analysis of reaction products.

3.1.2. Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Activity of Mo/ZSM-5 Catalysts. The data on the effect of molybdenum content in Mo/ZSM-5 catalysts on the total CH₄ conversion (Figure 3a) and the methane conversion to benzene (Figure 3b) indicate that, for all samples, the total CH₄

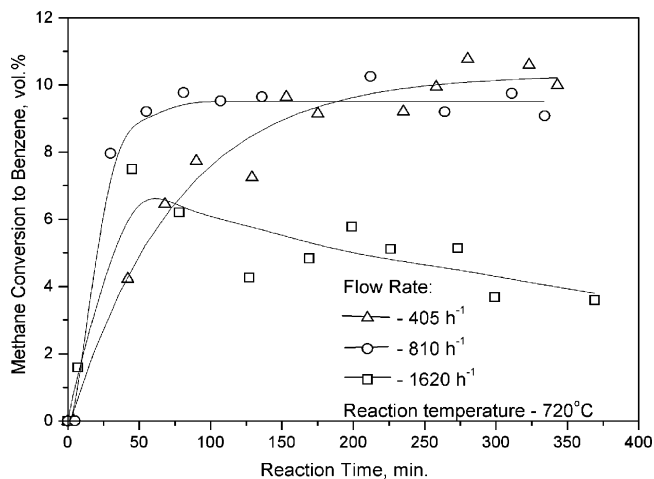


Figure 2. Activity of 2% Mo/ZSM-5 catalysts in methane DHA for different feed flow rates.

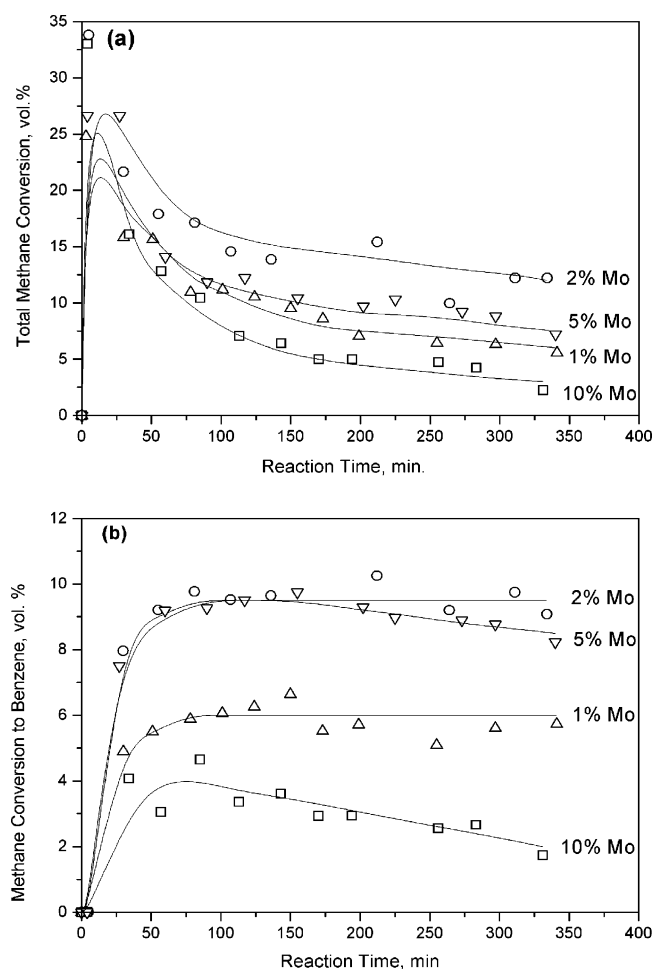


Figure 3. (a) Total methane conversion and (b) methane conversion to benzene of Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17 and different molybdenum contents in a methane DHA reaction.

conversion decreases with the time-on-stream. Meanwhile, the methane conversion to benzene initially grows and reaches a maximum value after 75–100 min on stream (Figure 3b), then exhibits a plateau, followed by a slow decrease.

According to the data presented in Figure 3a, the total methane conversion is increased when the molybdenum content is increased from 1% to 2%. In the meantime, the methane conversion to benzene is improved when the molybdenum content is increased from 1% to 2%–5% (see Figure 3b). Further increases (up to 10%) results in a decrease in both the

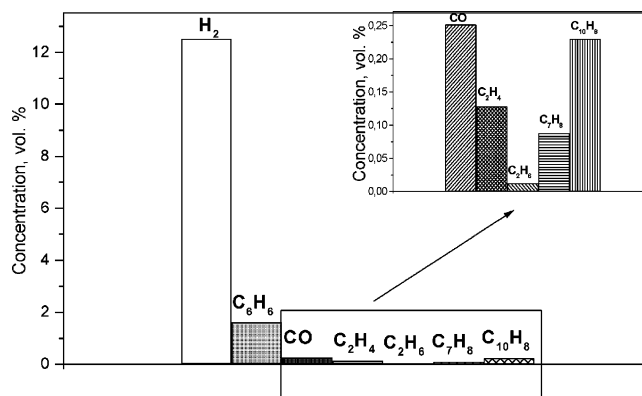


Figure 4. Product composition after 120 min of a methane DHA reaction on 2% Mo/ZSM-5 catalyst. Methane concentration is 78.7 vol. %.

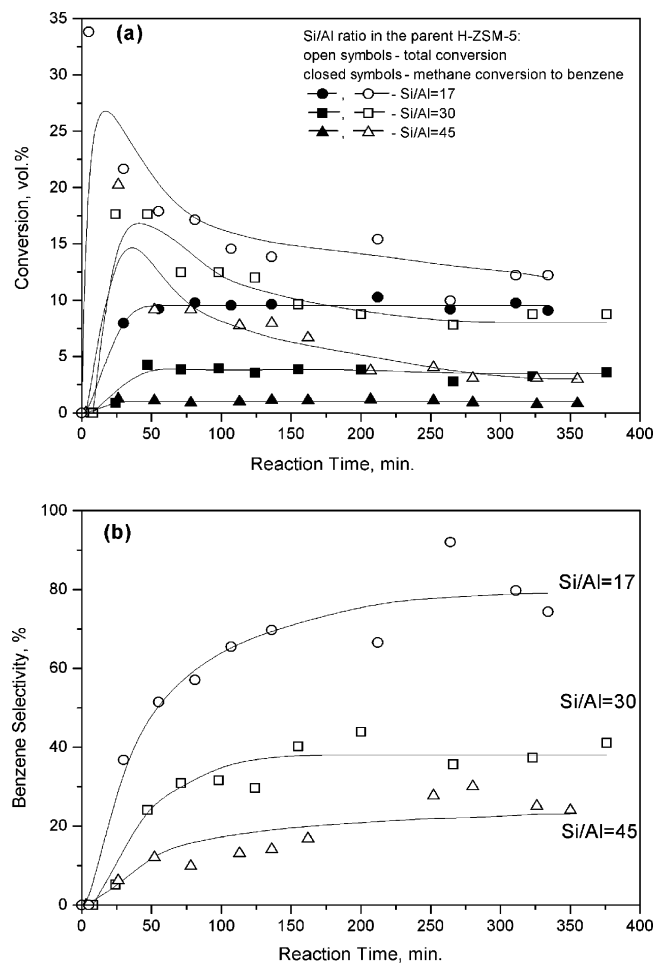


Figure 5. (a) Activity and (b) benzene selectivity of 2% Mo/ZSM-5 catalysts in a methane DHA reaction at different Si/Al atomic ratios in the parent H-ZSM-5 zeolite.

total CH₄ conversion and the C₆H₆ formation selectivity. For example, after 2 h on stream, the total CH₄ conversion over the sample with 2% molybdenum is 14%, with the C₆H₆ formation selectivity being 70%, whereas over the sample with 10% molybdenum, these values are 7% and 48%, respectively.

Figure 4 presents the product composition after 120 min on stream. H₂ and traces of CO, C₂H₄, C₂H₆, C₇H₈, and C₁₀H₈ are formed, in addition to C₆H₆. The concentrations of CO and C₁₀H₈ decrease during the reaction, whereas the concentrations of other products are practically constant.

Figure 5 presents the dependence of the total CH₄ conversion (the CH₄ conversion to C₆H₆ (Figure 5a) and the benzene

Table 2. Surface Area and Pore Volume of Mo/ZSM-5 Catalysts before^a and after 6 h of Methane DHA Reaction at 720 °C

molybdenum content (wt %)	S_{BET} (m ² /g)		Pore Volume (cm ³ /g)			
	before reaction	after reaction	Total		Micropores	
			before reaction	after reaction	before reaction	after reaction
0	366	358	0.211	0.211	0.160	0.155
2	333	271	0.190	0.176	0.153	0.101
10	267	88	0.164	0.093	0.091	0.023

^a Samples before reaction were calcined in air at 500 °C.

selectivity (Figure 5b)) on the Si/Al atomic ratio in the parent H-ZSM-5 zeolite for 2% Mo/ZSM-5 catalysts. One can see that a decrease in the Si/Al ratio leads to an increase in the CH₄ conversion to C₆H₆ and an increase in the C₆H₆ formation selectivity. This effect may be explained by the different strength and concentration of Brönsted acid sites in these zeolites.³¹ In the meantime, the qualitative character of changes in the activity and selectivity of catalysts during the reaction is similar for the all Si/Al ratios: the activity remains steady or slightly decreases, whereas the selectivity increases and remains steady.

3.2. Texture and Phase Composition of Mo/ZSM-5 Catalysts. For all the molybdenum contents in studied Mo/ZSM-5 catalysts, their specific surface area and total pore volume become lower after 6 h on stream (see Table 2). This effect is most pronounced for the sample with the highest molybdenum content (10%).

Meanwhile, the volume of micropores for the sample with 2% molybdenum decreases by ~30%. An increase of the molybdenum content to 10% leads to a more significant decrease of the micropore volume, by ~75% (see Table 2). This may be due to the accumulation of CDs during reaction, which leads to blockage of the zeolite micropores.

According to the XRD data, the H-ZSM-5 zeolite phase is the predominant crystal phase for all studied Mo/ZSM-5 catalysts both before and after reaction. For the catalyst samples before reaction, the intensity of the principal diffraction peak, corresponding to MoO₃, at $2\theta = 26^\circ\text{--}27^\circ$, increases as the molybdenum content increases. The presence of an additional X-ray amorphous phase has been shown for the samples after reaction, and it increases as the molybdenum content increases. This phase is observed in the form of a halo, with a maximum in the 2θ range of $25^\circ\text{--}26^\circ$. In accordance with the literature,³⁶ we assign this to the formation of the CD in the course of the reaction.

Note that, after the treatment of H-ZSM-5 zeolite under standard reaction conditions for 6 h, no changes in texture or phase composition were observed.

3.3. Investigation of Mo/ZSM-5 Catalysts by Thermal Analysis. The DTA and TG curves for Mo/ZSM-5 catalysts, which correspond to different time-on-stream values (810 h⁻¹, 98% CH₄, 720 °C), and the total weight changes are presented in Figure 6. The samples under study are characterized by an endothermic process at 70–110 °C, which is accompanied by a weight loss of 1%–5% that is due to the desorption of water vapor. When these samples come into contact with air at high temperature, oxygen can react both with the carbon in molybdenum carbide and with the CD that can be formed during the reaction. In the first case, according to the reaction stoichiometry $\text{Mo}_2\text{C}_{(204\text{ g/mol})} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3_{(288\text{ g/mol})} + \text{CO}_2$, the sample weight should increase. If all the molybdenum were present in the form of molybdenum carbide after the reaction, the maximum (calculated) weight increase due to the formation of molybdenum oxide by oxidation would be 1.0 and 4.3 wt %

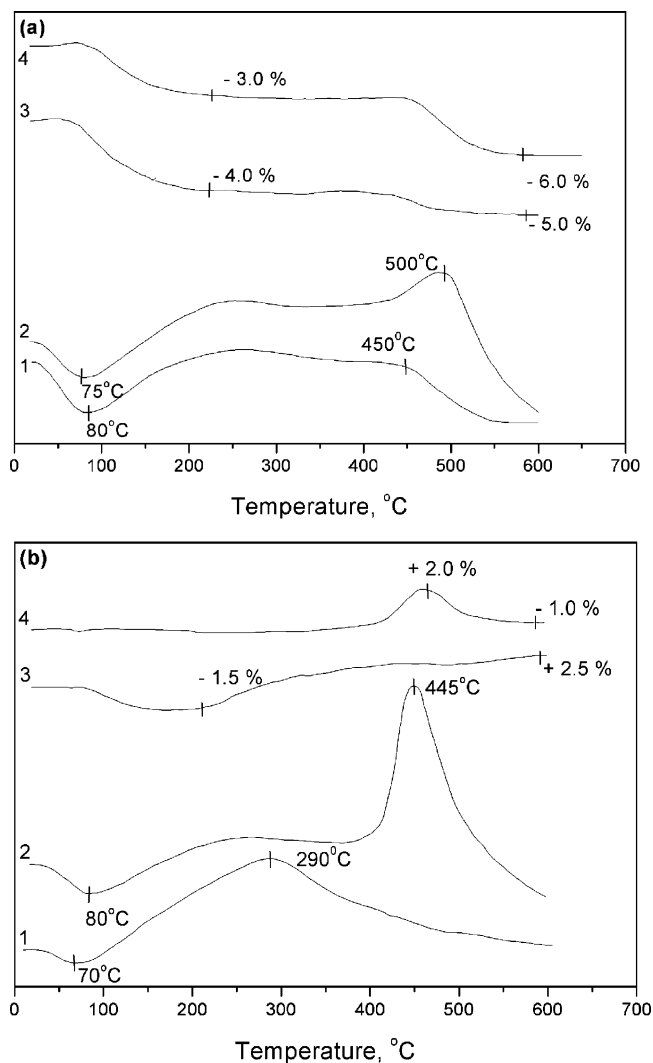


Figure 6. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) profiles of Mo/ZSM-5 catalysts with (a) 2% molybdenum and (b) 10% molybdenum after 0.5 and 6 h on stream in a methane DHA reaction: curve 1, DTA trace, after 0.5 h on stream; curve 2, DTA trace, after 6 h on stream; curve 3, TG trace, after 0.5 h on stream; and curve 4, TG trace, after 6 h on stream.

for samples with molybdenum concentrations 2% and 10%, respectively.

For the catalyst with 2% molybdenum, the weight loss changes from 1 wt % to 3 wt % when the reaction time is increased from 0.5 h to 6 h (Figure 6a), indicating that the concentration of the CD grows with the time-on-stream. At the same time, the temperature of the weight loss (minimum on DTG curve) shifts from 450 °C to 500 °C. This shift might be due to a higher condensation degree of the CD (increased C/H ratio).³⁷ Moreover, for this catalyst, after 6 h on stream, the weight loss was accompanied by a pronounced exothermic effect from the burnout of the CD, with a maximum being observed at 500 °C (T_{DTA}) (see Figure 6a). According to the TGA data, an increase in the sample weight, which might indicate the presence of molybdenum carbide, is not observed in either case. One may suppose that molybdenum carbide is either not present in this sample, or its oxidation occurs simultaneously with the burnout of the CD, so that the weight growth that is due to the oxidation of molybdenum carbide is masked.

For the 10% molybdenum catalyst after 0.5 h in reaction, the observed T_{DTA} value is lower, in comparison with that of the 2% molybdenum catalyst (see Figure 6b). This effect may

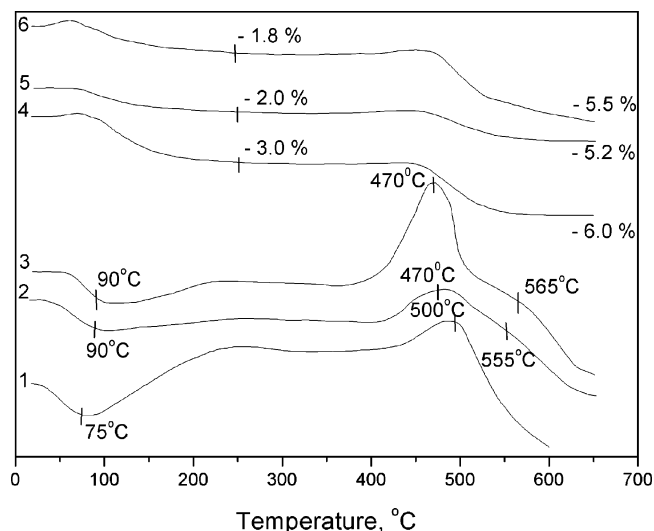


Figure 7. DTA and TG profiles of 2% Mo/ZSM-5 catalysts with different Si/Al atomic ratios in the parent H-ZSM-5 zeolite after 6 h on stream in a methane DHA reaction: curve 1, DTA trace, Si/Al = 17; curve 2, DTA trace, Si/Al = 30; curve 3, DTA trace, Si/Al = 45; curve 4, TG trace, Si/Al = 17; curve 5, TG trace, Si/Al = 30; and curve 6, TG trace, Si/Al = 45.

be due to the lower degree of condensation of the CD.³⁷ Meanwhile, in this case, the shift of the T_{DTA} value, from 290 °C to 445 °C with an increase in reaction time from 0.5 h to 6 h, is more pronounced, in comparison with Figure 6a. In addition, unlike the sample with 2% molybdenum, the sample with 10% molybdenum shows a weight growth, according to the TGA data. The sample taken after 0.5 h on stream first loses 1.5 wt % at 290 °C and then slowly gains 2.5 wt %. In contrast, the sample after 6 h on stream shows a weight gain of 2%, followed by a weight loss of 1% at 445 °C.

Thus, an easily burned-out (weakly condensed) CD (with a T_{DTA} value below the molybdenum carbide oxidation temper-

ature) seems to be formed in the sample with 10% molybdenum after 0.5 h on stream. After 6 h on stream, the degree of condensation of the CD, and its T_{DTA} value, each increase. As a result, both oxidation processes occur in a narrow temperature range with a slight prevalence of molybdenum carbide oxidation (weight growth) initially and burning of the CDs (weight loss) at the end.

Figure 7 presents DTA and TG curves of 2% Mo/ZSM-5 samples with different atomic Si/Al ratios after 6 h on stream (810 h⁻¹, 100% CH₄, 720 °C). For 2% Mo/ZSM-5 samples with Si/Al = 30 and 45, there are two exothermic effects for the CD burnout (see Figure 7). This may indicate that two types of CDs are formed. The total weight loss becomes slightly more pronounced in this case. Note that no high-temperature exothermic maximum that corresponds to the CD burnout is observed for the sample with 2% molybdenum and Si/Al = 17.

3.4. HRTEM Study of Mo/ZSM-5 Catalysts. According to the HRTEM data, molybdenum oxide is located on the external surface of the 2% Mo/ZSM-5 catalyst after a standard pretreatment in argon at 720 °C, in the form of clusters 1–5 nm in size (Figure 8). In addition, the more-dispersed clusters of molybdenum oxide, with particle sizes of <1 nm, are present. They are not observed in the HRTEM images but are detected using EDX analysis.

Figures 9a and 9b show the HRTEM images of the 2% Mo/ZSM-5 catalyst after 6 h on stream in methane DHA. On the external surface of the zeolite, one can see the nanoparticles, which measure 2–15 nm in size (see Figures 9a and 9b). These particles were shown (Figure 9b) to consist of crystalline molybdenum carbide with lattice spacings of $d_{002} = 0.235$ and $d_{400} = 0.26$ nm (according to the Fourier pattern in the inset of Figure 9b), corresponding to the β -Mo₂C phase.

The particle size distribution of β -Mo₂C in the sample with 2% molybdenum shows the highest fraction of small particles that are ~2 nm in size (see Figure 10). The 10% Mo/ZSM-5

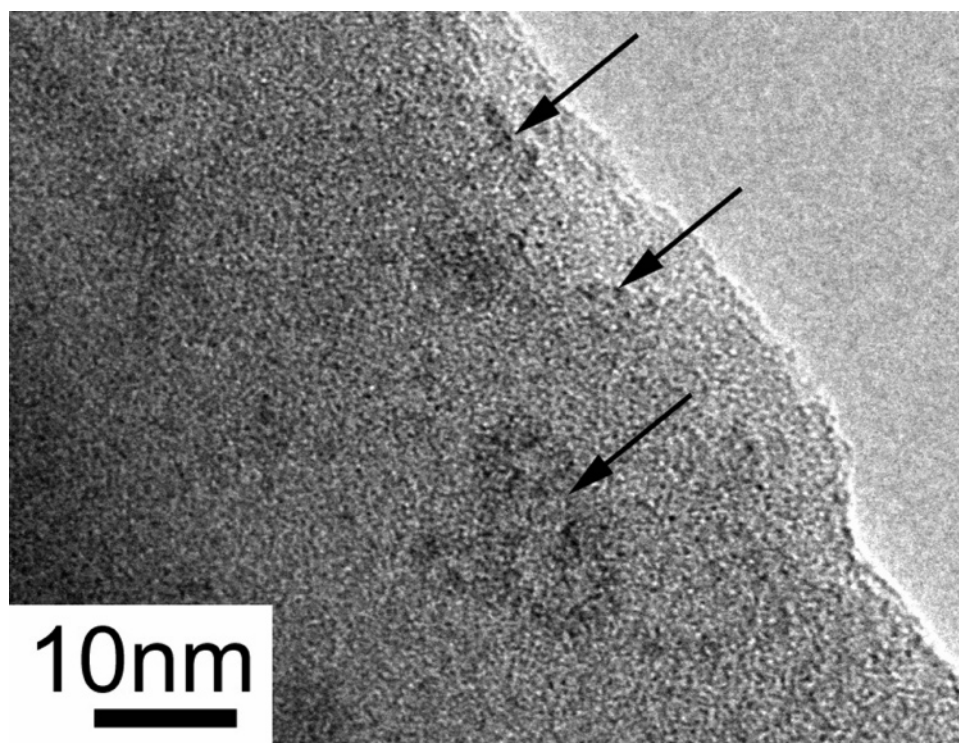


Figure 8. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) micrograph of the 2% Mo/ZSM-5 catalyst after pretreatment procedure in argon at 720 °C. Surface clusters are indicated by the arrows.

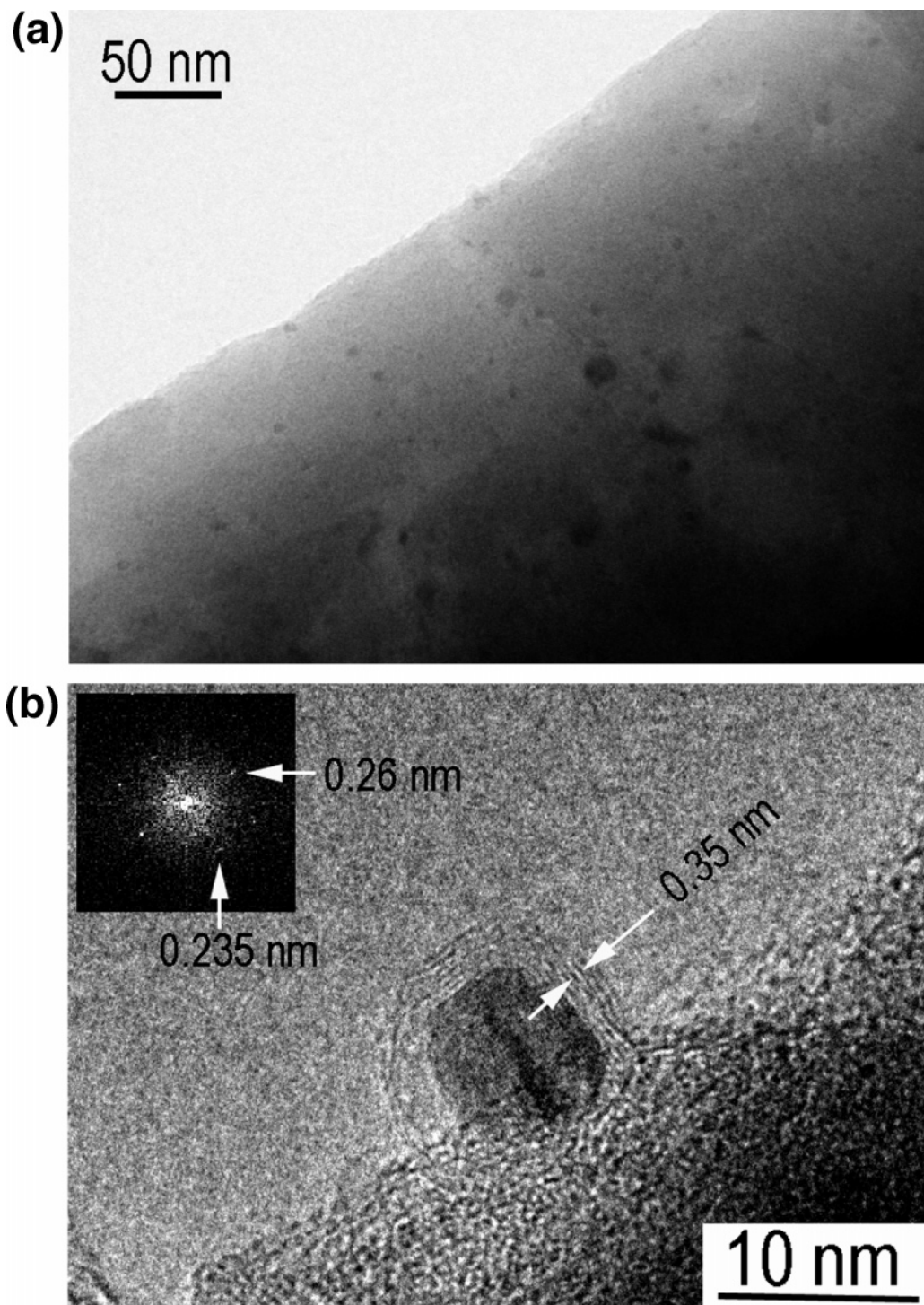


Figure 9. HRTEM micrographs of the 2% Mo/ZSM-5 catalyst after 6 h on stream in methane DHA: (a) molybdenum carbide nanoparticles 2–15 nm in size, localized on the external surface of the zeolite; (b) molybdenum carbide nanoparticle with CDs on its surface. Lattice spacings $d_{002} = 0.35$ nm for graphite layer. Inset: Fourier pattern and lattice spacings $d_{002} = 0.235$ and $d_{400} = 0.26$ nm for a β - Mo_2C crystallite.

catalyst has a similar distribution, although the fraction of larger particles is higher in this case. Note that the conditions of HRTEM observation of particles in bulk zeolite crystals do not allow one to detect the molybdenum-containing particles that are <2 nm in size, because of low contrast. However, the trend in particle size distribution (Figure 10) suggests that a significant fraction of the Mo_2C particles may be smaller in size than 2 nm. An additional indication of the possible existence of such small Mo_2C particles is given by the EDX data (Figure 11a), when molybdenum and carbon are detected on those parts of the zeolite surface where the Mo_2C particles with sizes of 2–15

nm are not shown by HRTEM. The EDX spectrum of the Mo_2C particle that is located on the external surface of zeolite is presented in Figure 11b.

Also, small molybdenum-containing clusters ~ 1 nm in size have been observed by HRTEM in the bulk of zeolite, as shown by the images of thin plates of 10% Mo/ZSM-5 catalyst presented in Figures 12a and 12b. This is proved by the observed enhancement of particle number density on a flat projection of zeolite crystal with an increase of its thickness and by the absence of these particles on the side projections of zeolite crystal. ZSM-5 zeolite is known to contain interconnected

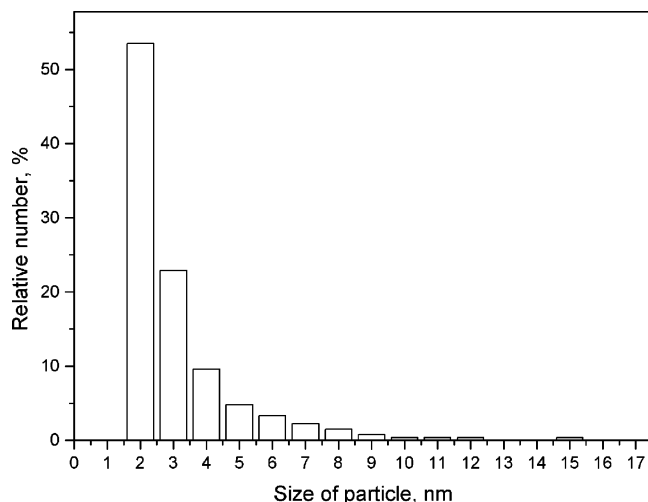


Figure 10. Size distribution of Mo_2C nanoparticles in the 2% $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst after 6 h on stream in methane DHA, calculated from transmission electron microscopy (TEM) data.

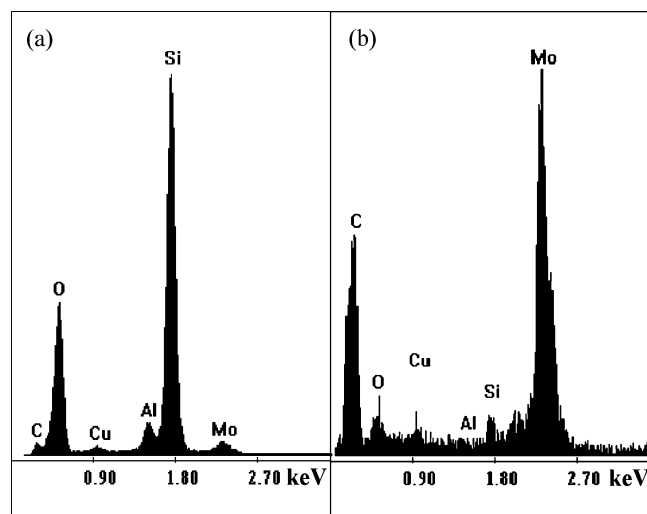


Figure 11. EDX spectra of the 2% $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst after 6 h on stream in methane DHA: (a) from part of the zeolite surface on which the Mo_2C particles 2–15 nm in size are not visible by TEM; (b) from a Mo_2C particle covered with carbon.

channels of 10-membered rings parallel to the [100] face ($5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$) and to the [010] face ($5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$), and the intersection channels have dimensions of $\sim 9 \text{ \AA}$.^{38,39} Taking all of the above into account, we can propose that the observed molybdenum-containing clusters are located inside the zeolite channels.

The layer of CD on the surface of Mo_2C particles is $\sim 2 \text{ nm}$ thick (see Figures 9b and 13). According to the HRTEM data (Figure 9b), these deposits have a graphite structure with a lattice spacing of $d_{002} = 0.35 \text{ nm}$.

After 6 h on stream, the parts of the zeolite surface that are free from Mo_2C particles $> 2 \text{ nm}$ in size are also covered with a layer of CD (see Figure 13). These CDs are 2–3 nm thick for the 2% $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst, and $\sim 2 \text{ nm}$ thick for the 10% $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst. In contrast to the CD on the surface of Mo_2C particles, these CDs on the zeolite are more friable and their structure is more defective: it consists of the curved graphite-like layers, forming separate islands that do not provide complete coverage of the zeolite surface.

Note that, after the treatment of parent H-ZSM-5 zeolite under standard reaction conditions for 6 h, no CDs were observed on its surface by HRTEM.

Thus, the results of HRTEM studies have shown that the molybdenum in $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalysts before the reaction is located mainly on the external surface of the zeolite, in the form of highly dispersed oxide structures (see Figure 8). These results are supported by the XPS measurements. [XPS data will be published in the forthcoming paper.] Furthermore, according to HRTEM, during the interaction of the $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ samples with CH_4 , the Mo_2C is formed on the external surface of the zeolite (Figure 9) and the molybdenum-containing clusters appear in the zeolite channels (Figure 12). The MoO_3 is known to sublime at temperatures above $600 \text{ }^\circ\text{C}$ as $(\text{MoO}_3)_n$ oligomers (where $n = 2-5$) and has a vapor pressure of 56 Pa at $700 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁴ It is also noted¹⁴ that ammonium heptamolybdate decomposes in air at $330-380 \text{ }^\circ\text{C}$ and produces $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, which has a vapor pressure of 4.9 Pa at $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Thus, the capability of molybdenum compounds for sublimation can provide the gas-phase diffusion of molybdenum species and their redistribution in the zeolite matrix.

As previously mentioned (Figure 9), after 6 h of reaction, the Mo_2C particles in the $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalysts with molybdenum contents of 2% and 10% are being covered by a layer of CD with a thickness of 2–3 nm. In this case, despite the completely carburized surface of Mo_2C , the sample with 2% molybdenum exhibits high catalytic activity, even after 6 h in reaction, whereas for the sample with 10% molybdenum, the initially lower activity decreases 2-fold (see Figure 3).

Based on these data, we will attempt to put forward a hypothesis about the nature of catalytic active center for DHA of CH_4 which, according to the literature, contains Mo atoms in the composition of MoC_x ^{9,10,13} or MoC_xO_y .¹⁵⁻¹⁷ The molybdenum carbide, which is covered by a graphite layer 2–3 nm thick, obviously cannot be an active center, because the Mo atoms are not accessible to the CH_4 molecules. Besides, as shown by Xu et al.⁴ and Kim et al.,⁹ for the reaction of DHA of CH_4 , the Brønsted acid centers must be in the close surroundings of Mo atoms. In our opinion, these conditions are satisfied by the molybdenum-containing clusters localized in the zeolite channels.

One can assume that, in the zeolite channels with 10-membered rings parallel to the [100] face ($5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$) and to the [010] face ($5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$),^{38,39} the formation of aromatics higher than benzene (molecular size of $\sim 4 \text{ \AA}$ ⁴⁰) or naphthalene (molecular size of $\sim 5 \text{ \AA}$ ⁴⁰) is obstructed, because of the steric constraints. Indeed, ZSM-5 is an example of a medium-channel-sized zeolite that possesses a coke-resistant texture, because its channel intersections are comparable in size with the openings of their apertures.⁴¹ Because of these steric constraints, it is difficult for the coke precursors that contain three or more aromatic rings (e.g., phenanthrene with a molecular size of $\sim 8 \text{ \AA}$)⁴² to accumulate and form further higher aromatics in the channels.

The appearance of a single maximum of the exothermic effect during the burnout of CDs formed on the $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ (Si/Al = 17) catalysts after 6 h of reaction (Figure 6) may be associated either with the small amount or the wide interval of burn-out temperatures of one of the CD types: (1) with a graphite structure or (2) with a friable distorted carbonaceous layer. According to HRTEM, regeneration of the 2% $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst in the O_2 flow at $520 \text{ }^\circ\text{C}$ results in complete burnout of the CD.

Conducting the reaction for longer times leads to the formation of CDs with higher burn-out temperatures, which

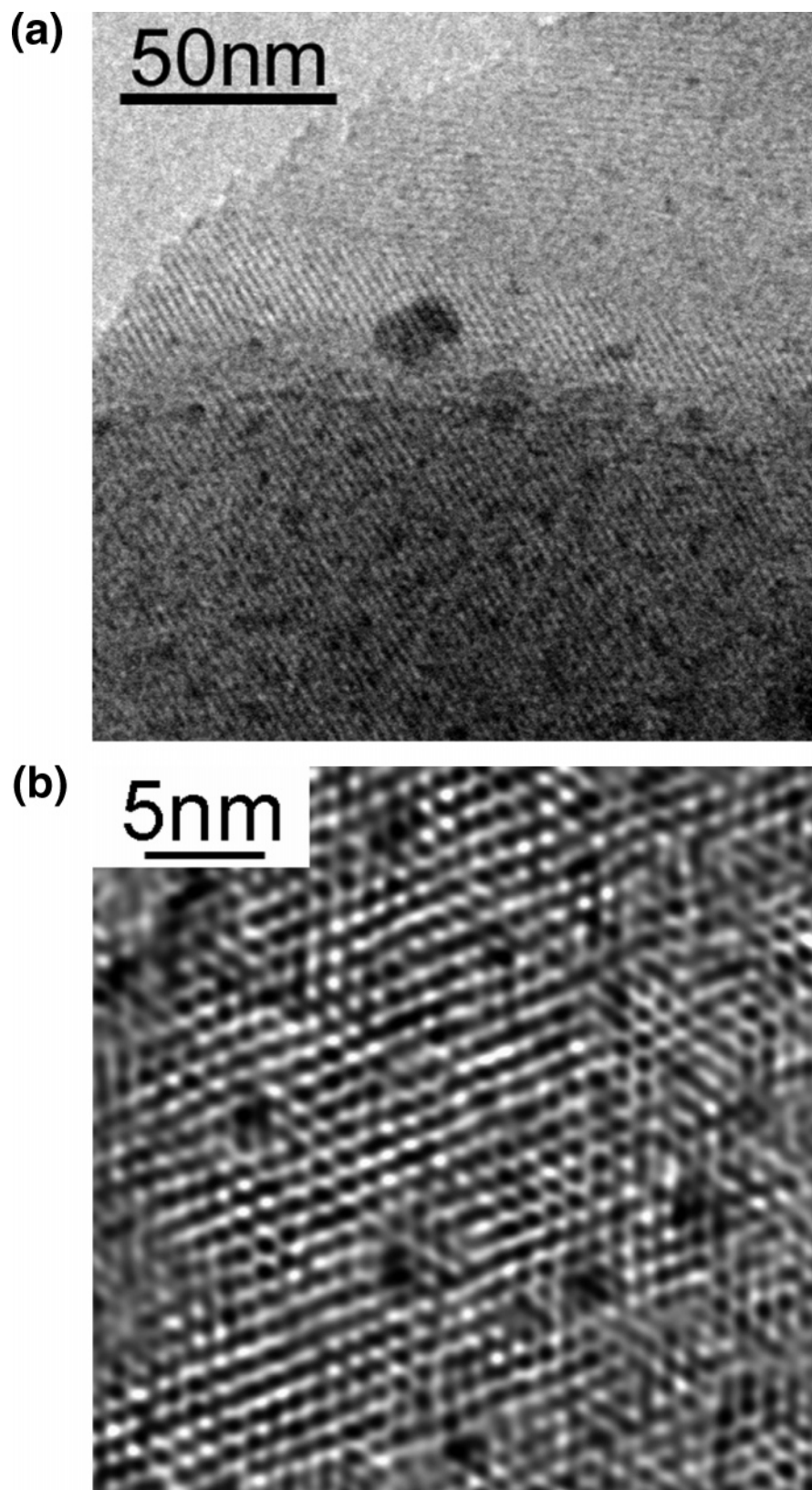


Figure 12. HRTEM micrographs of the 10% Mo/ZSM-5 catalyst after 6 h on stream in methane DHA: (a) molybdenum-containing clusters located inside the zeolite plates of different thickness (the thickness of the zeolite at the top is less than that at the bottom); (b) magnified image of a zeolite crystal containing molybdenum clusters inside channels.

apparently are caused by the increase in the amount and degree of condensation of these CDs.

As shown previously by HRTEM (section 3.5), in the case of the Mo/ZSM-5 catalyst with 10% molybdenum, the layer of

CD on the zeolite surface is thinner and more defective than that in the case of a catalyst with 2% molybdenum. This probably is what causes the lower burn-out temperature of the CD for the catalyst with 10% molybdenum. To explain these

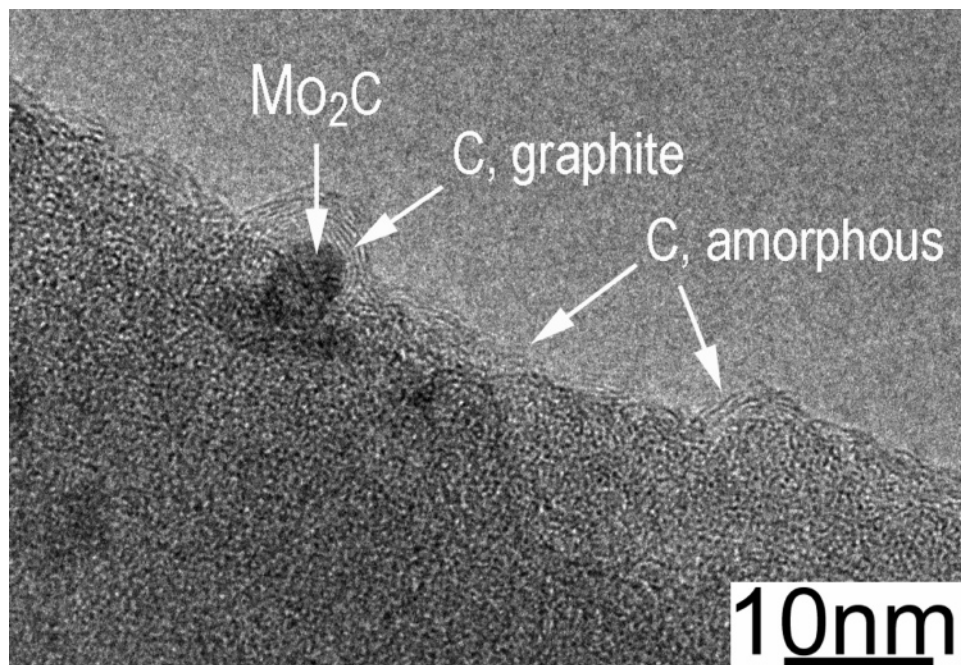
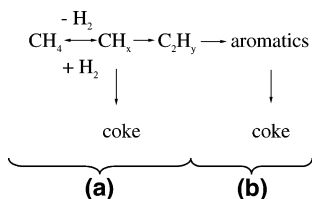


Figure 13. HRTEM micrographs of CDs in the 2% Mo/ZSM-5 catalyst after 6 h on stream in methane DHA, showing carbon with a disordered structure and inclusions of dispersed graphite.

burn-out phenomena, we will recall the earlier proposed consecutive mechanism of carbonaceous deposits formation during the DHA of CH_4 . The main transformations in the course of this process can be outlined as follows:⁴³



The steps of methane activation that result in the formation of CH_x and C_2H_y intermediates (reaction a) are occurring on the molybdenum-containing sites, whereas the steps of intermediates oligomerization, which results in the formation of aromatics (reaction b), are occurring on the acid ZSM-5 sites. The formation of CDs proceeds as the sequence of reactions of hydrocarbon condensation, polymerization, dehydrocyclization, and binding of cyclic structures.⁴⁴ At the same time, the C/H ratio of CD is gradually increasing, which is the result of H_2 and light hydrocarbon emissions. According to the scheme shown, the CH_x are common intermediates for the goal products and CDs. On the other hand, monoaromatics are the intermediate compounds in the succession of reactions that also result in the formation of CDs. Thus, the consecutive mechanism of CD formation permits one to suppose that the 2% Mo/ZSM-5 catalyst, which is more active in the DHA of CH_4 , has the higher monoaromatics concentration and, consequently, the higher rate of polycyclic structure formation. In contrast, for the 10% Mo/ZSM-5 catalyst, less catalytic activity leads to a lower concentration and lower degree of condensation of the CD.

In addition, we must consider the changes in the concentration of the CD formation sites. According to the literature,^{45,46} the acid sites on the external zeolite surface could be the sites of CD formation. It was shown⁴⁷ that the concentration of acid sites (including such sites on the external zeolite surface) is decreased when the molybdenum content is increased. It means that the acid sites concentration in the 2% Mo/ZSM-5 catalyst

is higher than that in the 10% Mo/ZSM-5 catalyst. Thus, the lower concentration and lower degree of condensation of CD for the 10% Mo/ZSM-5 catalyst, in comparison to those for the 2% Mo/ZSM-5 catalyst, also could be due to the decrease in the concentration of the CD formation sites when the molybdenum content is increased.

4. Conclusions

Using the method of incipient wetness impregnation of zeolite H-ZSM-5 by the ammonium heptamolybdate solutions, a series of Mo/ZSM-5 catalysts has been synthesized, varying the molybdenum content (1%–10%) and Si/Al ratio in the parent zeolite (Si/Al = 17, 30, and 45). The catalytic activity of synthesized Mo/ZSM-5 catalysts has been studied in the reaction of methane dehydroaromatization (DHA) upon variation of the catalyst temperature, reaction mixture inlet composition, and space velocity. It is shown that the total conversion of CH_4 is decreased during the reaction, while the conversion of CH_4 to C_6H_6 initially increases, reaches a maximum value after 75–100 min of reaction, and then exhibits the plateau and gradually decreases. The maximum values of the Mo/ZSM-5 catalytic activity (14% total CH_4 conversion) and C_6H_6 formation selectivity (70%) are achieved at molybdenum contents of 2%–5% and are increased when the zeolite Si/Al ratio is reduced from 45 to 17.

As determined by differential thermal analysis (DTA), for the 2% and 10% Mo/ZSM-5 catalysts and a reaction duration of 0.5–6 h, carbonaceous deposits (CDs) in the catalysts with Si/Al = 17 are characterized by a single maximum of the exothermic burn-out effect, whereas two maxima were observed for the catalysts with Si/Al = 30 and 45. The concentration of CD and the degree of condensation (C/H ratio) were observed to increase with reaction time.

Using high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), it has been shown that, during the reaction, molybdenum carbide ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$) is formed on the ZSM-5 surface, and it is characterized by the lattice parameters of $d_{002} = 0.235 \text{ nm}$ $d_{400} = 0.26 \text{ nm}$ and a particle size of 2–15 nm. According to the

measured particle size distribution and the energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopic analysis, part of the Mo₂C can be present in the most dispersed state (≤ 2 nm). During the course of the reaction, the CDs are formed both on the surface of Mo₂C particles (in the form of graphite layers with a lattice parameter of $d_{002} = 0.35$ nm and a thickness of ~ 2 nm) and on the zeolite surface (in the form of a friable disordered layer with a thickness of up to 3 nm). It was also demonstrated that, during the reaction, molybdenum-containing clusters with sizes of ~ 1 nm are forming in the ZSM-5 channels. It is proposed that these molybdenum-containing clusters can be active centers for the DHA of CH₄.

Acknowledgment

The financial support by The Netherlands Organization for Scientific Research (NWO) and Russian Foundation for Basic Research (RFBR) (under Project No. 047.15.012) is gratefully acknowledged. The authors are grateful to Dr. V. A. Ushakov for the XRD measurements, Dr. G. S. Litvak for the DTA measurements, and Dr. T. Ya. Efimenko for the textural measurements.

Literature Cited

- Wang, L.; Tao, L.; Xie, M.; Xu, G.; Huang, J.; Xu, Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 35.
- Shu, Y.; Ma, H.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. Highly stable performance of catalytic methane dehydrocondensation towards benzene on Mo/HZSM-5 by a periodic switching treatment with H₂ and CO₂. *Chem. Commun.* **2003**, *1*, 86.
- Sariolan, A.; Erdem-Enatalar, F.; Savaçi, Ö. T.; Taârit, Y. B. The effect of dealumination on the apparent and actual rates of aromatization of methane over MFI-supported molybdenum catalysts. *J. Catal.* **2004**, *226*, 210.
- Xu, Y.; Bao, X.; Lin, L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions. *J. Catal.* **2003**, *216*, 386.
- Wang, D.; Lunsford, J. H.; Rosynek, M. P. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *J. Catal.* **1997**, *169*, 347.
- Vasina, T. V.; Preobrazhenskii, A. V.; Isaev, S. A.; Chetina, O. V.; Masloboishchikova, O. V.; Bragin, O. V. Methane aromatization on modified pentasil catalysis in pulse system. *Kinet. Catal.* **1994**, *35*, 106.
- Solymsi, F.; Cserenyi, J.; Szoke, A.; Bansagi, T.; Oszko, A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *J. Catal.* **1997**, *165*, 150.
- Weckhuysen, B. M.; Wang, D.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: II. Catalyst characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Catal.* **1998**, *175*, 347.
- Kim, Y.-H.; Borry, R. W.; Iglesia, E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35–36*, 495.
- Lacheen, H. S.; Iglesia, E. Stability, structure, and oxidation state of Mo/H-ZSM-5 catalysts during reactions of CH₄ and CH₄-CO₂ mixtures. *J. Catal.* **2005**, *230*, 173.
- Ding, W.; Li, S.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM-5: Structure of molybdenum species in working catalysis. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 506.
- Ding, W.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. The effects of silanation of external acid sites on the structure and catalytic behavior of Mo/H-ZSM5. *J. Catal.* **2002**, *206*, 14.
- Liu, S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects. *J. Catal.* **1999**, *181*, 175.
- Zhou, D.; Ma, D.; Liu, X.; Bao, X. Simulation study on the absorption of molybdenum species in the channels of HZSM-5 zeolite. *J. Mol. Catal.* **2001**, *168*, 225.
- Li, B.; Li, S.; Li, N.; Chen, H.; Zhang, W.; Bao, X.; Lin, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *88*, 244.
- Liu, H.; Shen, W.; Bao, X.; Xu, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO₃, associated and non-associated with Brønsted acid sites. *Appl. Catal., A* **2005**, *295*, 79.
- Liu, H.; Shen, W.; Bao, X.; Xu, Y. Identification of Mo active species for methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: ¹H MAS NMR and EPR investigations. *J. Mol. Catal.* **2006**, *244*, 229.
- Nagai, M.; Nishibayashi, T.; Omi, S. Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion. *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 101.
- Bouchy, C.; Schmidt, I.; Anderson, J. R.; Jacobcen, C. J. H.; Derouane, E. G.; Derouane-Abd, Hamid, S. B. Metastable fcc α -MoC_{1-x} supported on HZSM5: preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds. *J. Mol. Catal.* **2000**, *163*, 283.
- Derouane-Abd, Hamid, S. B.; Anderson, J. R.; Schmidt, I.; Bouchy, C.; Jacobsen, C. J. H.; Derouane, E. G. Effect of the activation procedure on the performance of Mo/H-MFI catalysts for the non-oxidative conversion of methane to aromatics. *Catal. Today* **2000**, *63*, 461.
- Ma, D.; Shu, Y.; Bao, X.; Xu, Y. Methane dehydro-aromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite. *J. Catal.* **2000**, *189*, 314.
- Jiang, H.; Wang, L.; Cui, W.; Xu, Y. Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit. *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 95.
- Ma, D.; Wang, D.; Su, L.; Shu, Y.; Xu, Y.; Bao, X. Carbonaceous deposition on Mo/HMCM-22 catalysts for methane aromatization: A TP technique investigation. *J. Catal.* **2002**, *208*, 260.
- Li, S.; Zhang, C.; Kan, Q.; Wang, D.; Wu, T.; Lin, L. The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalyst for methane conversion under non-oxidative condition. *Appl. Catal., A* **1999**, *187*, 199.
- Lu, Y.; Ma, D.; Xu, Z.; Tian, Z.; Bao, X.; Lin, L. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization. *Chem. Commun.* **2001**, *20*, 2048.
- Zaikovskii, V. I.; Vosmerikov, A. V.; Anufrienko, V. F.; Korobitsina, L. L.; Kodenev, E. G.; Echevskii, G. V.; Vasenin, N. T.; Zhuravkov, S. P.; Matus, E. V.; Ismagilov, Z. R.; Parmon, V. N. Properties and deactivation of the active sites of an MoZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: Electron microscopic and EPR studies. *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 396.
- Weckhuysen, B. M.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts. *Catal. Lett.* **1998**, *52*, 31.
- Ma, D.; Shu, Y.; Cheng, M.; Xu, Y.; Bao, X. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts. *J. Catal.* **2000**, *194*, 105.
- Chen, L.; Lin, L.; Xu, Z.; Li, X.; Zhang, T. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *J. Catal.* **1995**, *157*, 190.
- Liu, H.; Li, T.; Tian, B.; Xu, Y. Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydro-aromatization by using TG and temperature-programmed techniques. *Appl. Catal., A* **2001**, *213*, 103.
- Liu, S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane with CO/CO₂ to benzene and naphthalene. *Kinet. Catal.* **2000**, *41*, 132.
- Wang, L.; Xu, Y.; Wong, S.-T.; Cui, W.; Guo, X. Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions. *Appl. Catal., A* **1997**, *152*, 173.
- Xu, Y.; Liu, S.; Wang, L.; Xie, M.; Guo, X. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 135.
- Tan, P. L.; Wong, K. W.; Au, C. T.; Lai, S. Y. Effects of Co-fed O₂ and CO₂ on the deactivation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization. *Appl. Catal., A* **2003**, *253*, 305.
- Shu, Y.; Xu, Y.; Wang, S.-T.; Wang, L.; Guo, X. Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalysts. *J. Catal.* **1997**, *170*, 11.
- Irusta, S. L.; Cornaglia, M.; Lombardo, E. A. Hydrogen production using Ni-Rh on ZrO₂ as potential low-temperature catalysts for membrane reactors. *J. Catal.* **2002**, *210*, 263.
- Echevskii, G. V.; Kharlamov, G. V.; Poluboyarov, V. A.; Kalinina, N. G.; Litvak, G. S.; Anufrienko, V. F. Coke formation on zeolites of pentasil type during conversion of methanol to hydrocarbons. II. Mechanism of coke depositions forming. *Kinet. Catal.* **1987**, *28*, 1462.

(38) Koningsveld, H.; Bekkum, H.; Jansen, J. C. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1987**, *43*, 127.

(39) Raksakoon, C.; Limtrakul, J. Adsorption of aromatic hydrocarbon onto H-ZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study. *J. Mol. Struct.* **2003**, *631*, 147.

(40) Villar-Rodil, S.; Martinez-Alonso, A.; Pajares, J. A.; Tascon, J. M. D.; Jasienko-Hajat, M.; Broniec, E.; Kaczmarczyk, J.; Jancowska, A.; Albinia, A.; Siemieniewska, T. Following changes in the porous texture of Nomex-derived activated carbon fibres with the molecular probe technique. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 11.

(41) Zhang, W.; Smirniotis, P. G. Dealuminated zeolite-based composite catalysts for reforming of an industrial naphthene-rich feedstock. *Appl. Catal., A* **1998**, *168*, 113.

(42) Nomura, M.; Akagi, K.; Murata, S.; Matsui, H. Hydrocracking of polycyclic aromatic compounds using zeolite catalysts: Explanation of product distribution based on a computer aided molecular design study on the interaction of zeolite and substrates. *Catal. Today* **1996**, *29*, 235.

(43) Shu, Y.; Ichikawa, M. Catalytic dehydrocondensation of methane towards benzene and naphthalene on transition metal supported zeolite

catalysts: templating role of zeolite micropores and characterization of active metallic sites. *Catal. Today* **2001**, *71*, 55.

(44) Anunziata, O. A.; Eimer, G. A.; Pierella, L. B. Ethane conversion into aromatic hydrocarbons over molybdenum-containing MEL zeolite. *Appl. Catal., A* **1999**, *182*, 267.

(45) Wu, P.; Kan, Q.; Wang, X.; Wang, D.; Xing, H.; Yang, P.; Wu, T. Acidity and catalytic properties for methane conversion of Mo/HZSM-5 catalyst modified by reacting with organometallic complex. *Appl. Catal., A* **2005**, *282*, 39.

(46) Ding, W.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5. *J. Catal.* **2002**, *206*, 14.

(47) Ma, D.; Zhang, W.; Shu, Y.; Xu, Y.; Bao, X. MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels. *Catal. Lett.* **2000**, *66*, 155.

Received for review July 22, 2006

Revised manuscript received October 18, 2006

Accepted October 20, 2006

IE0609564

Density Functional Theory Molecular Cluster Study of Copper Interaction with Nitric Oxide Dimer in Cu–ZSM-5 Catalysts

Ivan I. Zakharov,^{†,‡} Zinifer R. Ismagilov,^{*,†} Sergey Ph. Ruzankin,[†] Vladimir F. Anufrienko,[†] Svetlana A. Yashnik,[†] and Olga I. Zakharova[‡]

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk 630090, Russia and Severodonetsk Technological Institute of Volodymyr Dal East Ukrainian National University, Severodonetsk 93400, Ukraine

Received: August 7, 2006; In Final Form: December 5, 2006

The various quantum chemical models of catalytic active site in Cu–ZSM-5 zeolites are analyzed. The density functional theory (DFT) is used to calculate the electronic structure of molecular cluster (HO)₃Al–O–Cu–O–Cu modeling the catalytic active site in Cu–ZSM-5 zeolites and study the interaction and decomposition of NO. It is assumed that the rate-determining stage of the low-temperature selective catalytic reduction of NO is the formation of the π -radical (N₂O₂)[−] on electron donor sites of Cu–ZSM-5 catalysts. This is in good agreement with the high electron affinity of the molecular dimer ONNO ($E_a = -1.5$ eV) and is confirmed by the experimental data on the formation of surface anion π -radical (N₂O₂)[−] on electron donor sites of supported organo–zirconium surface complex. The DFT calculated electronic structure and excitation energy spectra for the model system (HO)₃Al–O–Cu–O–Cu show that it is a satisfactory model for description of experimental UV–vis spectra of Cu–ZSM-5, containing (–O–Cu–O–Cu–) chain structures in the zeolite channels. The calculated reaction energy profile of ONNO adsorption and decomposition on the model catalytic active site shows the possibility of the low-temperature decomposition of dimer (NO)₂ with low activation energy and the important role of copper oxide chains (–O–Cu–O–Cu–) in the channels of Cu–ZSM-5 zeolite during selective reduction of NO.

I. Introduction

After discovery of direct NO decomposition¹ and selective catalytic reduction (SCR) of NO by hydrocarbons^{2,3} over copper-exchanged H-ZSM-5 zeolite (Cu–ZSM-5) zeolites, the interest in catalytic active sites of Cu–ZSM-5 and in activated forms of adsorbed NO grew considerably. Stabilization of isolated Cu²⁺ and Cu⁺ ions,^{4–8} as well as oxide CuO- and Cu₂O-like clusters,^{9,10} [(Cu–O–Cu)²⁺]^{1,11–17} and (bis-[Cu- μ -(O)₂-Cu]²⁺)^{18–21} dimers, and (–Cu–O–Cu–O–) chain structures^{22–25} in Cu–ZSM-5 has been observed by spectroscopic methods. These copper states each have been suggested to act as catalytic active sites in NO decomposition and SCR by hydrocarbons.

Earlier selective catalytic reduction of NO was believed to be due to its activation in the form of dimer (NO)₂.^{11,13,26,27} The possibility of dimer (NO)₂ stabilization on the simplest active sites of Cu–ZSM-5 simulated as Cu⁺ cations and its aquacomplexes was shown by quantum chemical analysis using density functional theory (DFT).²⁸

We have observed isolated Cu²⁺ ions in zeolite cation-exchange positions, copper oxide chain structures in the zeolite channels, and square–plain oxide clusters by electron spin resonance (ESR) and diffuse reflectance spectroscopy.^{22–25} The most interesting among the above states of copper ions are chain structures Cu²⁺–O^{2−}–Cu²⁺–O^{2−}– because of the easiness of copper reduction and reoxidation in them as well the ability to stabilize bonded states of copper ions with mixed valence Cu²⁺...Cu⁺.

The formation of copper oxide chain structures (–O–Cu–O–Cu–) in the channels of Cu–ZSM-5 zeolites, which is accompanied by the appearance of specific ligand–metal charge-transfer bands (CTB L → M) in the region 18 000–23 000 cm^{−1} of diffuse reflectance UV–vis spectra, has been shown in a series of our recent papers.^{22–25} The investigation of the electronic structure of such groups and their preliminary quantum chemical analysis²² showed that self-reduction {Cu(II)O(II) ⇌ Cu(I)O(I)} is possible for them. It results in the appearance of specific O[−] ESR spectra^{22,25} and specific inter-valence charge transfer (IVT) bands Cu(II)/Cu(I) ⇌ Cu(I)/Cu(II) observed in region 15000–17000 cm^{−1} of diffuse reflectance UV–vis spectra.^{23,25}

It is noted that a single instance of stabilization linear structures of transition metals ions is known. Stabilization of Fe cations as linear bi- and polynuclear iron oxo–hydroxo-complexes in zeolite channels is discussed with using data of Mossbauer spectroscopy.²⁹ Stabilization of linear-type clusters with average composition close to Cu₂O in zeolite channels ZSM-48 and ZSM-5 was proposed on base of EXAFS and XANES data.^{30,31} EXAFS data showed that copper oxide in zeolites ZSM-48 and ZSM-5 possessed a Cu–O bond distance of 1.95 Å with coordination number of 1–2.³¹ Because ZSM-48 and ZSM-5 possessed a channel opening of 5–6 Å, the possible sizes of the linear-type copper oxides in these confined pores were 2.93–2.95 Å.³¹

The observation of the IVT bands in UV–vis spectra of Cu–ZSM-5 definitely indicates that the Cu(I)/Cu(II) recharging potential is low for copper oxide chain structures in which stabilization of the “pair” copper state Cu(II)–e[−]–Cu(II) is possible. Together with high electron affinity of the molecular dimer ONNO ($E_a = -1.3 \div -1.7$ eV),³² this may result in the

* Corresponding author. E-mail: zri@catalysis.ru.

[†] Boreskov Institute of Catalysis.

[‡] Severodonetsk Technological Institute of Volodymyr Dal East Ukrainian National University.

TABLE 1: DFT Calculated Data of the Geometric and Electronic Structures for the (NO)₂ Dimer, Its π -Anion (ONNO)⁻, and the (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu Complex as a Model of the Catalytic Active Site (CAS)^a

molecular system (symmetry, state)	B3LYP/LANL2-DZ Calculations ^b		
	calculated geometry (Å)	electronic parameters	DFT/B3LYP energy (E)
cis-ONNO C _{2v} , (¹ A ₁)	r(N-N) = 1.99 (2.24) r(N-O) = 1.16 (1.17) ∠NNO = 99.9° (90.9)	q(N) = +0.12 (+0.07) q(O) = -0.12 (-0.07)	E _{total} = -259.76844 au (-259.49330)
cis-(ONNO) ⁻ C _{2v} , (² B ₁)	r(N-N) = 1.40 (1.46) r(N-O) = 1.26 (1.23) ∠NNO = 115.8° (114.6)	q(N) = -0.05 (-0.31) q(O) = -0.45 (-0.19) ρ _s (N) = 0.12 (-0.01) ρ _s (O) = 0.38 (+0.51)	E _{total} = -259.81542 au (-259.55039) E = -1.3 eV (E = -1.55 eV)
complex (HO) ₃ Al-O-Cu-O-Cu (Figure 1a) C _s , (³ A'')	r(Cu1-O1) = 1.80 r(Cu2-O1) = 1.76 r(Cu2-O2) = 1.76 r(Al-O2) = 1.87 r(Al-O) = 1.72 r(O-H) = 0.96 ∠Cu1O1Cu2 = 145.1° ∠O1Cu2O2 = 179.6° ∠AlO2Cu2 = 174.0°	Cu1(d ^{9.84} s ^{0.44} p ^{0.16}) Cu2(d ^{9.52} s ^{0.54} p ^{0.24}) q(Cu1) = +0.56 q(O1) = -0.67 q(Cu2) = +0.70 q(O2) = -0.61 ρ _s (Cu1) = 0.02 e ρ _s (O1) = 0.57 e ρ _s (Cu2) = 0.33 e ρ _s (O2) = 0.91 e q(AlO ₃ H ₃) = +0.02 ρ _s (AlO ₃ H ₃) = +0.17	E _{total} = -772.35564 au

^a Checkpoint files contained wavefunction (molecular orbitals as linear combinations of atomic orbitals (MOLCAO)) and optimized geometry are available from NQMLab wavefunction database.⁴¹ ^b cis-ONNO dimer and anion π -radical (ONNO)⁻ values calculated by CBS extrapolation are shown in parentheses.⁴⁶

formation of surface anion π -radical (ONNO)⁻ in such systems that is similar to the organo-zirconium surface complex with (N₂O₂)⁻ observed by ESR.³³

On the other hand, the formation of a strong bond between nitrogen atoms in such radical (N-N = 1.4 Å)³² clearly indicates that decomposition of the intermediate form -(N₂O₂)⁻ to a N₂O molecule and -(O)⁻ is the preferred decomposition pathway. Indeed, the ONNO dimer adsorbed on the metal surface Ag-(111) shows a surprising low-temperature reactivity producing directly N₂O adsorbed molecules with a low activation energy of 2.0 kcal/mol: (ONNO)_{ad} ⇒ N₂O_{ad} + O_{ad}.^{34,35} The dimer (NO)₂ has been clearly identified on the metal surface Cu(111).³⁶

Thus, on the basis of the above data, it is natural to suppose that the rate-determining step of the low-temperature selective catalytic reduction of NO is the formation of the π -radical (N₂O₂)⁻ on electron donor sites of Cu-ZSM-5 catalysts. One of possible electron donor sites in Cu-ZSM-5 is the copper oxide chain structure.

In the present study, we used DFT to calculate the electronic structure of molecular cluster (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu modeling a fragment of the copper oxide chain structure in Cu-ZSM-5 zeolites, comparison of their theoretical and experimental electronic spectra, and study the ONNO interaction and decomposition on this catalytic active site.

II. Quantum Chemical Model And Calculation Details

We analyzed various models to represent the structure of catalytic active site (CAS) in Cu-ZSM-5 zeolites. Detection of a Cu⁺ site adjacent to one Al framework atom (Al-O-Cu) using a CO probe was recently reported.³⁷ The stronger π -electron donation due to such Cu site³⁷ is of more direct interest to us. Taking into account this fact and assuming stabilization of chain structures (-O-Cu-O-Cu-) in the zeolite channels,²²⁻²⁵ we used the electronic structure of molecular cluster (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu modeling the catalytic active site in Cu-ZSM-5 zeolites and study the interaction of ONNO with this site. The molecular cluster (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu has a great number of possible electronic states because of the intermixing of oxygen p-orbitals and copper

d-orbitals.²²⁻²⁵ We found that the lowest energy state of this cluster corresponds to the S = 1 with spin populations on the oxygen atoms [(HO)₃Al-O(t)-Cu-O(t)-Cu]. This agrees well with the observation of the ESR spectra of O⁻ ion radicals for Cu-ZSM-5 zeolites.^{22,24}

All calculations, geometry optimizations, and search of a transition state (TS) were performed with the Gaussian-98 package³⁸ at the DFT level using the hybrid exchange-correlation functional B3LYP.^{39,40} The following basis set partition scheme was employed:

(a) The LANL2 effective core potential⁴¹ with its valence shell basis set double- ζ (DZ) provided by the Gaussian-98 package was used for Cu and Al atoms. All atoms belonging to the (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu molecular cluster were described using the DZ basis set (B3LYP/LANL2-DZ calculations).

(b) The dimer (NO)₂ was described using the 6-31G* basis set.

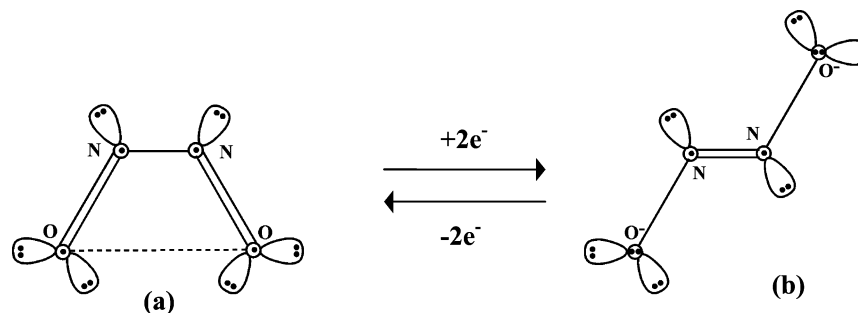
The charge and spin density distributions on the atoms were calculated using the Mulliken population analysis. Open shells were calculated using unrestricted density functional calculations (uB3LYP/LANL2-DZ).

To allow one an exact reproduction of obtained DFT solutions for describing adsorbed species, Gaussian checkpoint files have been stored in NQMLab wavefunction database.⁴²

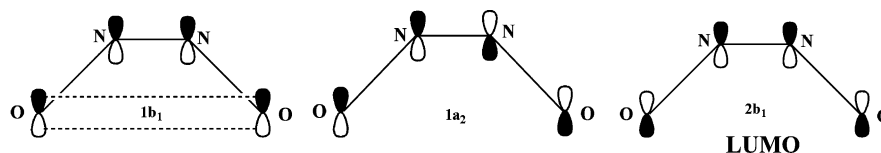
Electronic Structure of Dimer (NO)₂ and (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu Cluster. Spontaneous NO dimerization has been observed in the gas phase at low temperature.⁴³⁻⁴⁶ The results of the quantum chemical (B3LYP/6-31G*) calculation of the nitric oxide dimer, ONNO, are reported in Table 1. In accordance with the experimental data,⁴³⁻⁴⁶ cis-ONNO structure with C_{2v} symmetry in ¹A₁ singlet state has been found to be the most stable form of the nitric oxide dimer. The electronic structure of cis-ONNO dimer with 22 valence electrons may be presented in the following way (Scheme 1a):

- (i) Six σ -electrons participate in the formation of three σ -bonds O-N, N-N, N-O.
- (ii) Four π -electrons form two double bonds O-N and N-O.
- (iii) Twelve electrons are localized in 6 lone pairs.

SCHEME 1: Schematic Representation of the Electron Structure of cis-ONNO Dimer (a) and Its Dianion (ONNO)²⁻ (b); σ and π -bonds Are Shown as Lines, Lone Pairs as Lobes, and π -orbitals as Circles



SCHEME 2: Molecular Structure of Occupied ($1b_1$ H $1a_2$) and Lowest Unoccupied ($2b_1$) π -orbitals of cis-ONNO Dimer. Spatial π -interaction of Two Oxygen Atoms Implements π -Conjugation of the Bonds and Stabilizes the cis Form of ONNO Dimer



We believe that coupling of two π -bonds O–N and N–O by spatial π -interaction of two oxygen atoms stabilizes the cis form of the ONNO dimer. This conclusion is supported by the low valence angle $\angle\text{NNO} = 97.2^\circ$ and calculations of (ONNO)²⁻ dianion³² leading to the stabilization of the trans structure of the dimer when oxygen π -orbitals are filled with the formation of π -lone pairs (Scheme 1b).

Another feature of the electronic structure of the molecular cis-ONNO dimer (1A_1) is the presence of a low lying unoccupied molecular orbital (LUMO), which is a binding π -orbital for nitrogen atoms (Scheme 2).

Therefore, in contrast to the molecular weakly bonded cis dimer with the equilibrium N–N distance $\sim 2 \text{ \AA}$, according to the results of Snis and Panas,³² anion π -radical (ONNO)⁻ must be characterized by a strong bond between nitrogen atoms (N–N $\approx 1.4 \text{ \AA}$). Of great importance for stabilization of anion π -radical (ONNO)⁻ over electron donor surface sites is the electron affinity of the ONNO dimer. We carried out a quantitative estimation of this value using complete basis set (CBS) extrapolation at the forth-order Moller–Plesset level of theory.⁴⁷ For estimation of the electron affinity, the calculation of molecular cis-ONNO dimer (1A_1 term) and its anion (ONNO)⁻

(2B_1 term) was performed by CBS method and gave the following results: $R_{\text{N-N}} = 2.241 (1.460) \text{ \AA}$, $R_{\text{N-O}} = 1.174 (1.232) \text{ \AA}$, $\angle\text{NNO} = 90.85^\circ (114.6^\circ)$, $E(\text{CBS}) = -259.493302 (-259.550394) \text{ au}$. The results obtained for the π -anion are reported above in the parentheses. These results of the calculation of cis-ONNO dimer (1A_1 term) geometry adequately reproduce the experimental data⁴⁴ ($R_{\text{N-N}} = 2.263 \text{ \AA}$, $R_{\text{N-O}} = 1.152 \text{ \AA}$, $\angle\text{NNO} = 97.2^\circ$). The calculated high electron affinity of the molecular dimer ONNO ($E_a = -1.5 \text{ eV}$) is in good agreement with the results of calculations at the B3LYP/6-311+G* level ($E_a \approx -1.3 \div -1.7 \text{ eV}$).³² The B3LYP/6-31G* calculations in this work give $E_a = -1.3 \text{ eV}$ and confirm the experimental data on the formation of surface anion π -radical (N₂O₂)⁻ on electron donor sites of supported organo–zirconium surface complex.³³

We used the molecular cluster (HO)₃Al–O₂–Cu₂–O₁–Cu₁ (Figure 1a) to model the CAS in Cu–ZSM-5 zeolites and to study its interaction with ONNO. Table 1 presents the optimized geometry and calculated atomic population of Cu 3d-orbitals as well as charge (q) and spin density distribution (ρ_s) on the atoms in CAS. We found that the lowest energy state of the model cluster corresponds to the spin $S = 1$ with calculated

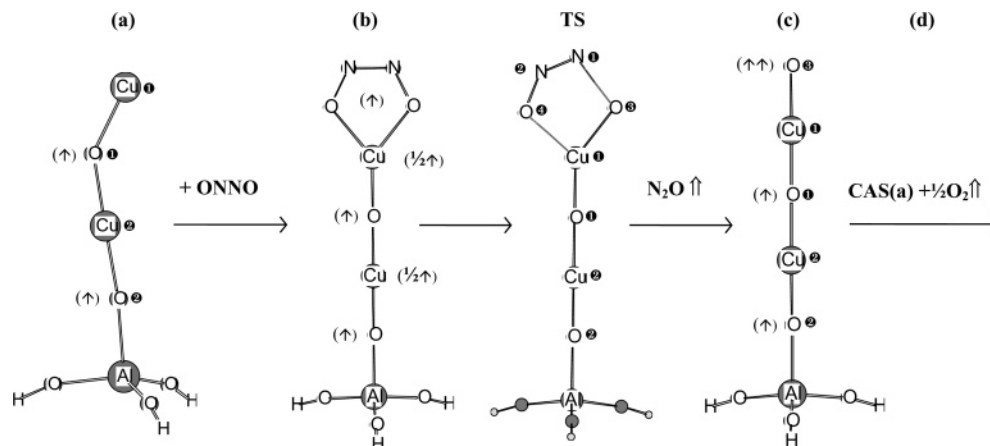


Figure 1. The DFT/LANL2-DZ calculated molecular structures formed after the interaction of complex (HO)₃Al–O–Cu–O–Cu (a) as a model of the catalytic active site with ONNO at addition and decomposition reaction steps (a + ONNO \Rightarrow b \Rightarrow TS \Rightarrow N₂O \uparrow + c \Rightarrow d). The optimized molecular structures have different spin populations on atoms (shown in brackets). The calculated electronic structures and interatomic distances are shown in Table 1.

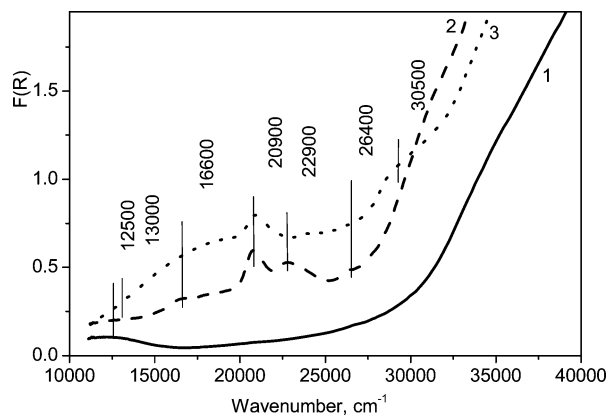


Figure 2. UV-vis spectra of 0.65% Cu–ZSM-5-30-38 prepared by ion exchange in aqueous solution of copper nitrate at 80 °C without washing and by following drying in air and calcinations at 500 °C. (1), initial sample; (2), after vacuum treatment at 150 °C for 1 h; (3), after vacuum treatment at 300 °C for 1 h.

spin density on the oxygen atoms: $\rho_s(\text{O1}) = 0.6$ e and $\rho_s(\text{O2}) = 0.9$ e. We believe that these results are consistent with the observation of the ESR spectrum of O^- ion radicals for Cu–ZSM-5 zeolites.^{22,25} The calculated geometry of model CAS is almost linear: $\angle \text{O1Cu2O2} = 179.6^\circ$ and $\angle \text{AlO2Cu2} = 174.0^\circ$. Only $\angle \text{Cu1O1Cu2} = 145.1^\circ$ angle is smaller than 180° . In our opinion, this fact reflects the existence of interelectron interaction Cu1–Cu2. It may say that the electronic state Cu1- ($d^{9.84}s^{0.44}p^{0.16}$) corresponds to the formal oxidation state Cu(I) with d^{10} electron configuration and with spin density $\rho_s(\text{Cu1}) \approx 0$ e, whereas Cu2 ($d^{9.52}s^{0.54}p^{0.24}$) is characterized by spin density $\rho_s(\text{Cu2}) = 0.33$ e. Both Cu d-populations and atomic charges $q(\text{Cu1}) = +0.56$ and $q(\text{Cu2}) = +0.70$ indicate an oxidation state of Cu1 and Cu2 closer to Cu(I) than to Cu(II). Nevertheless, the calculations (Table 1) clearly indicate the tendency of the CAS electron structure to the state with different oxidation states Cu1(I) and Cu2(II).

Experimental and Theoretical Electronic Spectra and Aquation Effect. Figure 2 shows the experimental UV-vis spectra of Cu–ZSM-5 prepared by ion exchange of H–ZSM-5 with aqueous solution of copper nitrate, by following drying in air and calcination at 500 °C for 2 h, the initial sample (curve 1), and after vacuum heat treatments of the sample at 150 °C (curve 2) and at 300 °C (curve 3).^{24,25} Adsorption bands in region 12 000–13 000 cm^{-1} , 15 000–17 000 cm^{-1} , 18 000–23 000 cm^{-1} , and 30 000–32 000 cm^{-1} have been observed in

experimental UV-vis spectra of Cu–ZSM-5. It is known that the band 12 000–13 000 cm^{-1} is determined by d–d transition of isolated Cu^{2+} ions stabilized in octahedral crystal fields with small tetragonal distortion, which are created by oxide ligands.^{23–25} This conclusion agree with ESR data for isolated Cu^{2+} ions.^{4,6,22,25} The intensive band in 30 000–32 000 cm^{-1} is identified as CTB $\text{L} \rightarrow \text{M}$ corresponding to square–plain oxide clusters.^{24,25} The origin of two bands 15 000–17 000 cm^{-1} and 18 000–23 000 cm^{-1} is not known and we assume that these bands are arising from copper oxide chain structures in zeolite channels. The first band can be ascribed to an intervalence transitions $\text{Cu(II)Cu(I)} \leftrightarrow \text{Cu(I)Cu(II)}$. The second band can be considered as a charge-transfer ligand–metal.

The excitation energy spectra were calculated for the $(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}_2-\text{Cu}_2-\text{O}_1-\text{Cu}_1$ cluster (Figure 1a) modeling of the copper oxide chain structure. This model containing two transition metals linked by a bridging oxygen atom is a good molecular system for investigation of the intervalence charge-transfer phenomena⁴⁸ because it allows the transfer of an electron from one metal to the other. The spectra were calculated in the frames of DFT approach taking into account the time-dependent perturbations⁴⁹ and using the same basis LANL2-DZ and optimized geometry of this cluster. This more general DFT method realized by Runge and Gross⁵⁰ was subsequently called time dependent density functional theory (TDDFT). First, the TDDFT method was used for calculation of the excitation energies, dynamic polarization, hyperpolarization, and Van der Waals dispersion coefficients for a collection of relatively simple molecules.^{51–55} For some reason, few results were obtained for systems containing transition metals.^{55–58} In this work, we applied the TDDFT method for calculations of the electronic spectra of a model complex containing transition metals in different spin states. Visualization of the orbitals and the spectra was performed by means of ChemCraft computer program.⁵⁹

The excited states and corresponding oscillator strengths were calculated for 30 energy transitions in the range of 3000–25 000 cm^{-1} . For comparison with the experimental spectra, the calculated discrete spectrum was broadened by applying the Lorentz distribution with a half-width of 1000 cm^{-1} . The calculated spectra include the three most intense peaks at ~ 12 000, 14 000, and 17 500 cm^{-1} and three low-intensity peaks at ~ 8 600, 16 000, and 20 400 cm^{-1} (Figure 3). Each excitation in the region of 15 000–23 000 cm^{-1} is composed of d–d, intervalence transitions, and charge transfer at a different ratio and hence includes more than one molecular (delocalized) orbital

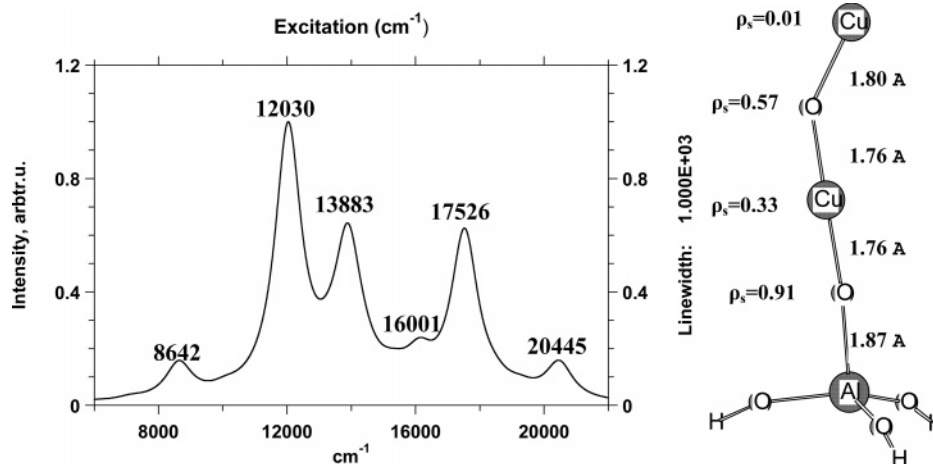


Figure 3. Calculated electron transition spectra of the $(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ complex with optimized geometry (Table 1). The spectra were broadened by applying the Lorentz distribution with 1000 cm^{-1} half-width to discrete transitions in region of d–d and intervalence bands.

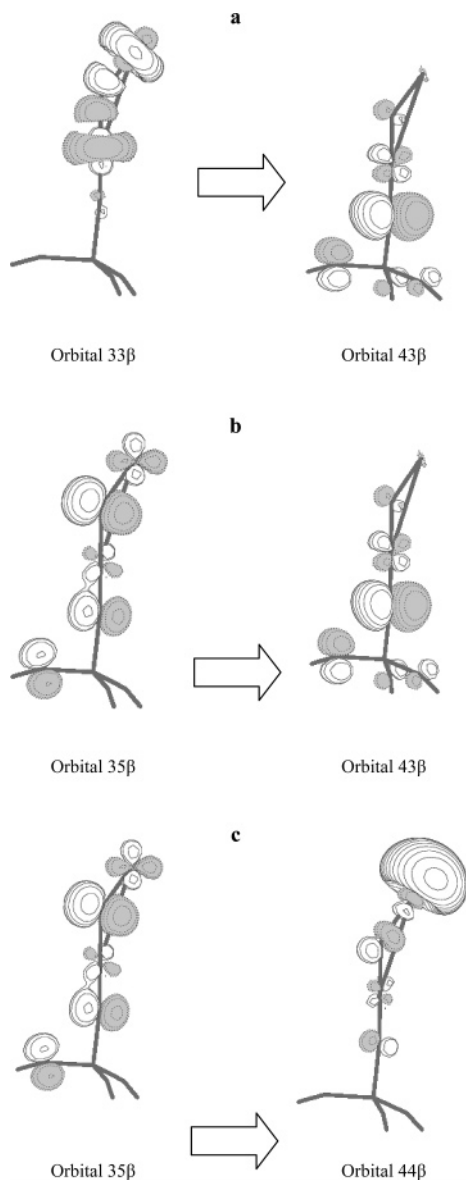


Figure 4. Examples of pairs of initial and final orbitals for $(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ complex participating in intervalence and charge-transfer transitions. Each transition may involve several (delocalized) orbital pairs: (a,b), intervalence transitions from Cu1–O1 bond to Cu2–O2 bond; (c), charge-transfer transition from Cu2–O2 bond to Cu1–O1 bond. Contributions of each orbital pair to main peaks of calculated spectra are given in Table 2.

pair. For simplicity, the molecular orbitals localized mainly on $\text{Al}(\text{OH})_3$ group and simulating the substrate were excluded from the analysis of the spectra. The principal molecular orbital pairs involved in the intervalence transitions in region of 15 000–17 000 cm^{-1} and the charge-transfer transitions in region of 18 000–23 000 cm^{-1} are shown in Figure 4a,b and Figure 4c, respectively. The contributions of each orbital pair to main peaks of calculated spectra are given in Table 2. According to Figure 4 and Table 2, all six absorption bands contain the transitions with participation of bridging oxygen atoms O1 and O2. This means that because of strong intermixing of oxygen p-orbitals with copper d-orbitals,^{22,23} the intervalence transfer of the electron density goes mainly from Cu1–O1 bond to Cu2–O2 bond. The first five calculated absorption bands can be assigned to $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ intervalence transitions. The latter band at 20 445 cm^{-1} can be mainly assigned to band of charge-transfer ligand–metal O1–Cu1.

TABLE 2: Contributions of the Orbital Pair of Intervalence and Charge-Transfer Transitions to Main Peaks of Calculated Spectra

peak, cm^{-1}	initial orbitals	final orbitals	contribution to transition
8642	35β	43β	0.26 (IVT)
12 030	35β	43β	0.43 (IVT)
13 883	35β	43β	0.30 (IVT)
16 001	33β	43β	0.22 (IVT)
16 001	35β	43β	0.37 (IVT)
17 526	33β	43β	0.36 (IVT)
17 526	33β	43β	0.41 (IVT)
20 445	35β	44β	0.41 (CTB)
20 445	35β	43β	0.34 (IVT)

So, we believe that the $(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}_2-\text{Cu}_2-\text{O}_1-\text{Cu}_1$ complex (Figure 1a) is a satisfactory model for the description of experimental UV–vis spectra of Cu–ZSM-5 zeolites in range of 15 000–23 000 cm^{-1} and may be used for further calculations.

In the discussed CAS model, the three OH fragments bonded with the Al atom that simulate the effect of the zeolite matrix were considered to be absolutely equivalent during the geometry optimization. To test the effect of this limitation on the obtained energetic and spectral characteristics of the model, additional calculations were performed for models in which this limitation was removed. Independent optimization of the OH groups in the $\text{Al}(\text{OH})_3$ fragment led to the following effects:

(a) Slight deformation of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ fragment without change of the geometry of the $(-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-)$ chain (Figure 5a) with a small energy decrease (by ~ 0.2 kcal/mol).

(b) Small decrease of the spin density on the closest to aluminum oxygen atom of the chain from 0.91 to 0.88.

(c) Change in the shape of the calculated UV–vis spectra due to the effect of the support.

The latter results from a redistribution of the peak intensities, which is caused by the fact that the support simulated by the $\text{Al}(\text{OH})_3$ fragment has certain contribution to each peak. Therefore, the change of the fragment geometry alters the positions and intensities of the peaks in the UV–vis spectrum.

The effect of hydration on the CAS physicochemical characteristics was studied by adding one or several water molecules to the coordination sphere of the copper atoms in the chain. LANL2DZ basis set was used for the water molecules. The results of the geometry optimization are presented in Figures 5, 6, and Table 3. The addition of one water molecule results in a considerable energy gain by 41 kcal/mol (Figure 5b). Meanwhile, the CAS geometry is practically unchanged. The spin density shifts slightly along the chain in the direction of the hydrated end. The charges on the chain atoms change in a more complex manner (Table 4). It is important to note that the UV–vis spectra do not change much. The absorption bands shift to higher energies by ~ 1000 –2000 cm^{-1} .

The introduction of several water molecules near the terminal copper atoms leads to strong coordination of one additional water molecule. The other water molecules do not bind with the terminal copper atom and are located at 2.68 Å distance from it (Figure 6A). The strong coordination of the second H_2O molecule leads to additional energy gain by 21 kcal/mol. The spin density at the hydrated copper atom grows significantly (by ~ 0.2). In general, the spin density along the chain averages out (i.e., the spin properties of (Cu_1-O_1) and (Cu_2-O_2) groups become very similar). Undoubtedly, this change could be revealed in the UV–vis spectra, especially in the peaks related to intervalence transitions. Note that only two water molecules additionally bind with the second copper atom as well (Figure 6b). These results indicate that redistribution of the electron and

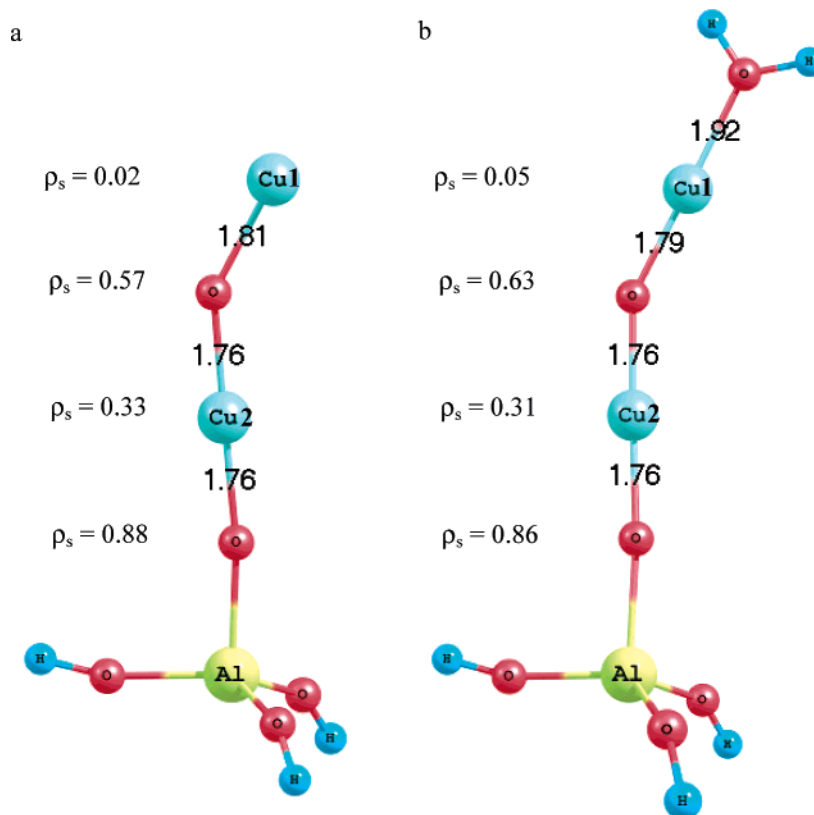


Figure 5. The change of the geometry and spin density ρ_s of CAS by hydration. (a) (HO)₃Al–O–Cu–O–Cu–CAS; (b) CAS + H₂O.

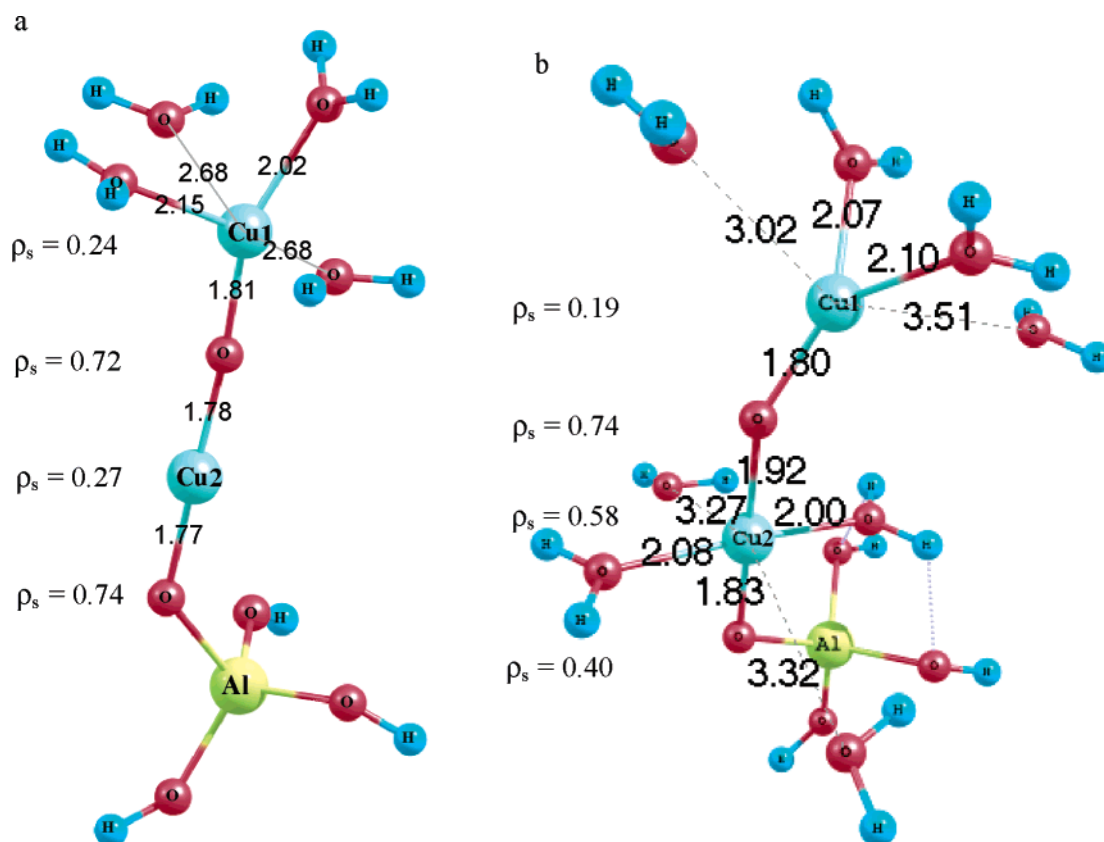


Figure 6. The geometry and spin density ρ_s of hydrated CAS: (a) CAS + 4 H₂O; (b) CAS + 8 H₂O.

spin densities corresponding to Cu(I) oxidation to Cu(II) takes place during hydration.

Figure 7 presents the UV–vis spectrum calculated for the hydrated model presented in Figure 6a. Only two intense peaks

are observed at 14 300 and 19 300 cm^{-1} instead of the complex profile shown in Figure 3. Note that the low-energy peak consists of only one transition (14 260 cm^{-1}), whereas the latter one is composed of two transitions at 19 234 and 19 245 cm^{-1}

TABLE 3: Effect of Hydration

system	energy, au	ΔE , kcal/mol
(HO) ₃ Al–O–Cu–O–Cu (CAS)	–772.35604	
H ₂ O	–76.41431	
CAS + H ₂ O	–848.77035	0
Hydrated (H ₂ O) CAS	–848.83506	–41
CAS + 4 H ₂ O	–1078.01330	0
Hydrated (4H ₂ O) CAS	–1078.11237	–62
CAS + 8 H ₂ O	–1383.67055	0
Hydrated (8H ₂ O) CAS	–1383.79742	–80

TABLE 4: Effect of Hydration on the Charges and Spin Density on the Atoms of the Chain

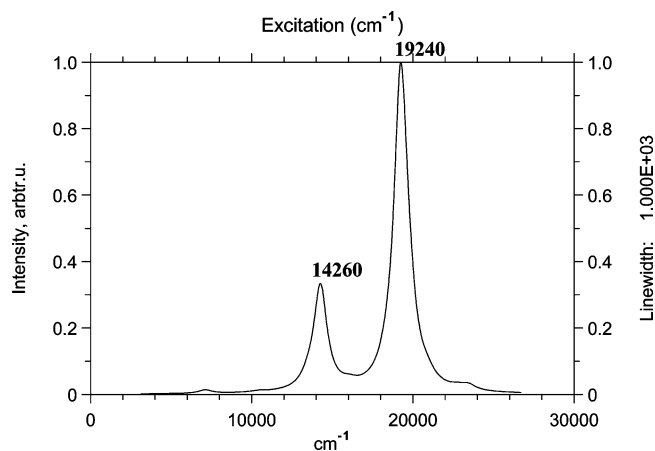
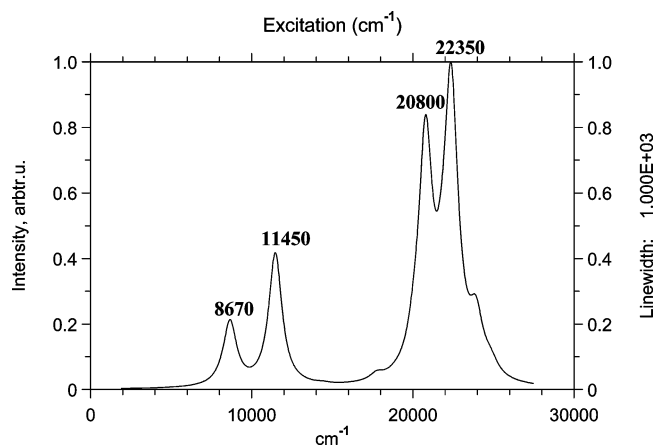
charge/spin density	CAS	CAS·H ₂ O	CAS·4H ₂ O	CAS·8H ₂ O
q(Cu1)	+0.57	+0.49	+0.57	+0.50
q(O1)	–0.66	–0.67	–0.66	–0.62
q(Cu2)	+0.70	+0.67	+0.59	+0.60
q(O2)	–0.63	–0.65	–0.68	–0.81
ρ_s (Cu1)	0.02	0.05	0.24	0.19
ρ_s (O1)	0.57	0.63	0.72	0.74
ρ_s (Cu2)	0.33	0.31	0.27	0.58
ρ_s (O2)	0.88	0.86	0.74	0.40

with approximately equal intensities. A more detailed analysis indicates that the transition in the region of 14 300 cm^{–1} consists mostly from three contributions of β -orbitals: 57 β → 63 β (0.29), 59 β → 62 β (0.24), and 60 β → 63 β (0.87). Their contributions to overall excitation is shown in the parentheses. The first contribution is an intervalence transition (Cu1–O1) → (Cu2–O2), the second one is the reverse transition (Cu2–O2) → (Cu1–O1), and finally the last major contribution consists mainly of the electron density transfer from the support to the chain: (O)₃ → (O2–Cu2–O1) with a minor admixture of the (Cu1–O1) → (Cu2–O2) transfer. The two adjacent transitions contributing to the second peak in the 19 300 cm^{–1} region have a more complex origin. They mostly consist of charge-transfer transitions (O)₃ → (O2–Cu2–O1) (0.64 ÷ 0.70) and (Cu2) → (O2–O1) (0.63) with participation of intervalence transitions (Cu1–O1) → (Cu2–O2) (0.27 ÷ 0.42).

Further hydration results in the shift and splitting of the absorption bands (Figure 8). Peaks in region 22 400 cm^{–1} and 23 800 cm^{–1} consist of the charge transfer of electronic density from metal to ligands (oxygen of chain and water molecules). As hydration proved to be energetically favorable (Table 5), one can expect that it will result in a significant change in the coordination of copper atoms to the point of the [O–Cu(H₂O)₂–O–Cu(H₂O)₂] type structure with weakening of the Cu–O bond in the chain and spin density transfer to the copper atoms reaching the value $\rho_s \sim 0.6$.

Thus, hydration is energetically favorable and results in a significant decrease in the total number of transitions in the energy range below 25 000 cm^{–1} and significant change of the spectrum profile that could be observed experimentally.

Electronic and Molecular Structure of a Complex Formed after Interaction of Model CAS with ONNO. DFT quantum chemical analysis of the (NO)₂ stabilization over the simplest model active sites of Cu–ZSM-5 in the form of Cu⁰, Cu⁺, and Cu²⁺ cations and their aquacomplexes²⁸ showed that N-down coordination with stabilization of Cu–dinitrosyl complexes is typical for Cu⁺ and Cu²⁺ electron acceptor sites. At the same time, only O-down structures are stable with neutral Cu sites so that charge and orbital analyses are consistent with the description of the cluster [(H₂O)_xCu(I)–(O₂N₂)[–]].²⁸ This is in good agreement with the X-ray diffraction (XRD) data on the platinum complex (Ph₃P)₂Pt(O₂N₂) that has a cis-hyponitrite ligand, which bonds to platinum through the oxygen atoms to

**Figure 7.** UV–vis spectrum of CAS hydrated by two strong coordinated H₂O molecules (Figure 6a, 2 H₂O + 2 H₂O).**Figure 8.** UV–vis spectrum of CAS hydrated by four strong coordinated H₂O molecules (Figure 6b, 4 H₂O + 4 H₂O).

give a bidentate hyponitrite structure with a relatively short N–N bond (1.2–1.3 Å).⁶⁰ Using these results and the B3LYP/LANL2-DZ method, we calculated the geometric and electronic structures of the CAS donor–acceptor interaction with the cis-ONNO dimer through the oxygen atoms (Figure 1b). We found that the lowest energy state of the CAS–hyponitrite complex corresponds to the S = 2 spin. Table 5 shows that the charge densities and spin populations of the CAS–hyponitrite complex are consistent with the description [CAS⁺–(O₂N₂)[–]] and the optimized geometry has a relatively short N–N bond (1.34 Å). Such a structure may be associated with greater electron donation of CAS. Comparison of calculation results for isolated CAS (Table 1) and CAS–ONNO (Table 5) complexes indicates that the electron density donation to the dimer is mainly implemented through the decrease of the electron density on Cu1. Note that the electron state of Cu2 before and after interaction with ONNO is practically the same (see Table 1 and 5), whereas the electron density transfer from the Al(OH)₃ fragment to the ONNO dimer proved to be significant [q(Al(OH)₃) = +0.18; ρ_s (Al(OH)₃) = +0.35]. The calculated bond energy CAS–ONNO is $\Delta H = -29.4$ kcal/mol ($\Delta G_{298} = -14.9$ kcal/mol) (see Table 5). Although the Cu–hyponitrite complexes may not be stable enough to be observed experimentally in Cu–zeolite, they may play an important role in N–N bond forming processes. As the decomposition of the hyponitrite complex to N₂ and O₂ is symmetry forbidden,²⁸ we considered an ONNO decomposition mechanism based on single-step disproportionation of CAS–hyponitrite complex to free N₂O and adsorbed O (see Figure 1).

TABLE 5: DFT Calculated Data of the Geometric and Electronic Structures for the CAS–Hyponitrite Complex and the Transition State of ONNO Decomposition

molecular system (symmetry, state)	B3LYP/LANL2-DZ Calculations		
	calculated geometry (Å)	electronic parameters	DFT/B3LYP energy (E)
complex (HO) ₃ Al–O–Cu–O–Cu + ONNO (Figure 1b) C ₁ , (⁵ A)	r(Cu1–O1) = 1.79 r(Cu2–O1) = 1.76 r(Cu2–O2) = 1.76 r(Al–O2) = 1.86 r(Al–O) = 1.72 r(O–H) = 0.96 ∠Cu1O1Cu2 = 175.6° ∠O1Cu2O2 = 178.3° ∠AlO2Cu2 = 171.6° r(Cu1–O) = 1.95 r(N–O) = 1.28 r(N–N) = 1.34	Cu1(d ^{9.49} s ^{0.44} p ^{0.30}) Cu2(d ^{9.50} s ^{0.52} p ^{0.22}) q(Cu1) = +0.77 q(O1) = –0.69 q(Cu2) = +0.76 q(O2) = –0.61 ρ _s (Cu1) = 0.45 e ρ _s (O1) = 0.71 e ρ _s (Cu2) = 0.37 e ρ _s (O2) = 0.93 e q(ONNO) = –0.41 ρ _s (ONNO) = 1.19 e q(AlO ₃ H ₃) = +0.18 ρ _s (AlO ₃ H ₃) = +0.35	E _{total} = –1032.17089 au ΔE = –29.4 kcal/mol ^a
transition state (Figure 1, TS) C ₁ , (⁵ A)	r(Cu1–O1) = 1.79 r(Cu2–O1) = 1.76 r(Cu2–O2) = 1.76 r(Al–O2) = 1.86 r(Al–O) = 1.72 r(O–H) = 0.96 ∠Cu1O1Cu2 = 175.7° ∠O1Cu2O2 = 179.7° ∠AlO2Cu2 = 179.3° r(Cu1–O3) = 1.86 r(Cu1–O4) = 2.01 r(N1–O3) = 1.86 r(N2–O4) = 1.27 r(N–N) = 1.18 <NNO = 134.0° ∠O3Cu1O4 = 87.3° ∠Cu1O3N1 = 105.0°	Cu1(d ^{9.47} s ^{0.43} p ^{0.32}) Cu2(d ^{9.49} s ^{0.52} p ^{0.23}) q(Cu1) = +0.78 q(O1) = –0.69 q(Cu2) = +0.76 q(O2) = –0.61 ρ _s (Cu1) = 0.44 e ρ _s (O1) = 0.70 e ρ _s (Cu2) = 0.37 e ρ _s (O2) = 0.93 e q(ONNO) = –0.41 ρ _s (ONNO) = 1.21 e q(AlO ₃ H ₃) = +0.17 ρ _s (AlO ₃ H ₃) = +0.35	E _{total} = –1032.12989 au ΔE = –3.7 kcal/mol

^a The binding energy is calculated in approximation: ΔE = E_{total} (CAS–ONNO complex) – E_{total} (CAS–complex) – E_{total} (ONNO) = –29.4 kcal/mol.

TABLE 6: DFT/B3LYP Calculated Data of the Geometric and Electronic Structures of the Decomposition Reaction Products (Figure 1)

molecular system (symmetry, state)	B3LYP/LANL2-DZ Calculations ^a		
	calculated geometry (Å)	electronic parameters	DFT/B3LYP energy (E)
complex (HO) ₃ Al–O–Cu–O–Cu–O _{ad} (Figure 1c) C _s , (⁵ A')	r(Cu1–O3) = 1.725 r(Cu1–O1) = 1.77 r(Cu2–O1) = 1.76 r(Cu2–O2) = 1.75 r(Al–O2) = 1.86 r(Al–O) = 1.72 r(O–H) = 0.96 ∠Cu1O1Cu2 = 178.0° ∠O1Cu2O2 = 178.2° ∠AlO2Cu2 = 170.1°	q(O3) = –0.33 Cu1(d ^{9.54} s ^{0.54} p ^{0.24}) Cu2(d ^{9.49} s ^{0.51} p ^{0.23}) q(Cu1) = +0.68 q(O1) = –0.66 q(Cu2) = +0.77 q(O2) = –0.60 ρ _s (O3) = 1.37 e ρ _s (Cu1) = 0.34 e ρ _s (O1) = 0.66 e ρ _s (Cu2) = 0.38 e ρ _s (O2) = 0.94 e q(AlO ₃ H ₃) = +0.17 ρ _s (AlO ₃ H ₃) = +0.31	E _{total} = –847.50816 au
NNO C _∞ – (¹ Σ _g)	r(N–N) = 1.13 (1.128) r(N–O) = 1.19 (1.184)	q(N1) = +0.53 q(N2) = –0.10 q(O) = –0.43	E _{total} = –184.65624 a.u.
O–O C _∞ , (³ Σ _g)	r(O–O) = 1.21 (1.207)	q(O) = 0.0	E _{total} = –150.31660 a.u.

^a For N₂O (¹Σ_g) and O₂ (³Σ_g), experimental equilibrium distances are shown in parentheses.

Electronic and Molecular Structure of the Decomposition Reaction Transition Complex. We analyzed theoretically the possibility of the adsorbed ONNO disproportionation on a model site of Cu–ZSM-5 via the reaction pathway leading to the formation of N₂O and O₂, which was experimentally observed

over metal surfaces Ag(111)^{34,35} and Cu(111).³⁶ The structure of the calculated TS with formed N–N bond (r_{N–N} = 1.18 Å) is presented in Table 5 and Figure 1 (TS). The formation of the N–N bond in the ONNO dimer is surely due to high electron donor strength of the catalytically active site and high electron

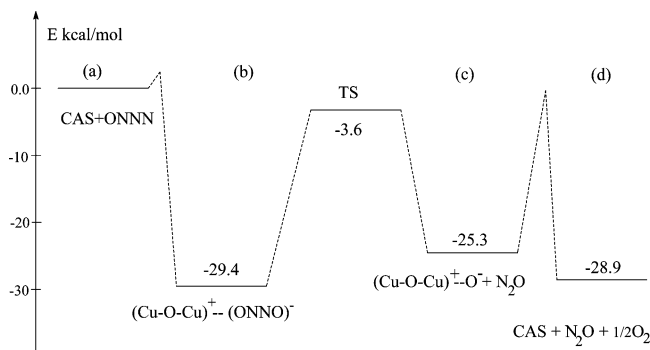


Figure 9. The energy profile of the ONNO adsorption and decomposition on the CAS in Cu-ZSM-5 zeolites: CAS(a) + ONNO \Rightarrow (b) \Rightarrow TS \Rightarrow N₂O[†] + (c) \Rightarrow (d) (see Figure 1) calculated at the DFT/LANL2-DZ level.

affinity of ONNO, which facilitate the formation of anion π -radical structure of the transition state [$q(\text{ONNO}) = -0.41$, $\rho_s(\text{ONNO}) = 1.21$ e]. The calculated TS formation energy ($\Delta E = -3.7$ kcal/mol) is low in comparison with the total energy of CAS and ONNO. Therefore, the ONNO decomposition activation energy must be very low. This agrees well with the experimental value of ONNO decomposition activation energy on Ag(111), which was found to be as low as 2 kcal/mol. Figure 9 presents the calculated energy profile of adsorption and sequential decomposition of the nitric oxide dimer over chain copper oxide structures ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) in the channels of Cu-ZSM-5 zeolite. The structure of the calculated ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) O_{ad} (Figure 1c) complex, which is a product of TS decomposition, is presented in Table 6. The energetic barrier between states (a) and (b) is due to intersection of adiabatic terms (${}^3A''$) and (5A) during the formation of adsorbed ONNO anion π -radical on the catalytically active site. However, because of the energetic proximity of different spin states in CAS we estimated this barrier to equal several kcal/mol. Similarly, the barrier between states (c) and (d) related to recombination of adsorbed atomic oxygen in adjacent ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) O_{ad} chains also cannot be high because the formation of molecular oxygen is highly exothermic. All these speculations lead us to a conclusion on the possibility of low-temperature decomposition of the dimer (NO)₂ on copper oxide chains ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) in the channels of Cu-ZSM-5 zeolites with low activation energy.

III. Conclusions

On the basis of the B3LYP/LANL2-DZ calculations presented here, we examined (Cu-O-Cu)-ONNO complex in zeolites and discussed the formation of an N-N bond on a Cu site. DFT calculations showed that in contrast to the weakly bound cis dimer with the equilibrium distance N-N ≈ 2 Å anion radical, (ONNO)⁻ is characterized by a strong bond between the nitrogen atoms (N-N ≈ 1.4 Å).

Analysis of the molecular orbital structure of the dimer and its anions led us to a hypothesis on the reason of preferable stabilization of the nitric oxide dimer in cis form. The calculated high electron affinity ($E_a = -1.3$ eV) of the ONNO dimer and significant strengthening of the N-N bond in the anion radical confirms the experimental data on the formation of surface anion π -radical on electron donor sites.

The DFT calculated electronic structure and excitation energy spectra for the model system (HO)₃Al-O-Cu-O-Cu show that it is a satisfactory model for description of experimental

UV-vis spectra of Cu-ZSM-5, containing ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) chain structures in the zeolite channels.

The calculated reaction energy profile of ONNO adsorption and decomposition on the model catalytic active site shows the possibility of the low-temperature decomposition of dimer (NO)₂ with low activation energy and the important role of chain copper oxide structures ($-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$) in the channels of Cu-ZSM-5 zeolite during selective reduction of NO.

Acknowledgment. We thank Dr. N. N. Bulgakov and Dr. G. Bogdunchikov for useful discussions. S. Ph. R. acknowledges support by the Dutch Science Foundation (in the collaborative Russian-Dutch research NWO project No. 047.015.004) and the Council of Russian President Grants (Scientific School Grant No. 1140.2003.3)

References and Notes

- (1) Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Mine, Y.; Kagawa, S. *Chem. Lett.* **1989**, 213.
- (2) Iwamoto, M.; Hawada, H. *Catal. Today.* **1991**, *10*, 57.
- (3) Held, W.; Konig, A.; Richter, T.; Puppe, L. *SAE Tech. Pap. Ser.* **900496**, **1990**, 13.
- (4) Matyshak, V. A.; Il'ichev, A. N.; Ukharsky, A. A.; Korchak, V. N. *J. Catal.* **1997**, *71*, 245.
- (5) Ansell, G. P.; Diwail, A. F.; Golunski, S. E.; Hayes, J. W.; Rayaram, R. R.; Truex, T. J.; Walker, A. P. *Appl. Catal. B.* **1993**, *2*, 81.
- (6) Kucherov, A. V.; Gerlock, J. L.; Jen, H.-W.; Shelef, M. J. *Catal.* **1995**, *152*, 63.
- (7) Praliaud, H.; Mikhailenko, S.; Chajar, Z.; Primet, M. *Appl. Catal., B.* **1998**, *16*, 359.
- (8) Cho, B. K. *J. Catal.* **1994**, *155*, 84.
- (9) Petunchi, J. O.; Sill, G.; Hall, W. K. *Appl. Catal., B* **1993**, *2*, 303.
- (10) Marquez-Alvarez, C.; Roriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Fernandez-Garcia, M. The 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, MD, June 30-July 5, 1996; p 206.
- (11) Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Murino, N.; Zhang, W.-X.; Mine, Y.; Furukawa, H.; Kagawa, S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9360.
- (12) Valyon, J.; Hall, W. K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1204.
- (13) Lei, G. D.; Adelman, B. J.; Sarkany, J.; Sachtler, W. M. H. *Applied Catal., B* **1995**, *5*, 245.
- (14) Li, Y.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1991**, *129*, 202.
- (15) Da Costa, P.; Moden, B.; Meitzner, G. D.; Lee, D. K.; Iglesia, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4590.
- (16) Teraoka, Y.; Tai, C.; Ogawa, H.; Furukawa, H.; Kagawa, S. *Appl. Catal., A* **2000**, *200*, 167.
- (17) de Carvalho, M. C. N. A.; Passos, F. B.; Schmal, M.; *Appl. Catal.* **2000**, *193*, 265.
- (18) Moden, B.; Da Costa, P.; Fonfe, B.; Lee, D. K.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2002**, *209*, 75.
- (19) Groothaert, M. H.; van Bokhoven, J. A.; Battiston, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7629.
- (20) Groothaert, M. H.; Lievens, K.; van Bokhoven, J. A.; Battiston, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Pierloot, K.; Schoonheydt, R. A. *Chem-PhysChem* **2003**, *4*, 626.
- (21) Groothaert, M. H.; Lievens, K.; Leeman, H.; Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *J. Catal.* **2003**, *220*, 500.
- (22) Anufrienko, V. F.; Bulgakov, N. N.; Vasenin, N. T.; Yashnik, S. A.; Tsikoza, L. T.; Vosel, S. V.; Ismagilov, Z. R. *Dokl. Chem.* **2002**, *386*, 273.
- (23) Anufrienko, V. F.; Yashnik, S. A.; Bulgakov, N. N.; Larina, T. V.; Vasenin, N. T.; Ismagilov, Z. R. *Dokl. Phys. Chem.* **2003**, *392*, 207.
- (24) Ismagilov, Z. R.; Yashnik, S. A.; Anufrienko, V. F.; Larina, T. V.; Vasenin, N. T.; Bulgakov, N. N.; Vosel, S. V.; Tsykoza, L. T. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 88.
- (25) Yashnik, S. A.; Ismagilov, Z. R.; Anufrienko, V. F. *Catal. Today* **2005**, *110*, 310.
- (26) Yokomichi, Y.; Yamabe, T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14424.
- (27) Trout, B. L.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17582.
- (28) Ramprasad, R.; Hass, K. C.; Schneider, W. F.; Adams, J. B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6903.
- (29) Battiston, A. A.; Bitter, J. H.; de Groot, F. M. F.; Overweg, A. R.; Stephan, O.; van Bokhoven, J. A.; Kooyman, P. J.; van der Spek, C.; Vanko, G.; Koningsberger, D. C. *J. Catal.* **2003**, *213*, 251.
- (30) Huang, Y.-J.; Wang, H. P.; Lee, J.-F. *Appl. Catal., B* **2003**, *40*, 118.

- (31) Huang, Y.-J.; Wang, H. P.; Hsiao, M. C.; Tai, C. C.; Huang, H.-L.; Liu, S. H. *Water, Air, Soil Pollut.* **2004**, *153*, 187.
- (32) Snis, A.; Panas, I. *Chem. Phys.* **1997**, *221*, 1.
- (33) Maksimov, N. G.; Dudchenko, V. K.; Anufrienko, V. F.; Zakharov, V. A.; Yermakov, Yu. I. *Teor. Eksp. Khim.* **1978**, *14*, 53.
- (34) Brown, W. A.; Gardner, P.; King, D. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7065.
- (35) Carlisle, C. I.; King, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3886.
- (36) Dumas, P.; Suhren, M.; Chabal, Y. J.; Hirschmugl, C. J.; Williams, G. P. *Surf. Sci.* **1997**, *371*, 200.
- (37) Chen, L.; Chen, H. Y.; Lin, J.; Tan, K. L. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5294.
- (38) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.11*. Gaussian, Pittsburgh, PA, 1998.
- (39) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (40) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (41) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (42) NQMLab: quantum solutions. <http://www.nqmlab.com/storage/>, December 2006.
- (43) Hezler, R.; Casassa, M. P.; King, D. S. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8086.
- (44) McKellar, A. R. W.; Wayson, J. K. G.; Howard, B. J. *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 273.
- (45) Kukolich, G.; Sickafoose, S. M. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1659.
- (46) Dkhissi, A.; Soulard, P.; Perrin, A.; Lacombe, N. *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *183*, 12.
- (47) Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2598.
- (48) Crutchley, R. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273.
- (49) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (50) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997.
- (51) Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9347.
- (52) Görling, A.; Heinze, H. H.; Ruzankin, S. Ph.; Stauffer, M.; Rosch, N. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2785.
- (53) Adamo, C.; Scuseria, E.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2889.
- (54) Hirata, S.; Lee, T. J.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8904.
- (55) Broclawik, E.; Borowski, T. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 433.
- (56) Ricciardi, G.; Rosa, A.; Baerends, E. J.; van Gisbergen, S. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12319.
- (57) Cavillot, V.; Champagne, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 449.
- (58) Frolova, Yu. V.; Avdeev, V. I.; Ruzankin, S. Ph.; Zhidomirov, G. M.; Fedotov, M. A.; Sadykov, V. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6969.
- (59) Zhurko, G. A. ChemCraft. <http://www.chemcraftprog.com>, December 2006.
- (60) Bhaduri, S.; Jonson, B. F. G.; Pickard, A.; Raithby, P. R.; Sheldrick, G. M.; Zuccaro, C. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 354.

Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives

Zinfer R. Ismagilov,* Ekaterina V. Matus and Lidia T. Tsikoza

Received 27th June 2008, Accepted 4th August 2008

First published as an Advance Article on the web 28th August 2008

DOI: 10.1039/b810981h

Development of highly effective catalysts for one-stage conversion of light hydrocarbons with high selectivity to valuable products will solve such problems as efficient utilization of natural and oil-associated gases, and environmental protection. Methane dehydroaromatization (DHA) over Mo/ZSM-5 catalysts is a promising process for direct production of valuable aromatic compounds and hydrogen from methane. This review focuses on the range of issues dealing with the effect of catalyst composition, preparation, pretreatment and operation conditions on the physicochemical properties and activities of Mo/ZSM-5 catalysts in DHA reaction. The concepts of the reaction mechanism and the nature of the active molybdenum forms are reviewed. Various aspects of the Mo/ZSM-5 deactivation under reaction conditions and methods of their regeneration are discussed. Some approaches for improvement of the Mo/ZSM-5 performance in DHA reaction are addressed in the review in detail. The perspectives of the methane dehydroaromatization process are also presented.

Introduction

Methane, which is the main component of natural and oil-associated gases today, is considered to be an alternative source for synthesis of valuable products currently obtained by crude oil processing and organic synthesis.^{1–3} The forecasts predicting an increase of the role of gas in chemical industry are based on faster increase of the crude oil prices compared to natural gas prices.^{4–6}

Methane is mostly used as a fuel. The chemical industry consumes only 2.5–5% of natural gas.^{4,7,8} Wider application of methane is impeded by its high chemical and thermal stability.

The problem of processing natural gas to organic substances is usually solved by methane conversion to synthesis gas (mixture of CO and H₂) in reactions with steam,^{9,10} carbon dioxide^{9,10} or

oxygen¹¹ followed by synthesis of a mixture of paraffins, olefins and alcohols by the Fischer–Tropsch method,^{1,12} synthesis of methanol or dimethyl ether.^{1,13}

Some examples of one-stage methane conversion are conversion with C₃–C₄ hydrocarbons to form mono- and poly-aromatic hydrocarbons,¹⁴ oxidative dimerization to ethylene or ethane,^{15–18} selective oxidation to methanol.^{19–23} In the presence of oxygen the formed hydrocarbons are easily oxidized to carbon dioxide and water. This side reaction decreases the selectivity at high methane conversions. This makes hydrocarbons synthesized from methane more expensive than the analogs obtained from crude oil. Overall, the processes of one-stage methane conversion are still at the laboratory stage of development. So, the search of new pathways for efficient utilization of natural gas is a very important problem.

One of such new pathways is methane dehydroaromatization (CH₄ DHA). This is a method for selective conversion of

Boriskov Institute of catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia. E-mail: zri@catalysis.ru; Fax: +7 383 3306219; Tel: +7 383 3306219

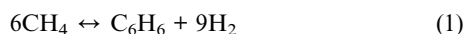


Zinfer R. Ismagilov is the Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Environmental Catalysis of the Boriskov Institute of Catalysis. His scientific activity includes the catalytic processes of hydrocarbon conversion, catalysis for environmental protection, microstructured reactors and carbon nanofibers. He is the author of over 500 scientific publications and 110 Russian patents.

Ekaterina V. Matus is the PhD of Chemical Sciences, Researcher of the Laboratory of Environmental Catalysis. She received her PhD in 2007 and her work was devoted to the one-stage methane conversion to benzene and hydrogen. Dr Matus also has a strong interest in the elaboration of catalytic coatings for microstructured reactors.

Lidia T. Tsikoza is the PhD of Chemical Sciences, Researcher of the Laboratory of Environmental Catalysis. She is a specialist in catalyst preparation techniques. Dr Tsikoza has been involved in the design of metal supported oxide and zeolite catalysts for different applications, catalytic coatings for microstructured reactors and honeycomb supports.

methane directly to benzene and hydrogen without participation of oxygen:



The most effective catalyst for this process is Mo/ZSM-5.^{24,25} Oxygen-free conditions used for this reaction result in high benzene selectivity (up to 80%).^{3,24} Today several groups of researchers, mostly from China, USA, Hungary, Japan and Russia, study this process. Since the pioneering work of Wang *et al.*²⁴ many research reports have been published and substantial progress in understanding the methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 catalysts has been achieved.

This paper gives a review of the ongoing research concerning non-oxidative methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 catalysts. The issues discussed in the review concern the dependence of the physicochemical properties and activities of Mo/ZSM-5 on the catalyst composition, preparation, pretreatment and operation conditions; Mo active forms and the DHA reaction mechanism; the nature of carbonaceous deposits, catalyst deactivation and regeneration; effects of promoters and approaches to catalyst improvement. The advancements and perspectives of DHA reaction are also presented.

1. Pathways for catalytic conversion of methane

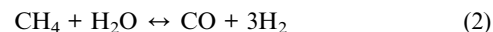
Methane can be the starting material for synthesis of most compounds commonly produced by crude oil processing.^{5,15} There are two major methods for methane processing: (1) direct conversion to products; and (2) indirect conversion, most frequently, *via* synthesis gas.^{1,15} In this paragraph we will briefly overview the main methods used for catalytic transformations of methane with aim for further identification place and the role of methane dehydroaromatization (Scheme 1). Here DME is dimethyl ether, C₂₊ hydrocarbons are hydrocarbons containing two or more carbon atoms:

Today, synthesis gas is the main primary product of methane processing. It is used for catalytic synthesis of methanol, synthetic gasoline, diesel fuel, DME.^{1,5,15} For example, industrial synthesis of methanol is carried out from synthesis gas with composition CO : H₂ = 1 : 2 at 20 MPa pressure and *T* = 200–

300 °C over Cu–Zn–Al oxide catalysts.⁵ DME production from synthesis gas is considered to be a promising process because its main characteristics (productivity, conversion of synthesis gas in one pass) are superior to those observed during methanol synthesis.⁵ A substantial amount of synthesis gas is also used for the synthesis of ammonia, which is a feedstock for production of such large-scale products as nitric acid and chemical fertilizers.

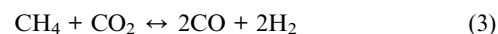
Oxidative conversion of methane to synthesis gas can be carried out by three methods:^{9–11,15}

—Steam reforming



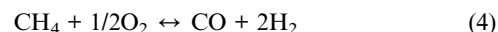
$$(\Delta_r H^\circ = +226 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -71 \text{ kJ mol}^{-1})$$

—CO₂ reforming



$$(\Delta_r H^\circ = +261 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -73 \text{ kJ mol}^{-1})$$

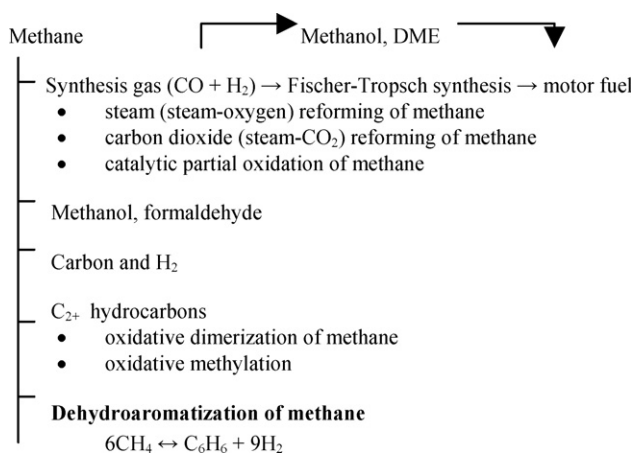
—Catalytic partial oxidation by oxygen



$$(\Delta_r H^\circ = -44 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -254 \text{ kJ mol}^{-1})$$

Production of synthesis gas by steam reforming of methane (2) is the main process used for methane processing. The catalysts used for steam processing can be arranged in the following order of their activity:²⁶ Rh, Ru > Ni > Ir > Pd, Pt >> Co, Fe. Due to high cost of noble metals, nickel supported on various supports (Al₂O₃, MgO, MgAl₂O₄, ZrO₂) is used as the industrial catalyst. Over Ni catalysts, reaction (2) is carried out at *T* = 900–1000 °C, *P* = 1.5–3 MPa and volume flow rates ~ 1000 h⁻¹.^{4,9,10,27} The equilibrium constant of reaction (2) is equal to 1 ($\Delta_r G^\circ = 0$) at 780 °C. The reverse methanation reaction takes place below this temperature.¹⁵ At 800 °C the equilibrium methane conversion reaches 90–92%. Usually, the reagents are used in the ratio H₂O : CH₄ = 2–5, yielding syngas with composition (H₂ + CO₂)/(CO + CO₂) = ~3. The water vapor excess prevents the formation of carbonaceous residues by the Buduar reaction (2CO ↔ C + CO₂, $\Delta_r H^\circ = -169 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\circ = +35 \text{ kJ mol}^{-1}$) and by methane decomposition (CH₄ ↔ C + 2H₂, $\Delta_r H^\circ = +90 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r G^\circ = -38 \text{ kJ mol}^{-1}$). The main drawbacks of this method are:²⁸ high cost of overheated steam, CO₂ formation in significant quantities, and that the composition of resulting synthesis gas is acceptable for ammonia synthesis but inconvenient for synthesis of methanol and hydrocarbons by Fischer–Tropsch method.

The carbon dioxide reforming of methane (3) makes it possible to obtain synthesis gas with composition H₂ : CO = 1 : 1, which is required for synthesis of formaldehyde and polycarbonates, and hydroformylation.¹⁵ This process is carried out at temperatures above 700 °C. From the thermodynamic point of view, reaction



Scheme 1 Main methods used for methane processing.

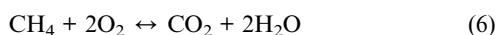
(3) is more endothermic than the steam reforming reaction (2). The $\Delta_r G^\circ = 0$ condition is met at 680 °C. The reverse process takes place below this temperature. The conversion and selectivity values close 100% are observed at $T = 1000\text{--}1100$ °C. Platinum group metals^{29–31} and iron group metals^{32–34} supported on various supports show the highest activity in this reaction. The main obstacle preventing wide industrial application of this process is the catalyst carbonization due to reaction (5):⁵



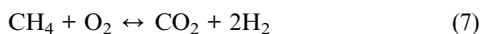
$$(\Delta_r H^\circ = +156 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -43 \text{ kJ mol}^{-1})$$

In addition, ethane can be formed in this reaction¹⁰ and has to be separated from syngas.

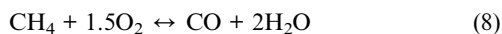
Catalytic partial oxidation of methane (4) is thermodynamically favorable in the whole temperature range.³⁵ However, usually 100% conversion of methane is not achieved due to a number of side reactions:



$$(\Delta_r H^\circ = -802 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -800 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$(\Delta_r H^\circ = -305 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -434 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$(\Delta_r H^\circ = -520 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -620 \text{ kJ mol}^{-1})$$

According to the calculations³⁵ taking into account all side processes, complete methane conversion and ratio $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$ are achieved at temperatures above 750 °C. Nickel catalysts and catalysts based on noble metals are used for partial oxidation of methane.^{36,37} The net cost of syngas production by partial oxidation of methane is ~1.5 times lower than by steam conversion. However, this method also has drawbacks:²⁸ high cost of oxygen accounting for as much as 50% of the syngas cost, explosion risk, catalyst destruction due to local overheating, formation of carbonaceous residues.

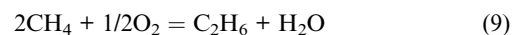
The presented data indicate that the syngas production is a very energy-consuming process. To a significant extent, this fact diminishes the competitiveness of producing chemical products from methane compared to their production by crude oil processing. Although the Fischer–Tropsch synthesis is the most direct method for syngas conversion to hydrocarbons, the cost of obtained synthetic fuel is still higher than of the fuel made from crude oil.⁵ This is caused both by the production cost of synthesis gas and by the low productivity of Fe and Co catalysts used for this process as well as the wide molecular mass distribution of the synthesis products, which requires their further processing to obtain the gasoline and diesel fractions.³⁸

Among direct methods for methane conversion, oxidation to methanol^{21,39–41} and formaldehyde,^{21,39,42–44} and oxidative dimerization (condensation)^{11,45–49} are studied most intensively. However, until now no economic advantages of either of these methods have been demonstrated.

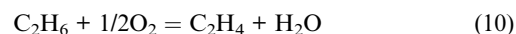
The highest methanol yields in direct methane oxidation were observed for Fe oxide catalysts under conditions close to those of the corresponding homogeneous process ($T = 350\text{--}550$ °C, $P = 3\text{--}10$ MPa).^{15,21} Today the CH_4 conversion in one pass does not exceed 5%, whereas the selectivity can reach 70%.^{39–41}

Methane oxidation to formaldehyde^{21,39,42–44} is usually carried out at higher temperatures than the methanol synthesis (550–650 °C) and atmospheric pressure. Methane conversion in this process is also not high (3–4%) with selectivity ~80%. Two main groups of catalysts for this process can be distinguished: Mo and V oxide catalysts^{42,43,50} and Fe oxide catalysts.^{39,44} The work on this process is still at the laboratory scale, and in industry formaldehyde is produced from methanol.¹⁵

The oxidative condensation of methane results in coupling or two methane molecules in the presence of oxygen or another oxidizing agent to form C_{2+} hydrocarbons:



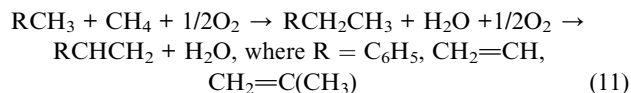
$$(\Delta_r H^\circ = -350 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -223 \text{ kJ mol}^{-1})$$



$$(\Delta_r H^\circ = -105 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r G^\circ = -198 \text{ kJ mol}^{-1})$$

For both reactions $\Delta_r G^\circ < 0$ at temperatures from 0 to 1300 °C and does not depend much on temperature.¹⁵ The process is carried out at $T = 700\text{--}850$ °C and atmospheric pressure.^{45–49} The maximum yield and selectivity are 25% and 80%, correspondingly, whereas methane conversion does not exceed 40%. Alkaline earth^{48,49} and rare earth^{45,46} metal oxides as well as some complex oxides⁴⁷ are used as catalysts. Economically,¹⁵ the cost of the liquid fuel produced using oxidative dimerization of methane is 26% higher than that of the fuel produced by Fischer–Tropsch method from synthesis gas.

Oxidative methylation of various organic substances is a thermodynamically feasible reaction:



The reactions are carried out at $T = 650\text{--}750$ °C. They are catalysed by the same catalysts that are used for oxidative dimerization of methane.^{51,52}

Methane dehydroaromatization to benzene takes place both under oxidative⁵³ and non-oxidative conditions.^{7,24,25,54–58} In the presence of oxygen the benzene selectivity over zeolite catalysts is only 3% at 600 °C.⁵³ Low benzene selectivity is the result of formation of high quantities of CO and CO_2 . The possibility of methane DHA under non-oxidative conditions was first shown by Bragin *et al.*^{7,59} The process was carried out in a pulse mode at

Table 1 Equilibrium composition of products during methane conversion to benzene, ethane and ethylene⁷

T/°C	Conversion CH ₄ (%)	Equilibrium composition (wt.%)				
		C ₆ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄
6CH ₄ ↔ C ₆ H ₆ + 9H ₂						
527	2.5	2.0			0.5	97.5
727	13.8	11.2			2.6	86.2
927	40	32.6			7.4	60.0
2CH ₄ ↔ C ₂ H ₆ + H ₂						
527	1.0		0.9		0.1	99.0
727	3.0		2.8		0.2	97.0
927	5.0		4.7		0.3	95.0
2CH ₄ ↔ C ₂ H ₄ + 2H ₂						
527	1.0			0.9	0.1	99.0
727	5.0			4.3	0.6	95.0
927	20.0			17.5	2.5	80.0

740 °C using Cr-, Ga-, Zn- or Pt-Cr/ZSM-5 catalysts. Thermodynamically, non-oxidative dehydroaromatization of methane to benzene is not a very favorable reaction. However, despite the fact that for this reaction $\Delta_r G^\circ = 0$ at 1075 °C,⁶⁰ considerable amounts of benzene can be formed already at 700–900 °C.⁷ The thermodynamic equilibrium in systems 6CH₄ ↔ C₆H₆ + 9H₂ ($\Delta_r H^\circ = +596$ kJ mol⁻¹, $\Delta_r G^\circ = +146$ kJ mol⁻¹), 2CH₄ ↔ C₂H₆ + H₂ ($\Delta_r H^\circ = +73$ kJ mol⁻¹, $\Delta_r G^\circ = +72$ kJ mol⁻¹), 2CH₄ ↔ C₂H₄ + 2H₂ ($\Delta_r H^\circ = +216$ kJ mol⁻¹, $\Delta_r G^\circ = +81$ kJ mol⁻¹) and equilibrium concentrations of the corresponding products were calculated in the temperature range of 527–927 °C (Table 1).⁷ In the studied temperature range the methane DHA reaction is thermodynamically more favorable than its conversion to ethane or ethylene. For instance, at 727 °C the equilibrium conversion of methane to benzene is 13.8%.

As noted above, Mo/ZSM-5 is the best catalyst for CH₄ DHA.^{55,57} According to the stoichiometry of reaction (1), this process results in the formation of hydrogen in large quantities: 9 mol H₂/1 mol C₆H₆.^{61,62}

Another example of a one-stage catalytic conversion of methane is its decomposition under oxygen-free conditions to filamentous carbon and hydrogen that does not contain CO and CO₂ impurities.^{63–65} Carbon obtained by this method can be used as the catalyst support,⁶⁶ whereas hydrogen can be applied in the low-temperature fuel cells.⁶³ The process is carried out in the temperature range 600–1000 °C in the presence of catalysts containing iron group metals.^{64–66}

2. Methods used for synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts and their activity in CH₄ DHA

2.1 Synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts

The most widely used method for synthesis of Mo-zeolite catalysts for methane dehydroaromatization is impregnation of various zeolites, such as ZSM-5,^{25,24,54–58,67–72} ZSM-8,⁷³ ZSM-11,⁷³ MCM-41,⁷³ FSM-16,⁶⁷ etc., with ammonium heptamolybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O solution. Different initial forms of the zeolites are used: H-form,^{54–57,71} Na-form^{57,58} or NH₄-form.^{58,67,69,70} Typically, either incipient wetness impregnation^{57,58,67–70} or impregnation with excess solution^{25,67} are used. The concentrations of the ammonium heptamolybdate solutions

used for impregnation are varied in wide range to obtain molybdenum concentrations in calcined samples varying from 1 to 20%.^{54,56,58,70}

The zeolite impregnation is carried out either at room temperature^{54–58,67,69,72} or at higher temperatures, e.g. 85 °C.²⁵ The impregnation time is varied from 30 min⁵⁴ to 24 h.⁶⁹ Subsequent treatment of the catalysts also can be different. Usually the zeolite impregnated with the molybdenum solution is dried at 90–120 °C for 4 h,^{25,70} 6 h^{56,67} or 10 h.^{54,58} Then, the samples are calcined in the presence of air at temperatures varied from 500^{25,57,69} to 720 °C.⁵⁴ The calcination time can be 4 h,⁷⁰ 5 h,^{25,55,57,71} 6 h^{58,69} or 30 h.⁷⁴

Although impregnation is used most often for synthesis of Mo-zeolite catalysts, solid-phase synthesis was also used by some researchers.^{57,75–77} In this case a molybdenum salt (MoCl₃) and a zeolite were mixed in a mortar, dried at 90 °C and calcined at 500 °C for 5 h.⁵⁷ In another reported procedure a mixture of molybdenum oxide (MoO₃) and a zeolite was ground in an agate mortar for 30 min. Then it was heated in a 20% O₂/He flow to 700 °C with 10 °C min⁻¹ heating rate and kept at this temperature for 30 min.⁷⁶

Another approach used for synthesis of Mo-zeolite catalyst is deposition of molybdenum carbide Mo₂C on H-ZSM-5 zeolite. In this case molybdenum carbide is mixed with the zeolite suspended in water. Then, water is evaporated under intensive mixing.⁵⁵

The synthesis of Mo-zeolite catalysts with molybdenum in zero oxidation state has also been attempted. Molybdenum carbonyl (Mo(CO)₆) was sublimed onto dehydroxylated ZSM-5 zeolite followed by treatment in hydrogen.⁵⁵

An original sonochemical method has been also applied for synthesis of a Mo/ZSM-5 catalyst.⁷⁸

2.2. Activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA

Considering all available variety of conditions used for synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts, it is possible to distinguish some characteristic features of their catalytic activity in CH₄ DHA reaction. For instance, it was shown that H₂O, CO, CO₂ and H₂ were formed during the first 35–45 min of CH₄ reaction with a Mo/ZSM-5 catalyst.^{25,55,57,69,72} This time was called the induction period when the catalyst active sites are generated. C₂ hydrocarbons (ethane, ethylene) and aromatic compounds (benzene, toluene) start appearing only after the induction period. Total methane conversion at 700 °C during the initial reaction period is 6–15%.^{25,54,55,61} Then, it decreases. Methane conversion to benzene grows during the first 60–120 min on stream and decreases after that. The selectivity to benzene initially grows. Then, it levels out at 60–85%. The selectivity to C₂ hydrocarbons and their concentration increase during reaction. The naphthalene selectivity reaches a maximum at ~120 min on stream and decreases thereafter.^{25,54,55,61} Hydrogen is one of the main reaction products (9–18 mol H₂/1 mol C₆H₆^{61,62}). The dependence of the hydrogen yield on reaction time is similar to that observed for benzene.

It should be noted that in some papers the selectivity to various products was calculated taking into account only the composition of the gas phase.^{54,55,79} Such an approach overestimates the selectivity to valuable products because carbonaceous deposits

are formed during CH₄ DHA, with 30–40% selectivity in addition to gaseous products.^{61,80}

3. Physicochemical properties of Mo/ZSM-5 catalysts

The conditions used for synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts, their pretreatment and CH₄ DHA reaction are substantially different. So, it is natural to expect that the states of molybdenum and the zeolite matrix can be different as well. Therefore, below we shall discuss the physicochemical properties of Mo/ZSM-5 catalysts prepared by impregnation and solid-phase synthesis at each preparation and pretreatment stage and under reaction conditions.

3.1. State of molybdenum in Mo/ZSM-5 catalysts

Many papers are devoted to investigation of the state of molybdenum in the zeolite matrix. For instance,⁷⁰ it was shown by FTIR spectroscopy that after the zeolite impregnation with ammonium paramolybdate solution and drying in air at ~100 °C, molybdenum remained in the form of ammonium paramolybdate crystallites. Calcination at 400–500 °C led to the formation of molybdenum oxides in Mo/ZSM-5 catalysts.⁷⁰ At higher calcination temperature (700 °C) aluminium molybdate Al₂(MoO₄)₃^{56,70} was formed in addition to MoO₃.⁵⁸ These changes in the phase composition take place only in the catalysts with relatively high molybdenum concentrations: 10–15%. According to the EXAFS data,⁶¹ in impregnated Mo/ZSM-5 with 2–6% Mo, molybdenum exists in the form of finely dispersed oxide structures. Meanwhile, according to the results obtained by EPR⁸¹ and Raman spectroscopy,⁶⁹ molybdenum may be either in the octahedral^{69,81} or square pyramidal oxygen environment.⁸¹

There is no common opinion on molybdenum location in Mo/ZSM-5 catalysts. Apparently, this is related to the fact that molybdenum location depends on many factors: molybdenum concentration,^{54,70} temperature,^{25,70} calcination time and gas phase composition during calcination,^{25,74} *etc.* It was found by NH₃ TPD,⁸¹ ¹H MAS NMR^{74,81} and EPR⁸¹ that molybdenum migrated into the zeolite channels during calcination in air at 500 °C. It was reported²⁵ that diffusion of some molybdenum into the zeolite channels was observed during calcination at ~700 °C and intensified in moist air.

It was shown by FTIR spectroscopy⁵⁴ that molybdenum was present in a finely dispersed state in the zeolite channels in the catalyst with Mo concentration less than 5%. At higher concentrations molybdenum oxides appeared on the external surface of the zeolite. However, in another study it was claimed⁵⁷ that most molybdenum remained in the form of oxide on the external zeolite surface, even in samples with low Mo concentrations (2–4%).

It was suggested to distinguish two types of molybdenum in the zeolite—molybdenum associated with Brønsted acid sites (BAS) and the one not related to them.⁷⁴ According to ¹H MAS NMR data, the amount of molybdenum associated with BAS grew from 80 to 100% when the calcination was increased from 3 to 18 h. The authors assumed that one molybdenum atom interacted with one BAS.

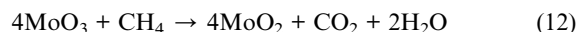
Ultrahigh field NMR spectrometer was used to study the local structure of molybdenum species in Mo-zeolite catalysts. It was shown that 78%, 58%, and 33% Mo in 4% Mo/HZSM-5, 6% Mo/HZSM-5, and 10% Mo/HZSM-5 catalyst, respectively, were in the forms of exchanged molybdenum species, while the rest were present as molybdenum oxide crystallites.⁸²

Adsorption of MoO₃ and MoO₂(OH)₂ molecules on H-ZSM-5 zeolite was simulated using Monte Carlo method.⁸³ The calculations showed that the maximum number of MoO₃ molecules per zeolite cell was 15, whereas the number of MoO₂(OH)₂ molecules that can fit one elementary cell was only 5. MoO₃ molecules fill the whole volume of the zeolite channels. Meanwhile, MoO₂(OH)₂ molecules were predominantly located at the intersections of the zeolite channels. It was shown that MoO₂(OH)₂ could be formed by decomposition of ammonium paramolybdate in air. Its vapor pressure is 4.9 Pa at 700 °C. Meanwhile, MoO₃ is known to sublime at temperatures above 600 °C, and its vapor pressure reaches 56 Pa. However, mostly oligomeric molybdenum oxide molecules (MoO₃)_n, *n* = 2–5 are observed in the gas phase during sublimation. Their size substantially exceeds the diameter of the zeolite channels. The diameter of a MoO₂(OH)₂ molecule is about 5 Å.⁸³ Taking into account the ¹H MAS NMR data on the concentration of Brønsted acid sites before and after molybdenum introduction,⁷¹ the authors concluded that two MoO₂(OH)₂ molecules per zeolite cell were stabilized in 6% Mo/ZSM-5 catalyst.

According to the HRTEM data,⁷² molybdenum oxide was located on the external surface of the impregnated 2% Mo/ZSM-5 catalyst after pretreatment in argon at 720 °C, in the form of clusters 1–5 nm in size. In addition, better dispersed molybdenum oxide clusters with particle sizes smaller than 1 nm were present. They were not observed in the HRTEM images but detected using EDX analysis. When molybdenum concentration was increased to 10%, molybdenum oxide particles with dimensions as high as 100 nm appeared on the external zeolite surface and were observed by HRTEM.

When Mo/ZSM-5 catalyst prepared by impregnation was reduced with methane or hydrogen–methane mixture at 25–710 °C, MoO₃ was first reduced to MoO₂, followed by the formation of a stable molybdenum carbide phase, hcp β-Mo₂C, supported on the zeolite.^{84,85} However, the treatment with a hydrogen–butane mixture resulted in the MoO₃ reduction to a metastable molybdenum carbide phase fcc α-MoC_{1–x}/ZSM-5 with preferential formation of molybdenum oxycarbide (MoO_xH_yC_z) at the intermediate stages.

The investigation of the induction period of CH₄ DHA reaction by TPSR⁸⁶ showed that molybdenum oxide was reduced in two stages:



A molybdenum concentration increase resulted in the growth of the molybdenum oxide reduction temperature, apparently, due to the presence of larger Mo oxide species requiring more rigid conditions for reduction.

It was shown by XPS that Mo₂C and MoO₃ coexisted on the surface of a working catalyst.⁸⁷

Two types of molybdenum atoms located on the external zeolite surface and inside its channels were observed after reaction in Mo/ZSM-5 catalysts prepared by impregnation.^{72,81,88,89} The hyperfine splitting observed by EPR proves that molybdenum strongly interacts with the lattice aluminium.^{81,88,90} Molybdenum carbides were observed in the catalysts after reaction by XPS,^{25,55,79} EXAFS combined with CH₄ TPR (temperature-programmed reaction),^{61,67} XRD⁸⁴ and HRTEM.^{72,89} The formation of molybdenum carbide is an endothermic process ($T_{DTA} = 680$ °C) accompanied by weight loss.⁶¹

Using HRTEM, it was shown that molybdenum carbide (α -Mo₂C) was formed during the reaction on the ZSM-5 surface, and was characterized by the lattice parameters of $d_{002} = 0.235$ nm, $d_{400} = 0.26$ nm and particle size of 2–15 nm.⁷² According to the measured particle size distribution and the energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopic analysis, some Mo₂C could be present in the most dispersed state (<2 nm). It was also demonstrated that during the reaction molybdenum-containing clusters with sizes of ~1 nm were forming in the ZSM-5 channels.⁷²

However, according to the XPS^{25,54,91} and EPR^{54,81,88,90} some molybdenum remained in higher oxidation state (Mo⁵⁺) even after prolonged reaction with methane. It was assumed that this molybdenum was located inside the zeolite channels.^{25,81}

For solid-phase prepared 2–8% Mo/ZSM-5 catalysts before reaction it was shown⁹² that some molybdenum was located on the external zeolite surface as molybdenum oxide particles smaller than 3 nm, whereas the rest was in the zeolite channels in the form of [Mo₅O₁₂]⁶⁺ structures. It was supposed that the fraction of molybdenum located in the zeolite channels grew with molybdenum concentration.

It was shown that during calcination of MoO₃ and H-ZSM-5 (Mo/Al < 0.4) in 20% O₂/He at 700 °C molybdenum migrated into the zeolite channels and was stabilized in the form of Mo₂O₅ dimers in cation-exchange positions of the zeolite substituting two hydrogen atoms of the zeolite BAS.⁹³ This conclusion was based on the measurements of H₂O desorbed during synthesis and the results of D₂ isotope exchange with the remaining OH groups of the zeolite. Predominant molybdenum location in the zeolite channels after the solid-phase synthesis was also supported by the results obtained by FTIR spectroscopy.⁵⁷

On the basis of H/D exchange studies, ²⁷Al MAS NMR and NH₃ TPD methods it was determined^{94–96} that the anchoring mode of the molybdenum was strongly related to the Si/Al ratio of the parent ZSM-5 zeolite: monomeric bidentate species at low Si/Al ratio (15) and dimeric monodentate species at high Si/Al ratio (40).

Under reaction conditions the molybdenum oxide dimers formed initially are converted into 0.6–1 nm MoC_x clusters containing ~10 Mo atoms, which are located in the zeolite channels.^{76,93,97,98} This process is accompanied by partial regeneration of Brønsted acid sites participating in methane aromatization. It was noted⁷⁶ that the formed molybdenum carbide clusters were stable with respect to agglomeration for a long time (10 h at 680 °C).

It was found⁹² that under reaction conditions molybdenum oxide species located on the external zeolite surface were converted to molybdenum carbide, whereas the ones located in the zeolite channels were transformed to MoO_xC_y. The authors of

another paper⁷⁷ paid attention to the presence of a metastable fcc α -Mo₂C phase in addition to the stable hcp β -Mo₂C in the samples prepared by solid-phase synthesis. Meanwhile, only the stable hcp β -Mo₂C phase was observed by XRD in the catalysts prepared by impregnation.

3.2. State of the zeolite matrix in Mo/ZSM-5 catalysts

As it was noted by many researchers,^{54,58,72} molybdenum introduction in the H-ZSM-5 zeolite followed by calcination decreases the surface area and pore volume of the zeolite. This effect strengthens when the molybdenum concentration^{54,58,72,77} or the calcination temperature⁵⁸ is increased. Large molybdenum oxide crystallites formed at high molybdenum concentrations block the zeolite channels.

It was found that the crystallinity of the H-ZSM-5 zeolite decreased when the calcination temperature of Mo/ZSM-5 catalysts was increased from 500 to 700 °C.^{54,58} According to the ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR and XRD data,⁵⁶ the zeolite matrix is subjected to substantial dealumination under these conditions with the formation of aluminium molybdate Al₂(MoO₄)₃ and significant increase of the zeolite Si/Al ratio.

As it was shown by FTIR using adsorbed pyridine as a probe,⁶¹ the number of BAS in H-ZSM-5 zeolite did not change after introducing 3% Mo by impregnation followed by calcination at 500 °C for 2 h. However, the acid properties of the zeolite also depend on the composition of the gas phase, temperature and zeolite calcination time.^{25,54,74} For instance, pretreatment of 2% Mo/ZSM-5 catalyst in the flow of He or dry oxygen at 700 °C decreases the concentrations of all OH groups in the zeolite.²⁵ After 0.5 h the concentration of BAS OH groups decreases by 30%, whereas that of terminal silanol groups, by 70%. The use of air leads to similar changes of the zeolite acid properties even at lower temperature – 500 °C.^{25,71} This is caused by the effect of the zeolite treatment conditions on molybdenum diffusion.

Longer calcination of Mo/ZSM-5 catalysts leads to a decrease of the BAS concentration.⁷⁴ For example, the concentration of such sites measured by ¹H MAS NMR dropped to only 32% of their initial concentration after calcination at 500 °C for 3 h and to 15% of the initial value after calcination for 18 h.

The changes of the zeolite acid properties after introducing molybdenum also depend on the catalyst synthesis method.⁵⁷ For instance, terminal silanol groups were predominantly affected in catalysts prepared by impregnation.^{25,57,71} This effect was more significant when the molybdenum concentration was increased.⁷¹ Thus, the concentrations of BAS and terminal OH groups in 2% Mo/ZSM-5 catalyst after heat treatment were 70% and 47% of the initial ones. Meanwhile, in 10% Mo/ZSM-5 catalyst the BAS concentration decreased to 23% whereas the concentration of remaining silanol groups was only 2% of the initial value. Meanwhile, it was shown⁵⁷ that the zeolite BAS were preferentially destroyed for catalysts prepared by solid-phase synthesis.

In most cases,^{57,71} the observed decrease in the concentration of zeolite OH groups was associated with the H⁺ ion exchange for molybdenum ions. However, the problem of BAS regeneration under reaction conditions remains a subject of discussion. Some researchers⁷⁶ observed the growth of the BAS concentration at the first stage of the reaction during carbidization of molybdenum oxide structures. However, another group reported⁹⁹ that

this process was accompanied by further decrease in the concentration on the zeolite acid sites. In addition, the concentration of Lewis acid sites (LAS) was observed to slightly increase.

Not so many papers are devoted to the investigation of the changes of the physicochemical properties of the zeolite matrix after reaction. It was found that the textural properties of the catalyst worsened, probably due to the formation of carbonaceous residues during reaction. The BAS concentration also decreases during reaction for the same reason according to the FTIR⁶¹ and ammonia TPD⁵⁴ data.

3.3. The nature of carbonaceous deposits

The formation of carbonaceous deposits due reaction of Mo-substituted zeolite catalysts with methane was observed in many studies.^{54,57,67,69,72,81,100} They are formed with 20–40% selectivity.⁶⁷ The concentration of the carbonaceous deposits increases with temperature and reaction time.^{54,100}

The formation rate of the carbonaceous deposits was found⁸¹ to grow linearly with the molybdenum concentration in the zeolite matrix, increasing from 0 to 2% and remain almost constant at molybdenum concentrations 2–10%. It is important that it remained constant during reaction for three hours.

Several types of the carbonaceous residues are distinguished. According to the XPS data,¹⁰¹ it is possible to distinguish three types of carbon. These include carbide carbon in Mo₂C (C_{1s} 282.7 eV), carbon in pre-graphite carbonaceous deposits (sp-type, C_{1s} 283.2 eV) and carbon in carbonaceous deposits with graphite structure (C_{1s} 284.6 eV). The pre-graphite deposits are formed on the external surface of the zeolite, whereas graphite is formed in the zeolite channels. It was noted¹⁰¹ that it is pre-graphite deposits that predominantly grow during reaction.

It was determined^{72,89,100} that during the DHA reaction the carbonaceous deposits were formed as graphite layers with the thickness of ~2 nm on the surface of Mo₂C nanoparticles that were >2 nm in size, and as friable layers with the thickness of up to 3 nm and a disordered structure on the external surface of the zeolite. According to the EDX, XRD, and DTA data, the content of the carbonaceous deposits and the extent of their condensation (the C/H ratio) increase with the time on stream, methane concentration in the feed, temperature and feed flow rate.^{72,100} For all the studied molybdenum contents (1%–10%) and reaction times (0.5–6 h), the carbonaceous deposits formed in the catalysts with Si/Al = 17 were characterized by one maximum of the exothermic burn-out effect in DTA, whereas in the catalysts with Si/Al = 30 and 45, they were characterized by two maxima.

According to ¹³C NMR data, some carbonaceous deposits are associated with Brønsted acid sites, whereas the others are associated with carbide or other molybdenum species with partially reduced molybdenum.⁶⁹ Two types of carbonaceous deposits characterized by low (503 °C,¹⁰² ~470 °C^{74,86}) and high (592 °C,¹⁰² 543 °C,⁷⁴ 557 °C⁸⁶) oxidation temperatures were distinguished by TPO. These data agree with the results obtained by investigation of the carbonaceous deposits by thermogravimetric analysis (TGA).⁸⁵ It was supposed^{74,103} that the deposits with lower oxidation temperature were located on the surface of

molybdenum carbide, whereas the ones with higher oxidation temperature were associated with the zeolite BAS.

The existence of three TPO peaks at (459 °C, 511 °C and 558 °C) in the spectrum of 6% Mo/ZSM-5 catalyst with Si/Al = 25, after working for 1 h in the DHA of 90% CH₄ at 700 °C, allowed the authors to distinguish three types of carbonaceous deposits: (1) associated with Mo sites located on the external zeolite surface; (2) associated with Mo sites in the zeolite channels; and (3) associated with Brønsted acid sites.⁸⁸ The concentration of the carbonaceous deposits localized on BAS substantially decreases after the catalyst treatment in hydrogen. Meanwhile, the concentration of the deposits associated with Mo sites on the external surface increases.

Other researchers using TPO showed that, on the contrary, the carbonaceous deposits were uniform and associated only with the zeolite BAS.⁵⁴ Based on the investigation of the carbonaceous deposits formed during reaction over a physical mixture of Mo₂C/Al₂O₃ and H-ZSM-5, it was found that the carbonaceous deposits were predominantly formed on the Brønsted acid sites of the zeolite.¹⁰⁴ Only one type of the carbonaceous residues was observed by TGA on 6% Mo/ZSM-5 catalyst (Si/Al = 25) after 6 h on stream in DHA of 100% CH₄ at 700 °C.⁷⁹ According to the HRTEM data, these deposits consisted of filamentous carbon.

The concentration and burn-out temperature of the carbonaceous deposits were found to depend on the type of molybdenum carbide phase formed on the zeolite surface.⁸⁵ Using TGA, it was found that the carbonaceous deposits with the lower burn-out temperature preferentially formed over more active and stable α-MoC_{1-x}/ZSM-5 catalyst compared to β-Mo₂C/ZSM-5. However, the total concentration of the carbonaceous deposits was twice higher on the α-MoC_{1-x}/ZSM-5 than on β-Mo₂C/ZSM-5. It was supposed⁸⁴ that this could be caused both by the different types of molybdenum carbides and their different dispersity or location.

According to the H₂ TPR and CO₂ TPR data, the treatment of the carbonized catalyst with CO₂ decreases the concentration of deposits with both the low and high oxidation temperatures, whereas treatment with hydrogen decreases only the concentration of the deposits with the high oxidation temperature.¹⁰² However, it was not possible to remove the carbon deposits completely by carrying out successive H₂ TPR and CO₂ TPR experiments.

It was shown that the formation of carbonaceous deposits considerable decreased (up to two times) when the methane dehydroaromatization reaction over Mo/ZSM-5 catalyst was performed in a recycle condition with collection of benzene.¹⁰⁵

4. Ways of regulating the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA

4.1. Effect of synthesis conditions on the catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts

As noted above, different methods are used for introducing molybdenum during synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts as well as different conditions of the following thermal treatment. It is the difference in the stabilization forms, location and dispersity of molybdenum that accounts for differences in the activity of Mo/ZSM-5 catalysts prepared by different methods.

For example, it was found that the catalysts prepared by impregnation could be less active⁷⁷ or more active^{57,106} in methane DHA than the samples prepared by solid-phase synthesis. Based on the XPS data,⁷⁷ it was supposed that stronger molybdenum interaction with the zeolite matrix could be achieved in Mo/ZSM-5 catalysts prepared by impregnation rather than solid-phase synthesis. Such strong interaction primarily inhibits the formation of molybdenum carbide species necessary for the reaction and results in lower activity of such catalysts.

However, a Mo/ZSM-5 catalyst prepared by Mo₂C deposition on H-ZSM-5 showed low activity in the studied reaction in comparison with the catalysts prepared by impregnation, and its main products were hydrogen and carbon rather than aromatic hydrocarbons. It was supposed⁵⁵ that this was caused by low dispersity of molybdenum carbide. The molybdenum-zeolite catalyst with Mo in zero oxidation state also proved to be inactive in methane aromatization.⁵⁵

When the catalysts are prepared by impregnation, it is possible to regulate the state of molybdenum already during preparation of the impregnation solutions. This is related to the known tendency of molybdenum to form monomeric or polymeric species in solution depending on the concentration and pH. The effects of acidification and basification of ammonium heptamolybdate solution during impregnation of HZSM-5 on the catalytic performance of Mo/HZSM-5 in methane dehydroaromatization were investigated.^{106,107} It was demonstrated¹⁰⁷ that 2 wt.% Mo/HZSM-5 prepared with NH₃-basified solution showed higher activity (7.1% aromatics yield) compared to that over a similar catalyst prepared without pH adjustment of the impregnation solution (4.9% aromatics yield). The authors attributed the improvement in the catalytic activity of this Mo/HZSM-5 catalyst to an increase in the concentration of the sites active in methane activation due to better Mo dispersion.

It was shown^{106,108} that the activity of both 2% Mo/ZSM-5 and 10% Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA slightly increased with an increase of pH in the ammonium heptamolybdate solution used for impregnation from 4 to 11.

The methane conversion and selectivity to aromatic hydrocarbons were found to decrease with an increase of the Mo/ZSM-5 calcination temperature from 500 to 700 °C.^{57,58,70} Meanwhile, the selectivity to C₂ hydrocarbons, on the contrary, increased. This effect tended to become stronger as the molybdenum concentration increased. It was supposed⁵⁸ that the high calcination temperature led to molybdenum aggregation into large particle blocking the zeolite channels. Later the same authors showed by FTIR that calcination at 700 °C resulted in molybdenum stabilization in the form of MoO₄²⁻ reflecting strong interaction between molybdenum and oxygen atoms of the zeolite matrix. However, the thermal treatment at high temperature also destroys the crystalline lattice of the zeolite and leads to the formation of aluminium molybdate Al₂(MoO₄)₃. This process is likely to be the cause of the poorer catalytic properties of the catalysts calcined at high temperature.

An increase of the 6% Mo/ZSM-5 catalyst calcination time at 500 °C from 3 to 18 h improved its catalytic activity.⁷⁴ In addition it improved its stability as well. However, further increase of the calcination time to 30 h did not affect the catalytic properties. ¹H MAS NMR showed that longer calcination time favored more complete molybdenum migration into the zeolite channels and its

interaction with BAS. It was this additional migration that led to the catalytic activity increase.

4.2. Effect of molybdenum concentration on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts

Molybdenum concentration in Mo/ZSM-5 catalysts was varied in wide range from 1 to 20%.^{54,56,58,70,77} It was shown that the catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts prepared by impregnation grew when the molybdenum concentration was increased to 2–3%,^{54,58,87,109} 2–5%,⁷² 4%,⁵⁷ 6%,^{71,77,81} or 10%.¹¹⁰ The activity of Mo/ZSM-5 catalysts prepared by solid-phase synthesis increased until Mo concentration of 16%.⁷⁷ Further increase of the molybdenum concentration decreased the both total methane conversion and the selectivity to benzene. It was supposed^{54,58,77} that this decrease was mostly caused by the formation of large molybdenum particles blocking the zeolite channels. Another explanation of the observed dependence of the catalytic activity on the molybdenum concentration was based on the results of an XPS study of Mo/ZSM-5 catalysts with 1–15% Mo.⁸⁷ It showed that the Mo₂C/MoO₃ ratio in the most active 3% Mo/ZSM-5 catalyst was about 0.4. An increase of the molybdenum concentration in the sample leads to increase of the fraction of molybdenum carbide. As far as it was supposed that methane activation requires the presence of both molybdenum oxide and carbide in the catalyst, this increase results in alteration of the composition from the optimal one.

The specific benzene formation rate was much higher over samples with low molybdenum concentration (0.6–2%) compared to the samples with higher Mo concentrations (5–10%): 10 000–14 000 nmol C₆H₆ g_{Mo}⁻¹ s⁻¹ and 1000–4000 nmol C₆H₆ g_{Mo}⁻¹ s⁻¹, respectively.^{72,106}

It was shown that the difference in the activity of catalysts with molybdenum concentrations of 2–10% increased when the calcination temperature was increased from 500 to 700 °C.⁷⁰ A sharp decrease of the catalytic activity observed when the molybdenum concentration exceeded 2% was apparently caused by molybdenum interaction with the zeolite lattice resulting in the formation of aluminium molybdate.⁵⁶

It was also found that an increase of molybdenum concentration shortened the induction period.⁵⁷ This effect was supposed to be related to an increased fraction of more easily reduced polymolybdate compounds on the external surface of the zeolite.

4.3. Effect of zeolite physicochemical properties on the activity of Mo-zeolite catalysts

Different zeolites were used for synthesis of Mo-zeolite catalysts for methane dehydroaromatization: ZSM-5,^{54–58,67–70,75,76,80,111} ZSM-8,⁷³ ZSM-11,⁷³ MCM-41,⁷³ MCM-22,^{112–114} FSM-16,^{67,115} *etc.* The effect of the zeolite type on the catalytic properties was studied for 3% Mo-zeolite catalysts with Si/Al = 25.⁷³ The catalysts prepared using ZSM-5, ZSM-8 and ZSM-11 zeolites were shown to be the most efficient in the studied reaction. Their activity was 5–10 times higher than that of the catalysts prepared using MCM-41 or SAPO-34. The catalysts prepared on such zeolites as MOR, X and Y were characterized by low methane conversion (< 1%) with the formation of only C₂ hydrocarbons

and CO. It is important that over such zeolites as MOR, USY, FSM-16 the selectivity to carbonaceous deposits was exceptionally high, above 80%.⁶¹ All the authors agree in the opinion^{61,73,116} that the structure of the ZSM-5 zeolite with a system consisting of two types of intersecting straight ($d = 5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$) and zig-zag ($d = 5.1 \times 5.6 \text{ \AA}$) channels without large cavities favors the synthesis of small aromatic molecules but prevents accumulation of polycondensed aromatic substances.

Indeed, the molecular diameter of benzene is $\sim 5 \text{ \AA}$, while that of phenantrene is $\sim 8 \text{ \AA}$.^{117,118} Therefore, narrow pores like those in SAPO-34 zeolite ($d = 4.3 \text{ \AA}$) hamper diffusion of aromatic molecules.¹¹⁶ Meanwhile, heavy aromatic products that are precursors of the carbonaceous deposits can be expected¹²⁰ to form and accumulate over large-pore zeolites, such X or Y ($d = 7.4 \text{ \AA}$) with a system of cavities as large as 12 \AA .¹¹⁹ However, there are several papers^{112–114} showing that the presence of large cavities in the zeolite structure does not necessarily worsen the catalyst performance in CH₄ DHA. For instance, it was shown that large cavities ($7.1 \times 18.2 \text{ \AA}$) with narrow entrance windows ($4.0 \times 5.4 \text{ \AA}$) present in MCM-22 provide for high benzene selectivity and good stability to deactivation of Mo/MCM-22 catalysts.

A comparison of the catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts prepared by impregnation of ZSM-5 in the H-form¹¹⁶ and NH₄-form^{58,70} did not show any significant differences in their performance in CH₄ DHA. However, catalysts prepared by impregnation of Na-ZSM-5 were inactive in methane dehydroaromatization.^{57,58} This is related to the lack of Brønsted acid sites in Mo/Na-ZSM-5 catalysts, which are required for oligomerization of the carbon fragments during reaction.⁵⁷ The authors concluded that both the catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts and the concentration of acid sites increased with the increase of the H⁺/Na⁺ ratio in the parent zeolite.

The Si/Al atomic ratio in the zeolite that can be varied in a wide range (Si/Al = 14,^{69,76,25,56–58,70,71,77,81,30,77,55,55} 17–45,^{72,100} 10–950^{61,67}) can also affect the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA. For instance the highest activity was observed for the sample with Si/Al ≈ 20 ^{61,67} when Si/Al ratio was varied from 10 to 950. Similarly,¹²¹ the formation rate of aromatic hydrocarbons increased when Si/Al was increased from 14 to 28 but decreased after further Si/Al increase to 54. However, in some studies,^{2,114} the activity was observed to increase with the Si/Al decrease from 130 to 15¹¹⁴ and from 45 to 17.⁷²

When the Si/Al ratio was increased from 17 to 45, the maximum methane conversion to benzene was achieved at lower molybdenum concentration 2% Mo for Si/Al = 17 and 1% Mo for Si/Al = 30 or 45.¹²² However, the maximum activity of Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17 exceeded those of the catalysts with higher Si/Al ratios and was observed in a wider range of Mo concentrations (2–5%).

Dealumination of the initial zeolite is one of the known methods for increasing the Si/Al ratio. Such dealumination can be carried out under different conditions: zeolite treatment with hydrochloric acid,¹²³ in steam at 500–550 °C for 6 h,⁸⁰ in dry N₂ at 600 °C for 6 h¹²⁴ or in oxalic acid at 70 °C.¹²⁵ The effect of the zeolite dealumination on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts was controversial. In different studies it was observed to decrease¹²³ or increase^{80,124,125} even when the dealumination degree was about the same (Si/Al growth from 20 to 50¹²³ and from 27.2 to

38.8¹²⁴). Interestingly, the selectivity to carbonaceous deposits was found to decrease from 20 to 8% for Mo/ZSM-5 catalyst prepared using a dealuminated zeolite.⁸⁰

It is well known that variation of the Si/Al ratio is accompanied by changes in the concentration and strength of Brønsted acid sites.¹²⁶ So, in the papers cited above the discussion of the observed results on the effect Si/Al ratio on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts was based on this phenomenon. For example, the observed maximum of the catalytic activity at Si/Al ≈ 20 was found^{61,67} to correspond to the maximum BAS concentration determined from the FTIR spectra of adsorbed pyridine. The increase of the BAS concentration was supposed to favor oligomerization of CH_x to benzene. The same catalysts also featured the lowest selectivity to coke formation of $\sim 35\%$.⁶⁷

An alternative hypothesis on the growth of the activity of Mo/ZSM-5 catalysts with the Si/Al decrease is based on the growth of molybdenum dispersion in the zeolite matrix.¹¹³ BAS were assumed to act as molybdenum stabilization sites. So, their increase with the decrease of the Si/Al ratio favors the formation of small Mo species. An increase of Si/Al in Mo/ZSM-5 catalyst due to dealumination of the parent zeolite was found¹²⁴ to decrease the concentration of Brønsted acid sites and increase that of Lewis acid sites. This led to an increase of both total methane conversion and its conversion to benzene. So, dealumination can be used to obtain an optimal BAS concentration.⁸⁰

One should take into account that besides the Si/Al increase in the studied zeolites, dealumination of some zeolites (Y,¹²⁷ BEA¹²⁸) in the water vapor flow can result in the formation of secondary porosity (mesoporosity) of the zeolite matrix. Such mesoporosity can facilitate diffusion of aromatic molecules.¹²⁹ Indeed, it was shown¹³⁰ that the formation of a mesoporous structure in the H-ZSM-5 zeolite pretreated in NaOH at 80 °C improved the activity and stability of the 6% Mo/ZSM-5 catalyst.

Also it should be noted that the decrease of the Si/Al ratio in the zeolite is accompanied by the growth of the fraction of extraframework (octahedral) aluminium.¹³¹ Strong interaction with the latter is known for several metal ions (Cu, Co).¹³² Obviously, the presence of extraframework aluminium can affect the state of molybdenum in Mo/ZSM-5 catalysts and, therefore, their catalytic activity.

Preliminary hydrothermal treatment of H-ZSM-5 (Si/Al = 28.6) in 0.5 M solution of aluminium nitrate¹³³ or 0.04 M NaOH solution¹³⁴ was shown to improve the activity and stability of the 6% Mo/ZSM-5 catalyst. According to the data obtained by ²⁷Al NMR and NH₃ desorption, the concentration of extraframework aluminium decreases after such treatment. Additionally, the concentration of strong BAS goes down whereas that of BAS with medium strength goes up. Also this treatment slightly increases the zeolite microporosity.^{133,134} On the contrary, the hydrothermal treatment in water was shown to decrease the H-ZSM-5 crystallinity and increase the mesopore volume. Meanwhile, the activity of the Mo/ZSM-5 catalyst prepared using this zeolite was lower.

The zeolite crystallite size was found to have a significant effect on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts.¹³⁵ Methane conversion was 1.5 higher over the catalyst with the zeolite crystal size 100 nm compared to that over a zeolite with 70 nm crystals. The benzene selectivity was also higher over the sample

with large crystals.¹³⁵ According to the ¹H MAS NMR data, the growth of the zeolite crystals led to migration of more molybdenum into the zeolite channels. In the sample with small zeolite crystals, molybdenum was predominantly located on the external zeolite surface. This was caused by an increase of the fraction of the external surface in the sample with small crystals.¹³⁵

4.4. Effect of pretreatment and reaction conditions on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts

The effect of the Mo/ZSM-5 catalyst pretreatment with a mixture of methane with one of the gases H₂, C₂H₄, H₂O or CO₂ on the induction period time and the initial catalytic activity was studied for CH₄ DHA reaction.¹³⁶ The presence of ethylene in the mixture with methane (C₂H₄/CH₄ = 0.005) was shown to shorten the induction period but have no effect on the benzene formation rate. An increase of the ethylene concentration (C₂H₄/CH₄ = 0.1) shortened the induction period even further but decreased the activity of the catalyst. The catalyst pretreatment with H₂/CH₄ = 0.1 mixture had practically no effect on the induction period. Meanwhile, the presence of H₂O or CO₂ made the induction period much longer. So, to shorten the induction period, it was suggested to treat Mo/ZSM-5 catalysts with C₂H₄ or H₂,⁶⁹ or 1 : 4 CH₄/H₂ mixture.^{25,55,86}

The catalyst pretreatment in oxygen was also shown to shorten the induction period.⁸⁷ *In situ* FTIR studies showed that such treatment led to the formation of O₂²⁻ (888 cm⁻¹) and O–Al (670 cm⁻¹) species on the catalyst surface that may take part in the reaction during the starting period of time.

Besides the induction period,^{84,88} the composition of the gas mixture used for pretreatment of the Mo/ZSM-5 sample also affected the phase composition and activity of the catalysts.^{84,88,137} For instance, it was shown that treatment in oxygen increased the methane conversion compared to the treatment in helium.¹³⁷

After pretreatment with a hydrogen/butane mixture, the activity of Mo/ZSM-5 catalysts and its resistance to coking were better than after pretreatment with a hydrogen/methane mixture.⁸⁴ Molybdenum carbide α-MoC_{1-x} with face-centered cubic (fcc) structure was found in the catalyst in the former case. Meanwhile, β-Mo₂C phase with hexagonal close-packed (hcp) structure was observed in the latter case. The authors supposed⁸⁴ that the type of molybdenum carbide phase accounted for the differences in the activity of the catalysts. Similar conclusions were made by Liu *et al.*⁸⁸ They found that hydrogen pretreatment at 350 °C of 6% Mo/ZSM-5 catalyst prepared by impregnation led to higher activity and better stability of the catalyst. They supposed that calcination in hydrogen led to the formation of MoC_xO_y phase with fcc rather than hcp. The former is more resistant to further reduction to the MoC_x phase that is less active in CH₄ DHA.

The feed composition also affects the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA reaction. The effect of ethane was studied most. This is related to fact that C₂–C₄ hydrocarbons are present in the main sources of methane—natural gas and oil-associated gas. Ethane is the major component among them. For example, the average natural gas contains ~4.7% ethane, ~1.7% propane and ~0.8% butane.¹⁵

Mo/ZSM-5 catalysts are known to have high activity in ethane conversion to aromatic hydrocarbons.^{138,139,140} For instance, benzene yield of 30% was observed using a mixture containing 1.1% C₂H₆/N₂.¹³⁸ If the feed consisted of only ethane the yield of aromatic hydrocarbons reached 65%.¹⁴⁰ The main by-product was methane formed with the selectivity as high as 40%. The methane formation was supposed to result from demethylation of aromatic hydrocarbons, *e.g.* xylene.

The activity of 6% Mo/ZSM-5 catalyst was shown to grow linearly when the ethane concentration in the feed containing also CH₄ and Ar was increased from 2.2 to 16.8 vol.%.¹⁴¹ The benzene formation rate when the feed consisted of two hydrocarbons (CH₄ + C₂H₆ + Ar) was observed to be about two times higher than a sum of the reaction rates observed for one-component feeds (CH₄ + Ar; C₂H₆ + Ar). However, it was noted that the increased activity was accompanied by faster catalyst deactivation.

It was found that addition of just 1% ethane to the feed increased the benzene yield by 7 to 10%.¹³⁸ When 2.8% ethane was added to the feed containing N₂/CH₄/CO₂ = 25/25/1, the increased formation rate of aromatic hydrocarbons was accompanied by negative methane conversion due to its formation in the reaction in agreement with the results of thermodynamic calculations.¹⁴² The ethane conversion that was 100% in the first minutes went down to 50% after 25 h on stream. The TPO study of Mo/ZSM-5 catalysts after reaction showed that the amount of carbonaceous deposits was about two times greater in the presence of ethane than without it.¹⁴²

The total methane conversion and selectivity to aromatic were found to decrease when the feed flow rate was increased.^{3,143}

Both the methane conversion and selectivity to benzene were found to increase when the reaction temperature was increased from 600 to 840 °C.⁵⁸ However, this was typical only for the first ~100 min on stream. Generally, higher reaction temperature leads to faster deactivation of Mo/ZSM-5 catalysts.^{70,106,144}

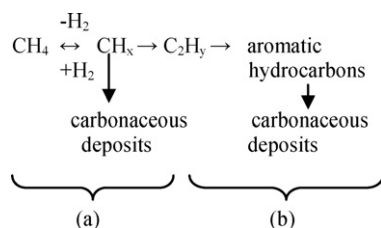
5. Mechanism of methane dehydroaromatization in the presence Mo/ZSM-5 catalysts

5.1. The nature of active sites

A bifunctional mechanism of methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 catalysts with participation of Mo sites and Brønsted acid sites is most widely accepted in recent papers.^{25,55,57,61,67,76} In this mechanism methane is activated on Mo sites with hydrogen release to the gas phase and formation of surface CH_x species (Scheme 2a). Then the products of their dimerization C₂H_y are subjected to oligomerization on the zeolite BAS to form benzene and naphthalene (Scheme 2b).

Using the infrared spectroscopy, XPS, and chemical reactivity measurements it was demonstrated that thermally stable alkylidenes could be formed on the surface of α-Mo₂C at or above 900 K. It was proposed that carbenes on the molybdenum carbide component of the bifunctional Mo/ZSM-5 catalyst participated in the aromatization reaction.¹⁴⁵

Usually^{3,25,55} ethylene is considered to be a reaction intermediate. For example, based on the data obtained by H₂ TPR of Mo/ZSM-5 catalyst subjected to temperature-programmed reaction with CH₄, both CH₄ activation to surface [CH₃]



Scheme 2 Mechanism of methane dehydroaromatization⁶²

species and dehydrogenation of the latter to $[\text{CH}_2]$ followed by condensation to C_2H_4 were supposed to take place on Mo sites.¹⁰³ The C_2H_4 formation was also observed during investigation of the CH_3Cl and CH_2I_2 adsorption on the Mo_2C surface.^{146,147} Note that $[\text{CH}_3]$ decomposition reaction predominates over Pt catalysts.

Alternatively, acetylene rather than ethylene was supposed to be the primary product formed from methane.^{113,148} Then, it can undergo either hydrogenation to C_2H_4 or oligomerization over the zeolite acid sites to form aromatic compounds. The main argument in favor of this mechanism is based on the dependence of the partial pressures of acetylene, ethylene and benzene on the feed contact time with the catalyst sample. The acetylene pressure decreased when the contact time was made longer. Meanwhile, the ethylene and benzene pressures, on the contrary, increased. However, the acetylene pressure was only 0.01–0.04 Torr that was almost two orders lower than those of ethylene (0.2–1 Torr) and benzene (1–5 Torr).¹⁴⁸

Heterolytic splitting of the C–H bond in CH_4 was one of the first suggested mechanisms for this reaction.⁵⁸ The authors believed that the C–H bond was split on the zeolite acid sites followed by the formation of $\text{MoO}_3=\text{CH}_2$ intermediates, which were then dimerized to form ethylene.

Methane activation through the formation of free $\text{CH}_3\cdot$ radicals was also one of the early hypotheses.⁵⁴ MoO_x groups located close to BAS were considered to be the active sites.

It was reported^{25,55,114} that Mo_2C structures were the methane activation sites, and their partial oxidation decreased the activity of the Mo/ZSM-5 catalysts.¹¹⁴ Alternatively, the active sites were supposed^{88,92,149} to have oxycarbide structure MoC_xO_y .

It was established that the $[\text{Mo}_5\text{O}_x\text{C}_y]^{n+}$ units inside the channels of ZSM-5, which interacted with the framework of ZSM-5 and could hardly aggregate and sublime during the reaction, maintained the catalytic activity of the catalysts.¹⁴⁹ The synergetic effect of the catalytic activity of $[\text{Mo}_5\text{O}_x\text{C}_y]^{n+}$ units and the shape selectivity of ZSM-5 was beneficial for the selectivity to benzene.

A good correlation between the amount of the exchanged molybdenum carbide species and the formation rate of aromatics compound was obtained.⁸² It was concluded that the molybdenum species originating from the exchanged Mo species were the active centers for the methane dehydroaromatization reaction.

It was supposed^{61,74,76,92,97,149,150} that molybdenum location in the zeolite channels was the main reason for the long-term activity of the catalysts. However, there is an alternative opinion^{84,115} that the activity of Mo/ZSM-5 catalysts is related to molybdenum carbide located on the external surface of the

zeolite. The activity of the catalysts was found to correlate with the type of the molybdenum carbide phase.

The carbonaceous deposits may also participate in the formation of the catalyst active sites.^{25,69,115} It is possible that the Mo-associated carbonaceous deposits decrease the Mo_2C activity in side reaction of methane decomposition to hydrogen and carbon.

5.2. Deactivation of Mo/ZSM-5 catalysts and methods of their regeneration

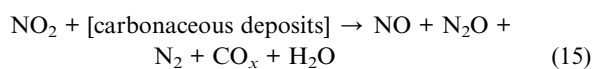
The deactivation of Mo/ZSM-5 catalysts due to their substantial carbonization is a generally accepted interpretation.^{54,67,101,103,151} As noted above, the concentration of the carbonaceous deposits grows with time on stream^{72,101,103} and reaction temperature.⁵⁴ The amount of the carbonaceous deposits located on the external surface of the zeolite was shown to grow during reaction.¹⁰² The time required for the catalyst to lose almost all its activity can be different and equal, e.g. 4 h⁵⁴ or 16 h.²⁵

The results obtained by TPO of Mo/ZSM-5 catalyst after reaction suggested¹⁰³ that the main reason for the catalyst deactivation was related to the formation of the carbonaceous deposits associated with the zeolite BAS and their blocking of the zeolite channels.

Note that the catalyst deactivation is not always directly related to the formation rate of the carbonaceous deposits. For example, the morphology of the formed carbonaceous deposits was found to be an important parameter affecting the activity of H-ZSM-5 catalysts for methanol conversion.¹⁵² The H-ZSM-5 channels remain accessible to reagents until the deposits have amorphous structure. So, no catalyst deactivation is observed in this case. However, when three-dimensional networks with aromatic structure parallel to the zeolite surface area are formed, the zeolite channels are blocked, and the catalyst loses its activity.¹⁵²

It was reported¹¹⁵ that deactivation of Mo/FSM-16 sample in CH_4 DHA could result from the change of molybdenum carbide phase in the catalyst. It was found that the interaction of $\eta\text{-Mo}_3\text{C}_2$ carbide with the carbonaceous deposits resulted in the formation of less active molybdenum carbide phases $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

The catalytic activity of carbonized Mo/ZSM-5 samples can be regenerated by the oxidative treatment. Several methods were suggested for regeneration of deactivated Mo/ZSM-5 catalysts.^{93,105,153,154} For example, the Mo/ZSM-5 catalyst was regenerated by treatment in a NO/air mixture (1/50 vol/vol) at 450 °C.¹⁵³ A small addition of nitric oxide decreased the temperature required for complete removal of the carbonaceous deposits by 100 °C compared to regeneration in pure air. The following mechanism for regeneration of the carbonized catalyst based on the results of the TPO experiments was suggested:



The low temperature used for the oxidative treatment made it possible to avoid sublimation and migration of MoO_x . This

preserved the initial molybdenum distribution in the zeolite matrix and provided for more stable functioning of the catalyst in the mode alternating reaction with regeneration.¹⁵³

Oxidative regeneration of 2% Mo/ZSM-5 catalysts after ~6 and ~20 h on stream was carried out at 520 and 600 °C, respectively.¹⁰⁰ It was shown that after 6 h on stream the catalytic activity remained practically constant after 5 reaction-oxidative regeneration cycles. Meanwhile, an increase of the reaction time to ~20 h led to faster catalyst deactivation in the third cycle: methane conversion to benzene decreased from 9% to 2% for ~15 h, whereas after the first reaction cycle such decrease occurred only after ~20 h on stream.

If the process is carried out in a periodic mode (alternating feed of CH₄ and H₂), the yield of aromatic compounds can be increased and the catalyst carburization can be lowered.^{155,156} However, the stable functioning of the catalyst in such mode required the cycles to be as short as 5–10 min.¹⁵⁵

The treatment of carbonized catalysts with a 20% H₂/He mixture at 680 °C regained the initial catalyst activity and selectivity to benzene and eliminated the induction period.^{93,154} However, this method proved to be not effective when the catalyst deactivation was very significant. After the treatment of the Mo/ZSM-5 catalyst under TPO conditions (130–680 °C, 5 °C min⁻¹ heating rate) the induction period appeared again whereas the reaction rate in the steady state was equal to that observed over the fresh catalyst.⁹³

CO₂ TPR followed by H₂ TPR was shown to be the most acceptable method for regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts because it removed all types of the carbonaceous deposits.¹⁰³ About 90% of the carbonaceous deposits related to BAS and 60% of those related to Mo sites were removed when the catalyst was regenerated only by H₂ TPR.¹⁰³

6. Ways of improving the methane dehydroaromatization process

In several papers^{54,62,68,75,137,143,157} it was shown that the presence of a second metal in the zeolite matrix in addition to molybdenum could have a significant effect and the activity, selectivity and coking resistance of Mo/ZSM-5 catalysts.

For instance, the copper introduction to H-ZSM-5 zeolite by ion exchange followed by solid-phase synthesis of Mo/Cu/ZSM-5 (Cu/ZSM-5 + MoO₃) system gave a more active and stable catalyst.⁷⁵ The catalyst after reaction was studied by XPS and EPR. It was found that the presence of copper increased the concentration of Mo⁵⁺ ions in the catalyst. In addition, it was found by XRD and ²⁷Al NMR that the copper introduction decreased the zeolite dealumination rate and its carbonization, thus, increasing the catalyst life time. The character of the carbonaceous deposits also changed: their oxidation temperature decreased, and there were more carbon radicals in the sample.

The addition of Co,^{67,158} W, Zr¹³⁷ or Ru^{143,159} to Mo/ZSM-5 catalysts was shown to increase their activity and selectivity. The improvement of the characteristics of Mo/ZSM-5 catalysts modified with Ru was related to the decreased concentration of strong BAS and increased concentration of the weak and medium-strength ones as well as easier reduction of the initially formed molybdenum oxide.¹⁴³ The use of platinum as the modifying additive increased the stability of Mo/ZSM-5 catalyst

due to the lower concentration of carbonaceous deposits formed during reaction over Pt-doped catalyst.¹⁵⁷ The addition of Zn or La was also found to decrease the carbonization rate of Mo-zeolite catalysts.⁶⁸

The activity and stability of the catalyst also improved after the introduction of Fe (Fe/Mo = 0.25 mol mol⁻¹).¹⁵⁸ However, in this case the elemental analysis showed that the concentration of the carbonaceous deposits increased as well. Taking into the fact that the experiment in this case lasted only for 6 h, one can expect that the observed improvement of the catalyst will not be long-term. No positive effect of Co on the activity of Mo/ZSM-5 catalyst was observed in that study.

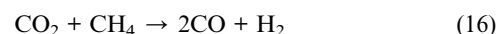
Lithium,⁵⁴ phosphorus⁵⁴ or vanadium¹³⁷ present in the Mo/ZSM-5 catalysts were found to decrease their catalytic activity due to the decrease of the concentration of Brønsted acid sites participating in the methane aromatization.

Dealumination of the parent zeolite is an alternative way to reduce the formation of the carbonaceous residues during reaction.^{80,114,124} According to the TPO data, the zeolite dealumination decreases the concentration of the carbonaceous deposits with high oxidation temperature related to Brønsted acid sites.^{80,124} The selectivity to the carbonaceous deposits was observed to decrease from 37.9% to 18.2% over dealuminated Mo/ZSM-5 catalyst at the same methane conversion (9.5%) whereas the yield of aromatic hydrocarbons increased by 32%.⁸⁰

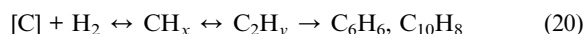
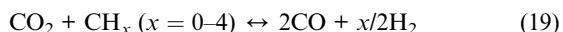
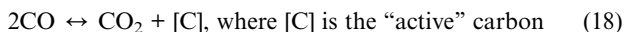
The effect of silanation of the parent H-ZSM-5 zeolite on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH₄ DHA was also studied.^{98,160} To preserve the acidic OH groups located in the zeolite channels, 3-aminopropyl-triethoxysilane was used as the source of silicon. Due to steric limitations it reacted only with the surface OH groups of the zeolite. The silanation was found to remove 24% of the zeolite OH groups. The optimum concentration of the additive was found to be 0.5% (calculated as SiO₂).¹⁶⁰ In Mo/SiO₂/ZSM-5 catalyst, molybdenum reacted predominantly with the acidic groups inside the zeolite channels. In this case the CH₄ DHA took place only inside the channels. As a result, the benzene selectivity of silanated Mo/ZSM-5 catalyst increased, whereas the selectivity to C₁₂₊ products decreased. Similar results were obtained by modifying the external surface of the initial zeolite with an organometallic tin compound (Sn(Bu)₄).¹⁶¹

Adding small amounts of CO,^{62,67,138} CO₂,^{62,67,162} O₂¹⁶³ or H₂O¹⁶⁴ to the feed, *i.e.* to methane, is another approach to improve the stability of Mo/ZSM-5 catalysts. Interestingly, the positive effect was observed only in a narrow concentration range of the added reagent.

When 1.6–12% CO was added to the feed, the methane conversion after 30 h on stream was 8–9% with benzene formation rate ~500 nmol g_{cat}⁻¹ s⁻¹.⁶² Both values were approximately twice higher than in the absence of CO. If CO₂ is added to methane, its concentration should not exceed 1.6%. The increase of the CO₂ concentration to 12% led to the loss of the 3% Mo/ZSM-5 catalyst activity.^{62,138} When CO₂ is added to methane, it is first converted to CO:¹⁶⁵

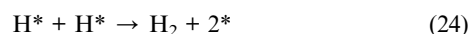
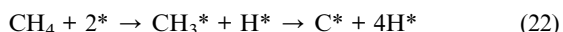


Hence, the effect of CO₂ is similar to that of CO. The following mechanism for stabilization of the catalyst performance in the presence of CO was suggested on the basis of the experimental data obtained using ¹³CO:⁶²



About 80% of carbon atoms in the formed benzene were ¹³C atoms. The amount of the carbonaceous deposits with high oxidation temperature ($T > 500$ °C) was found to decrease in the presence of CO.

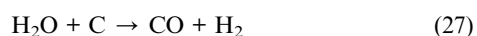
There is also an alternative mechanism explaining the effect of CO₂ addition:¹⁶²



Here (*) is a vacancy, and O*, H*, CH_x* are chemisorbed surface particles. Thus, in the presence of high CO₂ concentrations, the concentration of [CH_x*] and, consequently, the formation rate of hydrocarbons decrease.

The oxygen presence in the feed was also reported to have a positive effect.¹⁶³ The critical oxygen concentration in the feed, which should not be exceeded to avoid deep oxidation of methane, grows with reaction temperature. For instance, at 700 °C the O₂/CH₄ molar ratio should not exceed 6.5×10^{-3} whereas at 800 °C this critical value is equal to 2.4×10^{-2} . If no oxygen is present in the feed, after contact with methane molybdenum oxide is first converted to oxycarbide (MoO_xC_y), then, to less active carbide (Mo₂C). This effect contributes to the decrease of the Mo/ZSM-5 activity during reaction.¹⁶³ The presence of oxygen in the feed in small amounts was supposed¹⁶³ to decrease the concentration of the carbonaceous deposits and prevent reduction of molybdenum oxycarbide (MoO_xC_y) for an extended period time.

The addition of small amounts of water (1.7–2.2%) was shown¹⁶⁴ to improve the activity and stability of 6% Mo/ZSM-5 catalyst. The positive effect of water is related to the following reactions:



Here C stands for carbon in the carbonaceous residues.

In addition, the concentration of the carbonaceous residues and their oxidation temperature also decrease. However, when the water concentration exceeds the optimal value, the catalytic activity quickly goes down. The results of the ²⁷Al NMR studies suggest that this is related to the zeolite dealumination.¹⁶⁴

Another general approach to improving the efficiency of CH₄ DHA process is based on the improvement of process technology and engineering.^{138,145,166–173} An interesting example of such scheme is the combination of two reactions—oxidative dimerization of methane (ODM) and DHA of CH₄ and C₂ hydrocarbons formed in the ODM reaction—in one reactor or two successive reactors.^{138,166,167} However, the results of these experiments proved to be contradictory. In some studies,^{166,167} the combination of these two processes was shown to be very effective. After 20 h on stream the yield of aromatic hydrocarbons was 8.8% with a methane conversion of 13%. For comparison, these values were equal to 0.1% and 1%, respectively, if CH₄ DHA was carried out in a single reactor. The improvement of the catalyst stability was supposed to be caused by the reaction of CO₂ produced in ODM with the carbonaceous deposits formed on Mo/ZSM-5. However, in another study¹³⁸ the combination of these two processes was shown to result in a considerable decrease of the amount of aromatic products formed in the reaction. This effect was ascribed to the deactivating effect of CO₂ and H₂O formed in the ODM process on the performance of the Mo/ZSM-5 catalyst. Most likely, the opposite results obtained in these studies are related to some important differences in the reaction conditions.^{138,166}

The calculations carried out using a kinetic model describing the methane DHA with participation of a catalyst suggested that elimination of hydrogen formed in this reaction would make it possible to lift the thermodynamic limitations for methane conversion to aromatic hydrocarbons.¹⁶⁸ This goal can be achieved by selecting a proper membrane that should provide for the hydrogen penetration rate comparable with the rate of its formation in the catalytic reaction. Until now, only few papers devoted to the use of membranes in CH₄ DHA process have been published. CH₄ DHA was carried out in a reactor with a Pd- or Pd-Ag membrane.^{169–171} However, in this case the about two times faster methane conversion to benzene was accompanied by faster catalyst deactivation due to the formation of carbonaceous deposits with high C/H ratio. The application of an oxide membrane with SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} proved to be inefficient due to slow hydrogen elimination from the reactor volume.¹⁷²

Multiple recycling of CH₄ with collection of the aromatic product was performed to increase the overall methane conversion.¹⁰⁵ It was shown that if the reaction was carried out under flow recycling conditions the benzene formation rate (mgC₆H₆ g_{cat.}⁻¹ h⁻¹) was significantly improved (up to four times). The benzene yield increased when the circulating factor was increased.¹⁰⁵

Conclusions

The following conclusions can be made on the basis of the discussed experimental data. Methane dehydroaromatization reaction takes place at atmospheric pressure and high temperatures ($T > 700$ °C) typical for methane processing reactions. The fact that aromatic products can be formed from methane with high selectivity makes it possible to consider CH₄ DHA to be an alternative method for rational utilization of the natural gas and oil-associated gas. Today CH₄ DHA can be carried out over Mo/ZSM-5 catalysts with benzene selectivity as high as 80% and total methane conversion up to 14%.

The synthesis conditions and composition of Mo/ZSM-5 catalysts have a significant effect on the state and location of molybdenum in the zeolite, which affect the catalytic activity in CH₄ DHA. The tendency to sublimation of molybdenum oxides that have relatively high vapor pressures makes possible molybdenum redistribution in the zeolite matrix through the gas phase during the thermal treatment. This results in the molybdenum stabilization both on the external zeolite surface and inside its channels. During the CH₄ DHA reaction the oxide forms of molybdenum are converted to carbides.

The physicochemical properties of the parent zeolite (structure, Si/Al atomic ratio, *etc.*) also have a substantial effect on the activity of Mo-zeolite catalysts. The zeolite pore structure with the diameters of entrance windows close to the diameter of benzene molecules provide for high methane conversion and benzene selectivity. On the one hand, the catalytic activity was found to grow with the number of Brønsted acid sites. On the other hand, dealumination of the zeolite matrix aimed at decreasing the BAS concentration improves some process conditions. Apparently, such differences are related to the participation of BAS both in oligomerization of C₂ intermediates to benzene and in the formation of the carbonaceous deposits. Also, BAS participate in molybdenum stabilization in the zeolite matrix.

Molybdenum introduction in the zeolite substantially alters its textural and acidic properties. The changes in the physicochemical properties of the zeolite depend on the concentration and location of molybdenum in the zeolite, which are determined with the synthesis conditions of Mo/ZSM-5 catalysts. Subsequent changes of the zeolite physicochemical properties during the CH₄ DHA reaction are mostly related to the formation of the carbonaceous deposits.

Carbonization of Mo/ZSM-5 catalysts is a side process in the CH₄ DHA reaction, gradually leading to the catalyst's deactivation. The available data on the type of the carbonaceous deposits indicate that their formation rate and selectivity can be regulated by varying the conditions used for the reaction and for synthesis of Mo/ZSM-5 catalysts. The treatment of carbonized Mo/ZSM-5 with a gas mixture containing oxygen or hydrogen allows for full or partial regeneration of the catalyst activity. However, the data on the activity of Mo/ZSM-5 catalysts, the states of molybdenum and zeolite after multiple regeneration cycles are very limited.

Although the concept of bifunctional action of Mo/ZSM-5 catalysts is generally accepted, there is no information about the detailed reaction mechanism. The questions about the nature and distribution of Mo sites in the zeolite matrix are still in the focus of discussion. The role of carbide or oxycarbide Mo clusters located in the zeolite channels in activating methane was emphasized in many published papers.

Based on the information available in the literature, three main approaches for possible improvement of the methane dehydroaromatization process can be distinguished:

—Optimization of the Mo/ZSM-5 catalyst composition by adding various dopes;

—Variation of the feed composition by adding low-molecular oxygenated reagents to methane;

—Improvement of the process technology and engineering.

The problems that should be addressed later include development of a synthesis method for preparation of Mo/ZSM-5

catalysts with certain compositions and distributions of Mo clusters in the zeolite matrix. The detailed mechanism of methane activation has to be studied. For practical implementation of the process it is important to study the activity and selectivity of Mo/ZSM-5 catalysts using a feed composition close that of the natural/oil-associated gas. Of special interest are the problems of increasing the catalyst life time and optimizing the conditions of its regeneration. One can expect that proper technological implementation will make the synthesis of benzene and hydrogen by CH₄ DHA economically profitable.

References

- 1 T. V. Choudhary, E. Aksoylu and D. W. Goodman, *Catal. Rev.*, 2003, **45**, 151–203.
- 2 E. F. Sousa-Aguiar, L. G. Appel and C. Mota, *Catal. Today*, 2005, **101**, 3–7.
- 3 Y. Xu, X. Bao and L. Lin, *J. Catal.*, 2003, **216**, 386–395.
- 4 O. V. Krylov, *Kinet. Catal.*, 1999, **40**, 138–143.
- 5 A. Ya. Rozovskii, *Kinet. Catal.*, 1999, **40**, 322–333.
- 6 J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 2000, **63**, 165–174.
- 7 T. V. Vasina, A. V. Preobrazhenskii, S. A. Isaev, O. V. Chetina, O. V. Masloboishchikova and O. V. Bragin, *Kinet. Catal.*, 1994, **35**, 106–109.
- 8 G. R. Meima, B. R. Maughon, A. E. Schweizer and M. E. Jones, *Book of abstracts, Seventh European Congress of Catalysis*, Sofia, Bulgaria, 2005, pp. 157–158.
- 9 J. R. H. Ross, *Catal. Today*, 2005, **100**, 151–158.
- 10 J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested and J. K. Nørskov, *Adv. Catal.*, 2002, **47**, 65–139.
- 11 K. Otsuka and Y. Wang, *Appl. Catal., A*, 2001, **222**, 145–161.
- 12 M. C. Bahome, L. L. Jewell, D. Hildebrandt, D. Glasser and N. J. Coville, *Appl. Catal., A*, 2004, **287**, 60–67.
- 13 Q. Zhang, X. Li, K. Asami, S. Asaoka and K. Fujimoto, *Fuel Process. Technol.*, 2004, **85**, 1139–1150.
- 14 G. V. Echevsky, E. G. Kodenev, O. V. Kikhtyanin and V. N. Parmon, *Appl. Catal., A*, 2004, **258**, 159–171.
- 15 V. S. Arutyunov and O. V. Krylov, *Oxidative Conversion of Methane*, Nauka, Moscow, 1998.
- 16 J. S. Lee and S. T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988, **30**, 249–280.
- 17 J. Wang, L. Chou, B. Zhang, H. Song, J. Zhao, J. Yang and S. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **245**, 272–277.
- 18 H. Wang, Y. Cong and W. Yang, *Catal. Today*, 2003, **82**, 157–166.
- 19 K. Tabata, Y. Teng, T. Takemoto, E. Suzuki, M. A. Banares, M. A. Pena and J. L. G. Fierro, *Catal. Rev.*, 2002, **44**, 1–58.
- 20 J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 1990, **6**, 235–259.
- 21 M. J. Brown and N. D. Parkyns, *Catal. Today*, 1991, **8**, 305–335.
- 22 J. R. Anderson, *Appl. Catal.*, 1989, **47**, 177–196.
- 23 O. V. Krylov, *Catal. Today*, 1993, **18**, 209–302.
- 24 L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang and Y. Xu, *Catal. Lett.*, 1993, **21**, 35–41.
- 25 D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *J. Catal.*, 1997, **169**, 347–358.
- 26 J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, 1973, **31**, 173–199.
- 27 N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, *Appl. Catal., A*, 2005, **290**, 200–211.
- 28 S. C. Tsang, J. B. Clarige and M. L. H. Green, *Catal. Today*, 1995, **23**, 3–15.
- 29 F. Pompeo, N. N. Nichio, M. M. V. N. Souza, D. V. Cesar, O. A. Ferretti and M. Schmal, *Appl. Catal., A*, 2007, **316**, 175–183.
- 30 M. Yang and H. Papp, *Catal. Today*, 2006, **115**, 199–204.
- 31 F. B. Noronha, E. C. Fendley, R. R. Soares, W. E. Alvarez and D. E. Resasco, *Chem. Eng. J.*, 2001, **82**, 21–31.
- 32 N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs and M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 2006, **113**, 187–193.
- 33 A. Olafsen, C. Daniel, Y. Schuurman, L. B. Råberg, U. Olsbye and C. Mirodatos, *Catal. Today*, 2006, **115**, 179–185.
- 34 K. C. Mondal, V. R. Choudhary and U. A. Joshi, *Appl. Catal., A*, 2007, **316**, 47–52.
- 35 D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C. Kharas and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1991, **132**, 117–127.

- 36 L. Majocchi, G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, L. Basini and A. Guarinoni, *Catal. Lett.*, 2000, **65**, 49–56.
- 37 T. Utaka, S. A. Al-Drees, J. Ueda, Y. Iwasa, T. Takeguchi, R. Kikuchi and K. Eguchi, *Appl. Catal., A*, 2003, **247**, 125–131.
- 38 E. V. Slivinskii, G. A. Kliger, A. E. Kuz'min, A. V. Abramova, A. N. Shuikin, V. I. Kurkin, E. I. Bogolepova and L. A. Vytnova, *Kinet. Catal.*, 1999, **40**, 338–344.
- 39 B. Michalkiewicz, *Appl. Catal., A*, 2004, **277**, 147–153.
- 40 J. W. M. H. Geerts, J. H. B. J. Hoebink and K. Wiele, *Catal. Today*, 1990, **6**, 613–620.
- 41 Q. Zhang, D. He, J. Li, B. Xu, Y. Liang and Q. Zhu, *Appl. Catal., A*, 2002, **224**, 201–207.
- 42 L. D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J. L. Dubois and J. M. M. Millet, *J. Catal.*, 2006, **237**, 38–48.
- 43 M. R. Smith and U. S. Ozkan, *J. Catal.*, 1993, **142**, 226–236.
- 44 F. Arena, G. Gatti, G. Martra, S. Coluccia, L. Stievano, L. Spadaro, P. Famulari and A. Parmaliana, *J. Catal.*, 2005, **231**, 265–380.
- 45 Y. Zeng, F. T. Akin and Y. S. Lin, *Appl. Catal., A*, 2001, **213**, 33–45.
- 46 S. Kus, M. Otremba and M. Taniewski, *Fuel*, 2003, **82**, 1331–1338.
- 47 H. Wang, Y. Cong and W. Yang, *Catal. Today*, 2005, **104**, 160–167.
- 48 J. A. S. P. Carreiro and M. Baerns, *J. Catal.*, 1989, **117**, 258–265.
- 49 J. Da, X. Ding and S. Shen, *Appl. Catal., A*, 1994, **116**, 81–94.
- 50 A. Lucas, J. L. Valverde, L. Rodriguez, P. Sanchez and M. T. Garcia, *Appl. Catal., A*, 2000, **203**, 81–90.
- 51 H. Kim, H. M. Suh and H. Paik, *Appl. Catal., A*, 1992, **87**, 115–127.
- 52 K. Otsuka, M. Hatano and T. Amaya, *J. Catal.*, 1992, **137**, 487–496.
- 53 S. Han, D. J. Martenak, R. E. Palermo, J. A. Pearson and D. E. Walsh, *J. Catal.*, 1992, **136**, 578–583.
- 54 L. Chen, L. Lin, Z. S. Xu, X. S. Li and T. Zhang, *J. Catal.*, 1995, **157**, 190–200.
- 55 F. Solymosi, A. Cserenyi, A. Szoke, T. Bansagi and A. Oszko, *J. Catal.*, 1997, **165**, 150–161.
- 56 W. Liu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, J. Qui and N. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, **120**, 257–265.
- 57 B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1998, **175**, 338–346.
- 58 Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang and M. Xie, *Catal. Lett.*, 1995, **30**, 135–149.
- 59 O. V. Bragin, T. V. Vasina, A. V. Preobrazhenskii and Kh. M. Minachev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1989, **3**, 750–751, (Russian).
- 60 M. S. Scurrell, *Appl. Catal.*, 1987, **32**, 1–22.
- 61 S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 1999, **181**, 175–188.
- 62 R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 1999, **182**, 92–103.
- 63 G. Bonura, O. D. Blasi, L. Spadaro, F. Arena and F. Frusteri, *Catal. Today*, 2006, **116**, 298–303.
- 64 L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov and V. A. Likhobolov, *Appl. Catal., A*, 2002, **228**, 53–63.
- 65 M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, A. L. Chuvilin and G. G. Kuvshinov, *J. Catal.*, 2001, **201**, 183–197.
- 66 T. V. Reshetenko, L. B. Avdeeva, Z. R. Ismagilov, A. L. Chuvilin and V. F. Fenelonov, *Catal. Today*, 2005, **102–103**, 115–120.
- 67 S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Kinet. Catal.*, 2000, **41**, 132–144.
- 68 J.-L. Zeng, Z.-T. Xiong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin and K. R. Tsai, *Catal. Lett.*, 1998, **53**, 119–124.
- 69 H. Jiang, L. Wang, W. Cui and Y. Xu, *Catal. Lett.*, 1999, **57**, 95–102.
- 70 Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang and X. Guo, *Catal. Lett.*, 1995, **35**, 233–243.
- 71 D. Ma, W. Zhang, Y. Shu, Y. Xu and X. Bao, *Catal. Lett.*, 2000, **66**, 155–160.
- 72 E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov and J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 4063–4074.
- 73 C.-L. Zhang, S. Li, Y. Yuan, W.-X. Zhang, T.-H. Wu and L.-W. Lin, *Catal. Lett.*, 1998, **56**, 207–213.
- 74 H. Liu, W. Shen, X. Bao and Y. Xu, *Appl. Catal., A*, 2005, **295**, 79–88.
- 75 S. Li, C. Zhang, Q. Kan, D. Wang, T. Wu and L. Lin, *Appl. Catal., A*, 1999, **187**, 199–206.
- 76 W. Ding, S. Li, G. D. Meitzner and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 506–513.
- 77 L. Chen, J. Lin, H. S. Zeng and K. L. Tan, *Catal. Commun.*, 2001, **2**, 201–206.
- 78 G. Dantsin and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5214–5212.
- 79 S. Qi and B. Yang, *Catal. Today*, 2004, **98**, 639–645.
- 80 Y. Lu, D. Ma, Z. Xu, Z. Tian, X. Bao and L. Lin, *Chem. Commun.*, 2001, 2048–2049.
- 81 D. Ma, Y. Shu, X. Bao and Y. Xu, *J. Catal.*, 2000, **189**, 314–325.
- 82 H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang and C. H. F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3722–3723.
- 83 D. Zhou, D. Ma, X. Liu and X. Bao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **168**, 225–232.
- 84 C. Bouchy, I. Schmidt, J. R. Anderson, C. J. H. Jacobsen, E. G. Derouane and S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **163**, 283–296.
- 85 S. B. Derouane-Abd Hamid, J. R. Anderson, I. Schmidt, C. Bouchy, C. J. H. Jacobsen and E. G. Derouane, *Catal. Today*, 2000, **63**, 461–469.
- 86 D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu and X. Bao, *J. Catal.*, 2000, **194**, 105–114.
- 87 H. Y. Chen, S. Tang, Z. Y. Zhong, J. Lin and K. L. Tan, *Surf. Rev. Lett.*, 2001, **8**, 627–632.
- 88 H. Liu, X. Bao and Y. Xu, *J. Catal.*, 2006, **239**, 441–450.
- 89 V. I. Zaikovskii, A. V. Vosmerikov, V. F. Anufrienko, L. E. Korobitsyna, E. G. Kodenev, G. V. Echevskii, N. T. Vasenin, S. P. Zhuravkov, E. V. Matus, Z. R. Ismagilov and V. N. Parmon, *Kinet. Catal.*, 2006, **47**, 389–394.
- 90 N. T. Vasenin, V. F. Anufrienko, I. Z. Ismagilov, T. V. Larina, E. A. Paukshtis, E. V. Matus, L. T. Tsikoza, M. A. Kerzhentsev and Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.*, 2005, **32**, 61–70.
- 91 I. Z. Ismagilov, V. Keller, M. A. Kerzhentsev, E. V. Matus, O. B. Sukhova, L. T. Tsikoza, T. V. Larina, E. A. Paukshtis, Z. R. Ismagilov, S. Libs, P. Bernhardt, P. Ligari and F. Garin, *Proceedings of the Eighth European Congress of Catalysis*, Turku, Finland, 2007.
- 92 B. Li, S. Li, N. Li, H. Chen, W. Zhang, X. Bao and B. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **88**, 244–253.
- 93 Y.-H. Kim, R. W. Borry III and E. Iglesia, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **35–36**, 495–509.
- 94 J.-P. Tessonnier, B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, M.-J. Ledoux and C. Pham-Huu, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 10390–10395.
- 95 J.-P. Tessonnier, B. Louis, S. Rigolet, M.-J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Appl. Catal., A*, 2008, **336**, 79–88.
- 96 J.-P. Tessonnier, B. Louis, M.-J. Ledoux and C. Pham-Huu, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1787–1792.
- 97 H. S. Lacheen and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2005, **230**, 173–185.
- 98 W. Ding, G. D. Meitzner and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2002, **206**, 14–22.
- 99 L. Ovari and F. Solymosi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **207**, 35–40.
- 100 Z. R. Ismagilov, L. T. Tsikoza, E. V. Matus, G. S. Litvak, I. Z. Ismagilov and O. B. Sukhova, *Eurasian Chem.-Technol. J.*, 2005, **7**, 115–121.
- 101 B. M. Weckhuysen, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 31–36.
- 102 H. Liu, T. Li, B. Tian and Y. Xu, *Appl. Catal., A*, 2001, **213**, 103–112.
- 103 D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu and X. Bao, *J. Catal.*, 2002, **208**, 260–269.
- 104 K. Honda, X. Chen and Z.-G. Zhang, *Catal. Commun.*, 2004, **5**, 557–561.
- 105 E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, L. T. Tsikoza, M. A. Kerzhentsev and Z. R. Ismagilov, *Proceedings of III International conference «Catalysis: theory and practice»*, Novosibirsk, Russia, 2007.
- 106 E. V. Matus, PhD thesis, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia, 2007.
- 107 P. L. Tan, C. T. Au and S. Y. Lai, *Appl. Catal., A*, 2007, **324**, 36–41.
- 108 E. V. Matus, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov and V. V. Kuznetsov, *Chem. Sustainable Dev.*, 2003, **11**, 167–171.
- 109 Y. Xu, W. Liu, S.-T. Wong, L. Wang and X. Guo, *Catal. Lett.*, 1996, **40**, 207–214.
- 110 H. Liu and Y. Xu, *Chin. J. Catal.*, 2006, **27**, 319–323.
- 111 B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1998, **175**, 347–351.
- 112 Y. Shu, D. Ma, L. Xu, Y. Xu and X. Bao, *Catal. Lett.*, 2000, **70**, 67–73.

- 113 V. T. T. Ha, L. T. Tiep, P. Meriaudeau and C. Naccache, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **181**, 283–290.
- 114 Y. Shu, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Appl. Catal., A*, 2003, **252**, 315–329.
- 115 M. Nagai, T. Nishibayashi and S. Omi, *Appl. Catal., A*, 2003, **253**, 101–112.
- 116 S.-T. Wong, Y. Xu, W. Liu, L. Wang and X. Guo, *Appl. Catal., A*, 1996, **136**, 7–17.
- 117 S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. A. Pajares, J. M. D. Tascon, M. Jasienko-Hajat, E. Broniek, J. Kaczmarczyk, A. Jancowska, A. Albinia and T. Siemieniowska, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **64**, 11–19.
- 118 M. Nomura, K. Akagi, S. Murata and H. Matsui, *Catal. Today*, 1996, **29**, 235–240.
- 119 J.-H. Chen, J.-N. Lin, Y.-M. Kang, W.-Y. Yu, C.-N. Kuo and B.-Z. Wan, *Appl. Catal., A*, 2005, **291**, 162–169.
- 120 W. Zhang and P. G. Smirniotis, *Appl. Catal., A*, 1998, **168**, 113–130.
- 121 A. Sarioglan, Ö. T. Savaşçı, A. Erdem-Şenatalar, A. Tuel, G. Sapaly and Y. B. Taârit, *J. Catal.*, 2007, **246**, 35–39.
- 122 E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov and J. A. Moulijn, *Proceedings of the International Symposium on Catalysis Engineering*, Delft, The Netherlands, 2007.
- 123 S. Tang, Y. Chen, J. Lin and K. L. Tan, *Catal. Commun.*, 2001, **2**, 31–35.
- 124 X. Dong, Y. Song and W. Lin, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 539–542.
- 125 A. Sarioglan, A. Erdem-Şenatalar, Ö. T. Savasci and Y. B. Taârit, *J. Catal.*, 2004, **226**, 210–214.
- 126 E. A. Paukshtis, *IR Spectroscopy for Heterogeneous Acid-Base Catalysis*, Nauka, Novosibirsk, 1992.
- 127 Y. Sasaki, T. Suzuki, Y. Takamura, A. Saji and H. Saka, *J. Catal.*, 1998, **178**, 94–100.
- 128 S. Bernasconi, J. A. Bokhoven, F. Krumeich, G. D. Pirngruber and R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **66**, 21–26.
- 129 M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, N. Nomura, E. Kikuchi and M. Matsukata, *Appl. Catal., A*, 2001, **219**, 33–43.
- 130 L. Su, L. Lin, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu and X. Bao, *Catal. Lett.*, 2003, **91**, 155–167.
- 131 T. Hibino, M. Niwa and Y. Murakami, *Zeolites*, 1993, **13**, 518–523.
- 132 O. P. Krivoruchko, V. F. Anufrienko, E. A. Paukshtis, T. V. Larina, E. B. Burgina, S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov and V. N. Parmon, *Dokl. Phys. Chem.*, 2004, **398**, 226–230.
- 133 Y. Song, C. Sun, W. Shen and L. Lin, *Appl. Catal., A*, 2007, **317**, 266–274.
- 134 Y. Song, C. Sun, W. Shen and L. Lin, *Catal. Lett.*, 2006, **109**, 21–24.
- 135 W. Zhang, D. Ma, X. Han, X. Liu, X. Bao, X. Guo and X. Wang, *J. Catal.*, 1999, **188**, 393–402.
- 136 H. S. Lacheen and E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 538–547.
- 137 L. Wang, Y. Xu, W. Wong, W. Cui and X. Guo, *Appl. Catal., A*, 1997, **152**, 173–182.
- 138 K. Skutil and M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.*, 2006, **87**, 511–521.
- 139 F. Solymosi and A. Szoke, *Appl. Catal., A*, 1998, **166**, 225–235.
- 140 O. A. Anunziata, G. A. Eimer and L. B. Pierella, *Appl. Catal., A*, 1999, **182**, 267–274.
- 141 W. Chu and F. Qiu, *Top. Catal.*, 2003, **22**, 131–134.
- 142 M. C. J. Bradford, M. Te, M. Konduru and D. X. Fuentes, *Appl. Catal., A*, 2004, **266**, 55–66.
- 143 Y. Shu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang and X. Guo, *J. Catal.*, 1997, **170**, 11–19.
- 144 P. L. Tan, K. W. Wong, C. T. Au and S. Y. Lai, *Appl. Catal., A*, 2003, **253**, 305–316.
- 145 M. Sijaj, H. Oudghiri-Hassani, C. Maltais and P. H. McBreen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 1725–1732.
- 146 J. Cserenyi, L. Ovari, T. Bansagi and F. Solymosi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **162**, 335–352.
- 147 F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszko and I. Horvath, *J. Catal.*, 1999, **185**, 160–169.
- 148 P. Mériaudeau, L. V. Tiep, V. T. T. Ha and C. G. NaccacheSzabo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **144**, 469–471.
- 149 B. Li, S. Li, N. Li, H. Chen, W. Zhang, X. Bao and B. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **88**, 244–253.
- 150 H. Liu, W. Shen, X. Bao and Y. Xu, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **244**, 229–236.
- 151 C. Descorme, P. Gelin, C. Lecuyer and A. Primet, *Appl. Catal., B*, 1997, **13**, 185–195.
- 152 T. Behrsing, H. Jaeger and J. V. Sanders, *Appl. Catal.*, 1989, **54**, 289–302.
- 153 H. Ma, R. Kojima, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Appl. Catal., A*, 2004, **275**, 183–187.
- 154 R. W. Borry III, E. C. Lu, Y.-H. Kim and E. Iglesia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, **119**, 403–410.
- 155 K. Honda, T. Yoshida and Z.-H. Zhang, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 21–26.
- 156 A. C. C. Rodrigues and J. L. F. Monteiro, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1060–1065.
- 157 L. Chen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang and X. Li, *Catal. Lett.*, 1996, **39**, 169–172.
- 158 S. Burns, J. S. J. Hargreaves, P. Pal, K. M. Parida and S. Parija, *Catal. Today*, 2006, **114**, 383–387.
- 159 P. D. Sily, F. B. Noronha and F. B. Passos, *J. Nat. Gas Chem.*, 2006, **15**, 82–86.
- 160 S. Kikuchi, R. Kojima, H. Ma, J. Bai and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 2006, **242**, 349–356.
- 161 P. Wu, Q. Kan, X. Wang, D. Wang, H. Xing, P. Yang and T. Wu, *Appl. Catal., A*, 2005, **282**, 39–44.
- 162 Z. Liu, M. A. Nutt and E. Iglesia, *Catal. Lett.*, 2002, **81**, 271–279.
- 163 S. Yuan, J. Li, Z. Hao, Z. Feng, Q. Xin, P. Ying and C. Li, *Catal. Lett.*, 1999, **63**, 73–77.
- 164 S. Liu, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 2003, **220**, 57–65.
- 165 Y. Shu and M. Ichikawa, *Catal. Today*, 2001, **71**, 55–67.
- 166 Y. Li, L. Su, H. Wang, H. Liu, W. Shen, X. Bao and Y. Xu, *Catal. Lett.*, 2003, **89**, 275–279.
- 167 P. Qiu, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *Catal. Lett.*, 1997, **48**, 11–15.
- 168 L. Li, R. W. Borry and E. Iglesia, *Chem. Eng. Sci.*, 2002, **57**, 4595–4604.
- 169 O. Rival, B. P. A. Grandjean, C. Guy, A. Sayari and F. Larachi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40**, 2212–2219.
- 170 M. C. Iliuta, F. Larachi, B. P. A. Grandjean, I. Iliuta and A. Sayari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 2371–2378.
- 171 M. C. Iliuta, B. P. A. Grandjean and F. Larachi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 323–330.
- 172 Z. Liu, L. Li and E. Iglesia, *Catal. Lett.*, 2002, **82**, 175–180.
- 173 K. Skutil and M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 877–882.

Peculiarities of dehydroaromatization of CH₄–C₂H₆ and CH₄ over Mo/ZSM-5 catalysts

Ekaterina V. Matus · Olga B. Sukhova ·
Ilyas Z. Ismagilov · Lidiya T. Tsikoza ·
Zinfer R. Ismagilov

Received: 22 December 2008 / Accepted: 20 July 2009 / Published online: 2 September 2009
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract The peculiarities of dehydroaromatization (DHA) of a CH₄–C₂H₆ mixture over 1–10% Mo/ZSM-5 catalysts (Si/Al = 17, 30, 45) were studied in comparison with reactions of individual hydrocarbons. For a (90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar) mixture, the methane conversion passes through a maximum and decreases with the time-on-stream, being about 12% after 6 h. Experiments with a mixture (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar) demonstrated that the presence of ethane leads to the suppression of the methane conversion practically to zero and to an increase in the benzene formation rate in comparison with the (CH₄ + Ar) mixture. Characterization of the spent Mo/ZSM-5 catalysts by DTA and TGA showed that both the condensation degree of the carbonaceous deposits (C/H ratio) and their content are higher in the presence of ethane. For both feed compositions, the maximal benzene formation rate was observed over the catalyst with 2 wt% Mo and Si/Al = 17. It is proposed that the formation of C₂ intermediates from methane and their further transformations in DHA compete with the ethane aromatization, presumably on the same Mo active sites.

Keywords Methane · Ethane dehydroaromatization · Benzene · Mo/ZSM-5 · Carbonaceous deposit

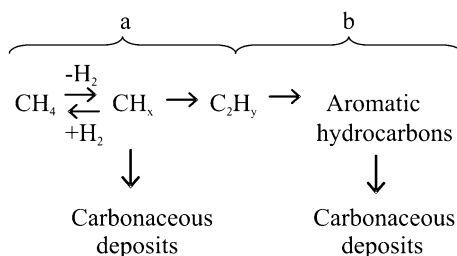
Introduction

Methane dehydroaromatization (DHA) over Mo/ZSM-5 catalysts under oxygen-free conditions to obtain aromatics and hydrogen has been widely studied in the last two decades [1–10]. There is also a distinctive interest in DHA of other hydrocarbons, namely ethane, over Mo/ZSM-5 catalysts from the fundamental point of view

E. V. Matus · O. B. Sukhova · I. Z. Ismagilov · L. T. Tsikoza · Z. R. Ismagilov (✉)
Borekov Institute of Catalysis, 630090 Novosibirsk, Russia
e-mail: zri@catalysis.ru

focusing on the mechanism of DHA reactions [11]. On the other hand, the main feedstock of methane for practical implementation of DHA is natural gas, which contains other light hydrocarbons, such as ethane, propane and butane. Therefore, there is an extensive interest in the comparative study of DHA of methane and of its mixture with ethane over Mo/ZSM-5.

According to the generally accepted scheme of the CH₄ DHA [7], the methane activation over Mo-containing sites involves the formation of C₂ hydrocarbons (C₂H₆, C₂H₄) as intermediate products (reaction I, a). Then they are subjected to oligomerization over the zeolite acid sites to yield aromatic products (reaction I, b). Carbonaceous deposits are formed as a side product in the methane DHA leading to a gradual deactivation of the catalysts.



Ethane DHA was also studied over Mo/ZSM-5 catalysts [9, 11]. The benzene yield at 725 °C from the feed consisting of 1.1 vol.% C₂H₆/N₂ was as high as 30 mol% per incoming C₂H₆ [9]. The yield of aromatic hydrocarbons at 700 °C reached ca. 60 mol% per incoming C₂H₆ in the feed consisting of pure ethane [11]. Meanwhile, methane was observed to form in this process with ca. 40 mol% yield. It was supposed that the methane appearance results from the cracking of reaction intermediates or demethylation of aromatic hydrocarbons, such as xylene.

According to published data [8], the activity of a Mo/ZSM-5 catalyst with 6 wt% Mo at 725 °C grew linearly with the increase in the ethane concentration, which varied from 2.6 to 16.8 vol.% in the feed. If the feed contained two hydrocarbons (CH₄ + C₂H₆ + Ar), the benzene formation rate was ca. 2 times higher than the sum of the reaction rates observed for the single-component feeds (CH₄ + Ar or C₂H₆ + Ar). It was also noted that the higher activity was accompanied by the faster catalyst deactivation.

It was reported [9] that the benzene yield at 725 °C could be increased from 7 to 10% by adding 1 vol.% of ethane to the CH₄ + N₂ feed. Unfortunately, no information about the total methane conversion in the CH₄ + C₂H₆ + N₂ feed was reported in these publications [8, 9]. Furthermore, the studies were carried out at 3 atm pressure [8], that makes it difficult to compare directly the reported results with the data obtained by other researchers at 1 atm.

The activity and selectivity of Mo/ZSM-5 catalysts in DHA at 700 °C were reported for feeds consisting of N₂/CH₄/CO₂ = 25/25/1 and N₂/CH₄/C₂H₆/CO₂ = 25/25/2.8/1 [10]. It was shown that the formation rate of the aromatic hydrocarbons increased when ethane was added to the feed. This process was also accompanied by the formation of methane, in a good agreement with results of

thermodynamic calculations reported by the authors. The conversion of ethane was equal initially to 100%, but decreased to 50% after 25 h on stream. According to the TPO data, the amount of carbonaceous deposits almost doubled in the presence of ethane [10].

Earlier, we reported a detailed study of the methane DHA at 720 °C [5], where the highest methane conversion (14%) and benzene selectivity (70%) were obtained over the Mo/ZSM-5 catalysts containing 2 wt% Mo and having the Si/Al atomic ratio equal to 17. The reaction was accompanied by the formation of molybdenum carbide β -Mo₂C with the particle size 2–15 nm on the zeolite surface and Mo-containing clusters with the size ca. 1 nm inside the zeolite channels. The carbonaceous deposits formed in this reaction were observed as graphite layers of 2 nm thickness on the surface of Mo₂C nanoparticles and as friable layers having a disordered structure with the thickness reaching 3 nm on the external surface of the zeolite [5].

In the present paper, we report peculiarities of DHA of a CH₄–C₂H₆ mixture over 1–10% Mo/ZSM-5 catalysts (Si/Al = 17, 30, 45) in comparison with DHA of individual hydrocarbons.

Experimental

H-ZSM-5 zeolites with the Si/Al atomic ratio of 17, 30 and 45 [5] were used for the syntheses of Mo/ZSM-5 catalysts. The catalysts containing 1, 2, 5 and 10 wt% Mo were prepared by the incipient wetness impregnation using ammonium heptamolybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O solutions of desired concentration with predetermined pH [12]. The samples were dried under an IR lamp and calcined in air at 500 °C for 4 h. The catalysts were denoted as x% Mo/ZSM-5, where x is the wt% of Mo.

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) of spent Mo/ZSM-5 catalysts were carried out using a Q-1500 D instrument in the temperature range 20–600 °C in air with the 100 mg catalyst loading and 10 °C/min heating rate.

The catalytic activity of Mo/ZSM-5 catalysts in the DHA of hydrocarbons was studied at atmospheric pressure in a flow setup with a quartz reactor with the internal diameter (i.d.) 9 mm. The reactor was loaded with 0.6 g of the catalyst (0.25–0.5 mm fraction, ca. 1 cm³ volume). Before the reaction, the catalyst was heated in an argon flow to 720 °C with the heating rate of 10 °C/min and kept at this temperature for 60 min. Then, the feed consisting of either (90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar) or (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar) was introduced with the flow rate 13.5 mL/min. Argon was used as the internal standard to account for the changes of the methane flow rate due to reaction [13].

A Kristall-2000 M gas chromatograph (Russia) equipped with two simultaneously operating detectors (TCD and FID) was used for on-line analysis of the reaction products. The aromatic products (C₆H₆, C₇H₈ and C₁₀H₈) were separated using a first packed stainless steel column with 1.5 m length and 3 mm i.d. The column was filled with a polymer sorbent DC 550 and 15% Chromatron N (FID, He carrier gas, 30 mL/min flow rate, 165 °C column temperature). Naphthalene for

analysis was collected in an ice trap (T ca. 0 °C) and dissolved in ethanol. CO₂, C₂H₄ and C₂H₆ were separated using a second packed stainless steel column with 1.5 m length and 3 mm i.d., which was filled with the SKT charcoal (TCD, He carrier gas, 30 mL/min flow rate, 165 °C column temperature). CH₄, H₂, CO, Ar and air were separated using a third packed stainless steel column with 2 m length and 4 mm i.d. filled with NaX zeolite (TCD, He carrier gas, 30 mL/min flow rate, 165 °C column temperature).

The activities of Mo/ZSM-5 catalysts were characterized by the methane and ethane conversion (%) as well as by the benzene formation rate ($\mu\text{mol C}_6\text{H}_6/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ s})$).

Results and discussion

Activities of the Mo/ZSM-5 catalysts

The conversions of methane from its mixture with Ar or ethane and Ar are compared in Fig. 1a. The benzene formation rates for the same mixtures are compared in Fig. 1b. During the methane DHA, we observed a gradual catalyst deactivation. Nevertheless, after 6 h on stream, the methane conversion was about 12%. On the contrary, for the feed containing 5% of ethane, the methane conversion was suppressed practically to zero.

As for the benzene formation, curve 1 in Fig. 1b is typical of the methane DHA, but curve 2 demonstrates that the formation of benzene from the mixture of methane with ethane proceeds mainly from ethane, because after 6 h on stream, the methane conversion was zero. Note also that for the feed containing 5 vol.% of ethane, the ethane concentration at the reactor outlet was ca. 0.02 vol.%, i.e. the complete conversion of ethane was observed. The concentrations of the other reaction products (H₂, C₂H₆, C₇H₈) are similar for both reaction mixtures (Fig. 2).

Table 1 illustrates the effect of the molybdenum content on the activity of studied catalysts in this reaction for the feed consisting of (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar). The ethane conversion and benzene formation rate increase when the Mo content increases from 1 to 2 wt%. Further increase in the molybdenum content to 5–10 wt% led to a decrease in these parameters. The methane conversion was close to zero or, otherwise, extra methane could be formed as a reaction byproduct. The effect of the Si/Al ratio on the catalytic activity was studied for the 2% Mo/ZSM-5 catalysts, the benzene formation rate increased when the Si/Al ratio decreased from 45 to 17 (Fig. 3). Similar results were obtained earlier for the 2% Mo/ZSM-5 catalysts in the DHA of methane [5].

According to reaction I of the methane transformations over Mo/ZSM-5 catalysts, the methane activation with formation of CH_x and C₂H_y intermediates (reaction I, a) proceeds over molybdenum carbide sites. Furthermore, ethane is known to undergo dehydrogenation to ethylene over the same MoC_x sites [11]. Thus, in the case of the feed containing both hydrocarbons, methane and ethane seem to be the competing reactants and two reactions, (II) and (III), proceed on the same active sites:

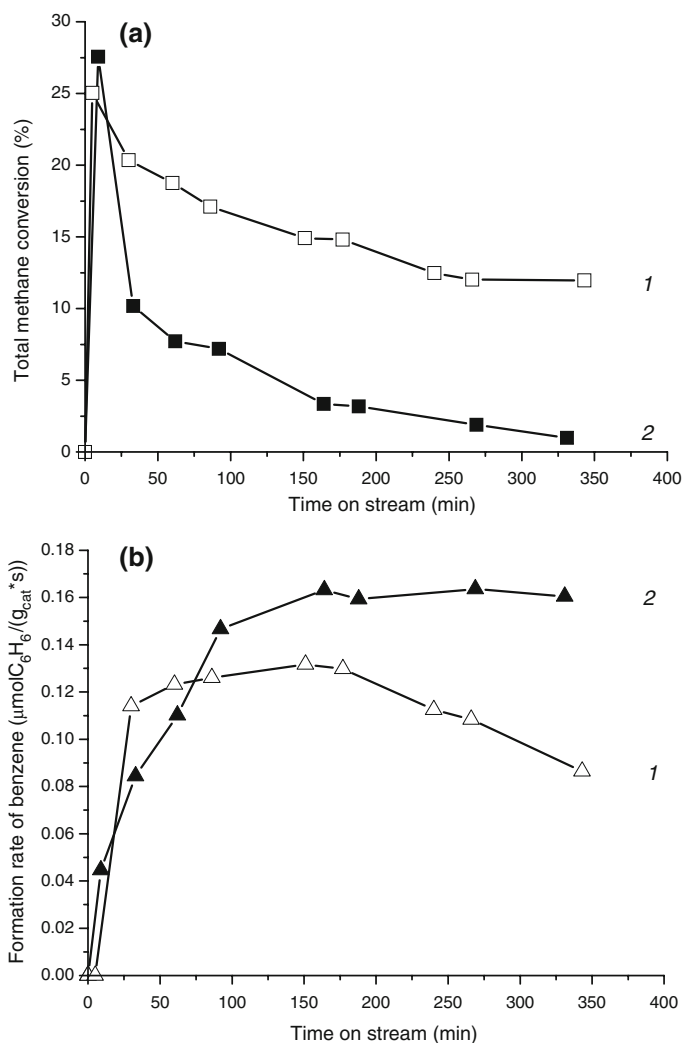
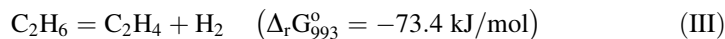
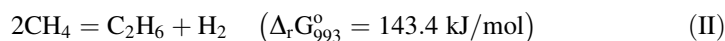


Fig. 1 The methane conversion (a) and benzene formation rate (b) in the DHA of hydrocarbons over the 2% Mo/ZSM-5 catalyst (Si/Al = 17) for different feed compositions: 90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar (1); 85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar (2)



The standard Gibbs energies $\Delta_r G_{993}^{\circ}$ for reactions II and III show that reaction III is thermodynamically much more favorable than reaction II: $\Delta_r G_{993}^{\circ}(\text{II}) = 143.4 \text{ kJ/mol}$ versus $\Delta_r G_{993}^{\circ}(\text{III}) = -73.4 \text{ kJ/mol}$. Respectively, for the (CH₄ + C₂H₆ + Ar) reaction mixture, the ethane conversion is the preferred reaction. Further reactions, namely the oligomerization and aromatization of ethylene,

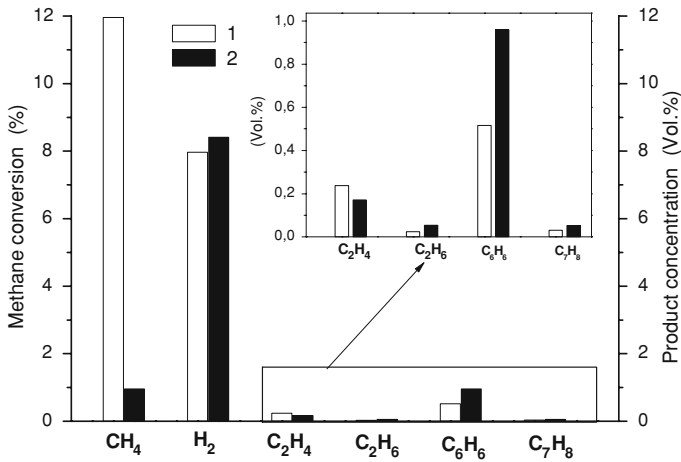


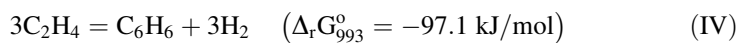
Fig. 2 The methane conversion and concentration of products formed in the DHA of hydrocarbons after 6 h on stream over the 2% Mo/ZSM-5 catalyst (Si/Al = 17) for different feed compositions: 90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar (1); 85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar (2)

Table 1 Conversion of hydrocarbons and the benzene formation rate in DHA^a of hydrocarbons after 6 h on stream over Mo/ZSM-5 catalysts with different Mo contents (Si/Al = 17)

Molybdenum contents (wt%)	1	2	5	10
Methane conversion (%)	-0.46 ^b	0.98	0.13	-1.18 ^b
Ethane conversion (%)	76	99	84	69
Benzene formation rate (μmol C ₆ H ₆ /(g _{cat} s))	0.09	0.16	0.06	0.01

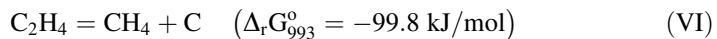
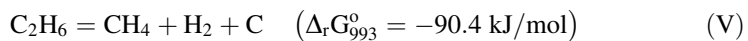
^a Reaction conditions: 810 h⁻¹ (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar), 720 °C

^b Methane is formed in the reaction



proceed on the acid sites of ZSM-5 (reaction I, b).

In addition, some reactions may lead to the simultaneous formation of CH₄ and carbonaceous deposits:



DTA study of the Mo/ZSM-5 catalysts

When the Mo/ZSM-5 samples studied in the DHA of hydrocarbons are exposed to air at elevated temperatures, dioxygen reacts both with carbon in molybdenum carbide and with carbonaceous deposits C_xH_y formed during the reaction. According to the reaction stoichiometry, in the former case the sample weight

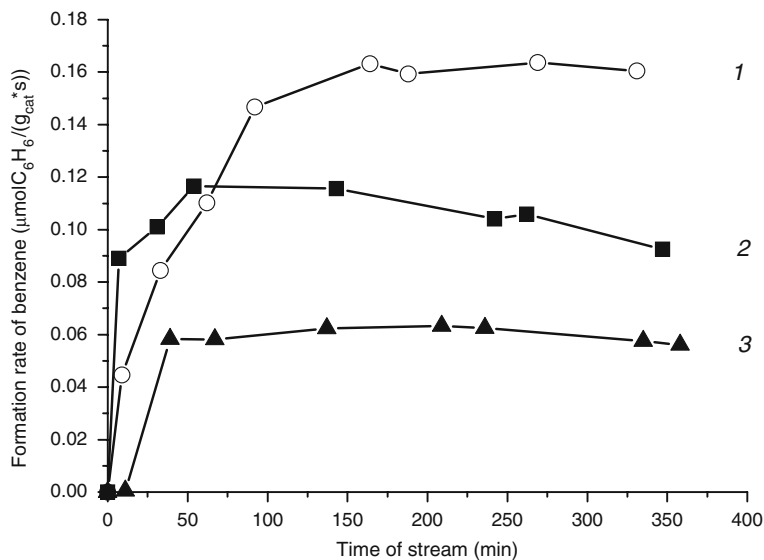


Fig. 3 The benzene formation rate in the DHA of hydrocarbons over the 2% Mo/ZSM-5 catalysts with different Si/Al atomic ratios: 17 (1); 30 (2); 45 (3) The feed composition: 85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar

should increase: $\text{Mo}_2\text{C}_{(204 \text{ g/mol})} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3_{(288 \text{ g/mol})} + \text{CO}_2$, whereas in the latter case it should decrease: $\text{C}_x\text{H}_y + (x + 1/4y)\text{O}_2 = x\text{CO}_2 + 1/2 y\text{H}_2\text{O}$.

The DTA data obtained for the Mo/ZSM-5 catalysts after 6 h on stream show an endothermic process at 60–110 °C accompanied by a weight loss by 1–5 wt% that can be attributed to water desorption [14]. At higher temperatures ($T = 250$ – 600 °C), an exothermic process is observed. It is related to the oxidation of carbon from C_xH_y and/or molybdenum carbide [15]. The position of the exothermic effect maximum on the DTA curve (T_{DTA}) and the sample weight change depend on the Mo content and the feed composition (Fig. 4).

For the 1–10% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17 tested in the mixed feed, a single T_{DTA} is observed, similarly to the methane feed. A higher T_{DTA} value and larger weight loss, as compared to the samples tested with methane, indicate that the condensation degree of carbonaceous deposits (the C/H ratio) and their content grow in the presence of ethane [16]. Meanwhile, the content of carbonaceous deposits decreases when the Mo content in the catalyst increases for both feed compositions.

According to the data of Table 2, two exothermic effects related to the oxidation of carbonaceous deposits were observed for the 2% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45 after 6 h on stream in the mixed feed. The T_{DTA} position of the first peak is 480–490 °C. This is lower than T_{DTA} of the only peak (510 °C) observed for the 2% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 17. The second peak was observed at higher temperature ($T_{\text{DTA}} = 555$ °C). Apparently, two types of carbonaceous deposits with the substantially different condensation morphology are formed over the 2% Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45 under the reaction conditions.

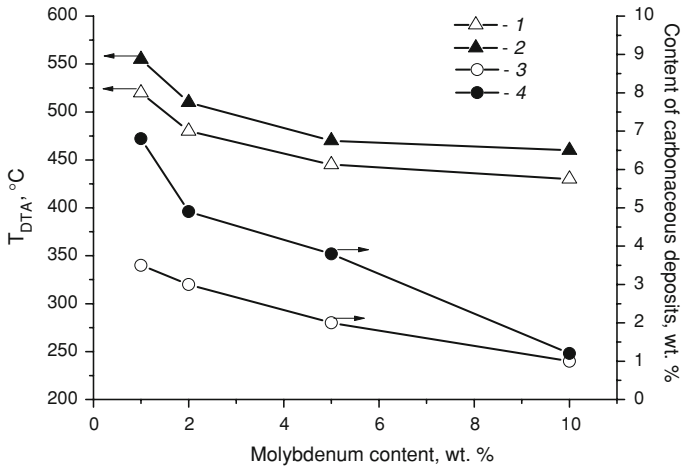


Fig. 4 Effect of the feed composition and molybdenum content on the position of exothermic effect maximum (1, 2) and content of carbonaceous deposits (3, 4) over the Mo/ZSM-5 catalysts (Si/Al = 17) after 6 h on stream: 90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar (1, 3); 85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar (2, 4)

Table 2 DTA and TGA data for the 2% Mo/ZSM-5 catalysts after 6 h on stream in DHA of hydrocarbons. Reaction conditions: 810 h⁻¹ (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar), 720 °C

Si/Al	T _{DTA} (°C)	Content of carbonaceous deposits (wt%)
17	510	4.9
30	480	3.2
45	555	1.5
	555	5.7
		1.8

Note that the content of iron in the zeolite samples with Si/Al = 30 and 45 was noticeably higher than that in the zeolite with Si/Al = 17 (0.5 and 0.1 wt% Fe, respectively) [5]. Iron is known to form an active site of Fe–Al catalysts for the decomposition of hydrocarbons to hydrogen and filamentous carbon [17, 18]. The oxidation of the latter species during DTA of the Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45 can account for the appearance of the second high-temperature exothermic effect. The transmission electron microscopy data proved the presence of filamentous carbon in the Mo/ZSM-5 catalysts with Si/Al = 30 and 45 studied in the methane DHA [19].

The carbonaceous deposits are formed due to consecutive reactions of condensation and polymerization of hydrocarbons, dehydrocyclization and bond formation in cyclic structures. These processes lead to a gradual decrease in the hydrogen content in the deposits, until the formation of pseudographite structures due to the release of light hydrocarbons and hydrogen. When ethane is present in the feed, the alkylation of the aromatic compounds with ethane can also take place [20, 21]. This reaction results in the formation of alkyl-substituted aromatic compounds, which are the species that lead to the increased contents of carbonaceous deposits.

Conclusions

Peculiarities of the CH₄-C₂H₆ mixture dehydroaromatization over 1–10% Mo/ZSM-5 catalysts (Si/Al = 17, 30, 45) have been studied in comparison with the respective reaction of individual hydrocarbons. For the (90 vol.% CH₄ + 10 vol.% Ar) mixture, the methane conversion passes through the maximum and decreases with time-on-stream, being about 12% after 6 h. The experiments with the mixture (85 vol.% CH₄ + 5 vol.% C₂H₆ + 10 vol.% Ar) demonstrated that the presence of ethane suppresses the methane conversion practically to zero. An increase in the benzene formation rate was observed for the (CH₄ + C₂H₆ + Ar) reaction mixture in comparison with the (CH₄ + Ar) reaction mixture. The DTA and TGA characterization of the spent Mo/ZSM-5 catalysts showed the acceleration of the carbonaceous deposits formation in the presence of ethane. Both the condensation degree of carbonaceous deposits (the C/H ratio) and their content are higher in the presence of ethane. For both feed compositions, the maximum benzene formation rate was observed over the catalyst with 2 wt% Mo and Si/Al = 17. It is proposed that the formation of C2 intermediates from methane and their further transformations at the DHA compete with ethane aromatization, presumably on the same Mo active sites.

Acknowledgements The authors are grateful to Dr. G. S. Litvak for TG-DTA measurements. Financial support of this work was provided in the frame of INTAS YS Fellowship 03-55-1568 and by Integration project of SB RAS No. 73.

References

1. Xu Y, Bao X, Lin L (2003) *J Catal* 216:386
2. Ismagilov ZR, Matus EV, Tsikoza LT (2008) *Energy Environ Sci* 1:526
3. Choudhary TV, Aksoylu E, Goodman DW (2003) *Catal Rev Sci Eng* 45:151
4. Krylov OV (1999) *Kinet Catal* 40:138
5. Matus EV, Ismagilov IZ, Sukhova OB, Zaikovskii VI, Tsikoza LT, Ismagilov ZR, Moulijn JA (2007) *Ind Eng Chem Res* 46:4063
6. Zheng H, Ma D, Bao X, Hu JZ, Kwak JH, Wang Y, Peden CHF (2008) *J Am Chem Soc* 130:3722
7. Shu Y, Ichikawa M (2001) *Catal Today* 71:55
8. Chu W, Qiu F (2003) *Top Catal* 22:131
9. Skutil K, Taniewski M (2006) *Fuel Proc Technol* 87:511
10. Bradford MCJ, Te M, Konduru M, Fuentes DX (2004) *Appl Catal A* 266:55
11. Anunziata OA, Eimer GA, Pierella LB (1999) *Appl Catal A* 182:267
12. Matus EV, Tsykoza LT, Ismagilov ZR, Kuznetsov VV (2003) *Chem Sustain Develop* 11:167
13. Liu S, Wang L, Ohnishi R, Ichikawa M (2000) *Kinet Catal* 41:132
14. Choudhary VR, Sivadinarayana C, Devadas P, Sansare SD, Magnoux P, Guisnet M (1998) *Microporous Mesoporous Mater* 21:91
15. Ismagilov ZR, Tsikoza LT, Matus EV, Litvak GS, Ismagilov IZ, Sukhova OB (2005) *Eurasian ChemTech J* 7:115
16. Echevskii GV, Kharlamov GV, Poluboyarov VA, Kalinina NG, Litvak GS, Anufrienko VF (1987) *Kinet Catal* 28:1462
17. Ermakova MA, Ermakov DY, Chuvilin AL, Kuvshinov GG (2001) *J Catal* 201:183
18. Avdeeva LB, Reshetenko TV, Ismagilov ZR, Likholobov VA (2002) *Appl Catal A* 228:53
19. Matus EV (2007) PhD Thesis, Borekov Institute of Catalysis, Russia
20. Lukyanov DB, Vazhnova T (2008) *J Catal* 257:382
21. Caeiro G, Carvalho RH, Wang X, Lemos MANDA, Lemos F, Guisnet M, Ramoa Ribeiro F (2006) *J Mol Catal A* 255:131