

## Охрана окружающей среды

УДК 544.478.1

**Бойчук Т.М.<sup>1</sup>**, канд. хим. наук, **Банюк К.Н.<sup>1,2</sup>**,  
**Сивченко Н.А.<sup>2</sup>**, аспирант,  
**Орлик С.Н.<sup>1</sup>**, чл.-корр. НАНУ, докт. хим. наук, профессор

<sup>1</sup> **Институт физической химии НАН Украины**

просп. Науки, 31, 03028 Киев, Украина, e-mail: ipcukr@sovam.com

<sup>2</sup> **Национальный технический университет Украины «КПИ»**

просп. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина, e-mail: xtf@ntu-kpi.kiev.ua

### Нейтрализация оксидов азота (I) и (II) газовых выбросов на кобальт-церий-цирконийоксидных палладированных катализаторах

Кобальт-церий-цирконийоксидные катализаторы, допированные 0,1 % палладия, проявляют высокую активность в реакциях восстановления закиси азота и совместного восстановления оксидов азота (I), (II) монооксидом углерода: степень превращения  $N_2O$  70–85 % и  $NO$  95–99 % достигается в диапазоне температур 300–350 °С. На их основе сформированы структурированные катализаторы (на блочных носителях сотовой структуры)  $Pd/(Co_3O_4 + CeO_2 + (ZrO_2))$ /кордиерит для нейтрализации  $N_2O$  и  $NO$  промышленных газовых выбросов. *Библ. 17, табл. 3.*

**Ключевые слова:**  $Pd$ ,  $Co_3O_4$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ , оксиды азота (I) и (II),  $CO$ .

Одной из причин изменения климата является рост выбросов парниковых газов (ПГ) вследствие нерационального использования энергии и природных ресурсов. Разработка и применение эффективных технологий, среди которых важное место занимает катализ, для сокращения выбросов ПГ представляют значительный научный интерес и являются приоритетными для стран ЕС и Украины [1].

Оксид азота (I) принимает участие в атмосферных процессах, приводящих к разрушению озонового слоя и вызывающих парниковый эффект. Потенциал глобального потепления закиси азота равен 310, то есть по парниковому эффекту 1 т  $N_2O$  приравнивается к 310 т  $CO_2$ . Доля  $N_2O$  в формировании парникового эффекта атмосферы — 6 %. Эмиссия  $N_2O$  составляет около 18 млн т/год и с каждым годом увеличи-

вается на 0,2–0,3 %. До 30 % выбросов  $N_2O$  приходится на химическую промышленность, в частности, на производство адипиновой и азотной кислот. К основным источникам  $N_2O$  относятся также выбросы от сжигания угля или биомассы в реакторах с кипящим слоем, составляющие 50–500 млн<sup>-1</sup>; до 1000 млн<sup>-1</sup>  $N_2O$  образуется вследствие неполного каталитического восстановления  $NO_x$  на отработанных катализаторах трехмаршрутных превращений (three-way catalysis TWC:  $CO/NO_x/C_nH_m$ ). Кроме того, выбросные газы наряду с закисью азота часто содержат примеси  $NO$ ,  $SO_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  [2–4].

Для нейтрализации разбавленных выбросных газов (содержание  $N_2O$  меньше 1 %) в производстве азотной кислоты и процессах сгорания твердых топлив перспективными являются каталитические методы: прямое разложение ок-

сида азота (I), восстановление  $N_2O$  монооксидом углерода или углеводородами, селективное восстановление (СКВ-процесс) — для нитрозных газов, содержащих кислород. Одной из важных проблем является поиск катализаторов и выяснение условий совместного восстановления оксидов азота (I), (II) до молекулярного азота. Хотя за последние десятилетия предложено значительное количество катализаторов для очистки выбросов от закиси азота (массивные и нанесенные переходные металлы, их оксиды простые и сложные, шпинели, перовскиты, гидротальциты, цеолиты, модифицированные металлами либо их катионами), большинство из них активны при температурах выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , в том числе в присутствии восстановителя [5]. Условия протекания и параметры процесса каталитического восстановления оксидов азота (I), (II) монооксидом углерода являются предметом интенсивных исследований [6–9].

Критическим фактором в дизайне катализаторов нейтрализации  $NO_x$  «хвостовых» газов при очистке выхлопов дизельных двигателей является их влаго- и сероустойчивость. Ранее нами определены условия увеличения конверсии  $N_2O$  в присутствии  $NO$  и  $SO_2$  на Fe-содержащих цеолитных катализаторах [10]. Среди исследованных нанесенных цирконийоксидных катализаторов наибольшую активность в прямом разложении  $N_2O$  и в реакциях восстановления оксида азота (I), проявил кобальтсодержащий катализатор 5 %  $CoO/ZrO_2$ . При этом монооксид углерода является более эффективным восстановителем  $N_2O$  в диапазоне температур  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ , чем алканы. Высокие конверсии закиси азота в реакции совместного восстановления  $N_2O + NO$  углеводородами  $C_1\text{--}C_4$  на сложных Co-содержащих структурированных катализаторах достигаются при температурах близких к  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $NO$  — при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [11].

Сегодня для решения экологических проблем отдают предпочтение структурированным нанесенным катализаторам в виде монолитных блоков благодаря широкому выбору вариантов их конструктивного решения, низкому перепаду давления, легкости размещения в реакторе. Для процессов очистки выбросных газов от токсичных органических веществ, сероводорода и оксидов азота, которые осуществляются при высоких линейных скоростях газовых потоков, используют каталитические композиции, нанесенные на керамические носители сотовой структуры [12].

В настоящей работе представлены результаты исследования палладированных кобальт-, церий-, цирконийоксидных катализаторов, также структурированных (на блочных носителях

сотовой структуры)  $Pd/(Co_3O_4 + CeO_2 + (ZrO_2))$ /кордиерит в процессе совместного восстановления оксидов азота (I), (II) монооксидом углерода.

Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения  $N_2O$  ( $NO$ ) в азот и определяли в проточной установке с безградиентным кварцевым реактором при атмосферном давлении в интервале температур  $150\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ . Для этого использовали реакционные смеси (РС) следующего состава, % (об.):  $N_2O - 0,5$ ;  $CO - 0,5\text{--}1,0$ .

Для совместного восстановления оксидов азота (I), (II) состав РС, % (об.):  $N_2O - 0,2$ ;  $NO - 0,2$ ;  $CO - 0,8$ . При изучении влияния  $H_2O$  (РС пропускали через сатуратор с  $H_2O$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $SO_2$  состав РС, % (об.):  $N_2O - 0,2$ ;  $NO - 0,2$ ;  $CO - 0,8$ ;  $H_2O - 2,0$ ;  $SO_2 - (0,01)$ . Газ-разбавитель — гелий.

Регенерацию катализаторов после отравления соединениями серы проводили в потоке гелия при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Объемная скорость газового потока 6 тыс.  $ч^{-1}$ . Тестируемый образец (фракция 1–3 мм) перед испытанием прогревали в потоке гелия при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Анализ реагентов и продуктов реакции проводили хроматографически (Кристалл Люкс 4000 м) на молекулярных ситах СаА ( $N_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ) и полисорбе-1 ( $N_2O$ ,  $CO_2$ ).

Кобальт- и церийсодержащие цирконийоксидные катализаторы приготавлены пропиткой растворами  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (одновременное введение),  $Pd(NO_3)_2$ , с последующей сушкой и прокаливанием при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Исходный диоксид циркония был марки Ч (ТУ 6-09-2486-77). Синтезированы катализаторы состава 5 %  $Co_3O_4/ZrO_2$ , 4,5 %  $Co_3O_4 - 0,5\text{ } \% CeO_2/ZrO_2$ , 3 %  $Co_3O_4 - 2\text{ } \% CeO_2/ZrO_2$ , 2 %  $Co_3O_4 - 3,5\text{ } \% CeO_2/ZrO_2$ , а также палладированные образцы 0,1 %  $Pd/5\text{ } \% Co_3O_4/ZrO_2$  и 0,1 %  $Pd/2\text{ } \% Co_3O_4 - 3,5\text{ } \% CeO_2/ZrO_2$ . В качестве носителя структурированных катализаторов использовали керамические блочные матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита ( $2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$ ), основные характеристики которых приведены в работе [13]. Формирование каталитического покрытия осуществляли пропиткой носителя по влагоемкости водными растворами солей  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Pd(NO_3)_2$  с последующей сушкой на воздухе при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  и прокалкой при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  для образования на поверхности блока необходимых активных фаз.

В табл.1 представлены данные по активности палладий-, кобальтоксидных катализаторов, нанесенных на  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , бинарный носитель  $ZrO_2 + Al_2O_3$ , и структурированных, сформиро-

**Таблица 1. Каталитическая активность Pd-, Со-оксидных катализаторов в реакции восстановления N<sub>2</sub>O монооксидом углерода\***

| Катализатор  | S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г | Степень пре-<br>вращения N <sub>2</sub> O,<br>%/Т, °С (Т <sub>50</sub> %) |
|--|-------------------------------------|---|
| 5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>   | 6,7                                 | 55/400 (275)  |
| 0,1 % Pd/5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>  | 5,7                                 | 90/400 (185)  |
| 0,5 % Pd/10 % СоО/(ZrO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )  | –                                   | 88/400 (170)  |
| 0,1 % Pd/5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /кордиерит   | 1,5                                 | 77/400 (280)  |
| 0,1 % Pd/10 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /7 % (ZrO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/кордиерит | –                                   | 60/400 (250)  |
| 0,1 % Pd/9 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /кордиерит   | 9                                   | 55/400 (400)  |

\* 0,5 % N<sub>2</sub>O, 0,8 % СО, остальное He, V = 6000 ч<sup>-1</sup>.

ванных на поверхности кордиерита, в реакции восстановления N<sub>2</sub>O монооксидом углерода.

Допирование палладием 0,1 % Pd катализатора 5 % Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> приводит к повышению его активности. Металлы платиновой группы характеризуются низкой энергией связи металл – кислород [14], поэтому кислород, образованный при диссоциативной адсорбции N<sub>2</sub>O, быстро десорбируется с их поверхности, и реакция протекает при более низких температурах. Кроме того, на Pd могут активироваться N<sub>2</sub>O и СО [15].

Катализатор, содержащий 0,5 % палладия и 10 % оксида кобальта, нанесенный на бинарный носитель ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в интервале температур 150–400 °С показал близкую активность с образцом, содержащим существенно меньшее количество активных компонентов – 0,1 % Pd / 5 % Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

Снижение конверсии N<sub>2</sub>O на катализаторах, сформированных на структурированных носителях из кордиерита, может быть связано с некоторым уменьшением удельной, следовательно, и активной поверхности образцов. Структурированный катализатор 0,1 % Pd/9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/кордиерит, удельная поверхность которого развита до 9 м<sup>2</sup>/г (в результате нанесения вторичного носителя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), значительно уступает в активности палладированным кобальт-

оксидным образцам, в том числе на блочных матрицах сотовой структуры.

Особенностью церий-, кобальтоксидных систем является их высокая активность в реакции трехмаршрутных превращений (СО/NO / С<sub>п</sub>Н<sub>м</sub>), а также устойчивость к действию паров воды и соединений серы [16], поэтому мы изучили такие катализаторы в реакции восстановления оксидов азота (I), (II) монооксидом углерода.

В табл.2 представлены данные по активности Со-, Се-оксидных нанесенных на ZrO<sub>2</sub> катализаторов, модифицированных 0,1 % Pd, также на структурированных носителях, в реакции восстановления N<sub>2</sub>O + СО и совместного восстановления N<sub>2</sub>O + NO + СО.

В реакции N<sub>2</sub>O + СО большую активность показал катализатор состава 2 % Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> – 3,5 % СеО<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>: при 400 °С достигалась 73 %-я конверсия закиси азота. В реакции совместного восстановления оксидов азота (N<sub>2</sub>O + NO) монооксидом углерода наибольшую активность проявил образец 5 % Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>: 83 %-я степень превращения N<sub>2</sub>O достигалась при 400 °С, а максимальна конверсия NO составила 82 % при 250 °С. Среди палладированных катализаторов в исследуемых реакциях более активен церийсодержащий образец: при 300 °С конверсия N<sub>2</sub>O составила 69–85 %, степень превращения NO 99 % достигалась при 160 °С.

В реакции совместного восстановления оксидов азота (I), (II) ряд активности палладийсодержащих катализаторов, нанесенных на кордиерит, имеет вид Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> – СеО<sub>2</sub> > Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> – СеО<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> > Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> и повторяет ряд активности в реакции N<sub>2</sub>O + СО (см. табл.2).

На наиболее активном образце структурированного катализатора состава 0,1 % Pd/2 % Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> + 3,5 % СеО<sub>2</sub>/кордиерит в интервале температур 200–300 °С достигалась 60–78 %-я конверсия закиси азота и 99 %-я конверсия монооксида азота.

**Таблица 2. Активность (Pd), Со-, Се-оксидных катализаторов в реакциях восстановления N<sub>2</sub>O и NO монооксидом углерода (V = 6000 ч<sup>-1</sup>)**

| Катализатор  | Конверсия N <sub>2</sub> O [NO], %/Т, °С (Т <sub>50</sub> %) для реакционных смесей |  |
|--|---|--|
|  | 0,5 % N <sub>2</sub> O + (0,8–1,0) % СО   | 0,2 % N <sub>2</sub> O + 0,2 % NO + 0,8 % СО |
| 5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>   | 55/400 (275)  | 83/400 (270) [82/250]                        |
| 2 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> – 3,5 % СеО <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>                            | 73/400 (275)  | 77/400 (305) [57/250]                        |
| 0,1 % Pd/5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>  | 63–68/200–350 (185)   | 85/350 (200) [99/200]                        |
| 0,1 % Pd/2 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> + 3,5 % СеО <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>                   | 68–70/250–350 (190)   | 85/300 (190) [99/160]                        |
| 0,1 % Pd/5 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> /кордиерит   | 66–68/300–350 (280)   | 78/350 (275) [99/300]                        |
| 0,1 % Pd/2 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> + 3,5 % СеО <sub>2</sub> /кордиерит                          | 60–65/250–350 (175)   | 78/300 (180) [99/200]                        |
| 0,1 % Pd/2 % Со <sub>3</sub> О <sub>4</sub> + 2,7 % СеО <sub>2</sub> + 0,8 % ZrO <sub>2</sub> /кордиерит | 65–68/260–350 (230)   | 75/325 (240) [99/260]                        |

**Таблица 3. Конверсия N<sub>2</sub>O (%) в РС (0,2 % N<sub>2</sub>O + 0,2 % NO + 0,8 % CO) в присутствии паров H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> (V = 6000 ч<sup>-1</sup>, T = 300 °C)**

| Катализатор  | РС | РС + 2 % H <sub>2</sub> O | РС + 2 % H <sub>2</sub> O + 0,01 % SO <sub>2</sub> |
|--|----|---------------------------|--|
| 0,1 % Pd/5 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>                          | 68 | 58–63                     | 47/67  |
| 0,1 % Pd/2 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 3,5 % CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> | 85 | 82–85                     | 60/85  |
| 0,1 % Pd/2 % Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> – 3,5 % CeO <sub>2</sub> /кордиерит        | 78 | 74–76                     | 58/76  |

*Примечание.* В знаменателе — повторный цикл работы (без SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) после регенерации.

Наиболее активные катализаторы были исследованы на влаго- и сероустойчивость (табл.3). В присутствии паров воды в РС на протяжении 2 ч активность цирконийоксидных катализаторов снизилась незначительно (на 5–7 %). После регенерации образцов в потоке гелия при 600 °C в течение 1 ч их активность восстанавливается. В присутствии в РС паров воды и диоксида серы активность катализаторов при температуре 300 °C уменьшалась во времени в течение 1 ч, в меньшей степени для церийсодержащего образца. После регенерации в потоке гелия при 600 °C активность катализаторов восстанавливается полностью. Аналогичный результат наблюдали для катализатора такого же состава активной фазы, сформированного на кордиерите.

Согласно литературным данным [17], при взаимодействии оксида кобальта с SO<sub>2</sub> образуются термически неустойчивые аддукты, которые распадаются при 550 °C, в отличие от оксида церия (IV), который при температурах катализа 300–400 °C образует более устойчивые сульфаты. Поглощая оксид серы (VI), CeO<sub>2</sub> выполняет роль ловушки SO<sub>x</sub>, сохраняя высокую активность фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### Выводы

Разработанные каталитические металлоксидные Pd, Co-, Ce-оксидные композиции, нанесенные на ZrO<sub>2</sub>, а также сформированные на их основе структурированные катализаторы на блочных носителях сотовой структуры из кордиерита характеризуются достаточно высокой активностью, низким содержанием металлов платиновой группы, влаго- и сероустойчивостью в реакциях совместного восстановления оксидов азота (I), (II) монооксидом углерода: при температурах 300–350 °C достигаются 75–99 % конверсии N<sub>2</sub>O, NO и CO. Они могут быть использованы в качестве промышленных катализаторов комплексной очистки выбросных газов от оксидов азота и CO.

### Список литературы

1. Kroeze C. Nitrous oxide and global warming // Sci. Total Environ. — 1994. — Vol. 143, № 2–3. — P. 193–209.
2. Global Anthropogenic Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emissions: 1990–2020, Washington : Office of Atmospheric Programs, USEPA, 2006.
3. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide // Appl. Catal. B: Environmental. — 1996. — Vol. 9, № 1–4. — P. 25–64.
4. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoeffel K. et al. Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production: Where do we stand today? // Appl. Catal. B: Environmental. — 2003. — Vol. 44, № 2. — P. 117–151.
5. Centi G., Perathoner S., Vazzana F. Novel catalysts and catalytic technologies for N<sub>2</sub>O removal from industrial emissions containing O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> // Advances Environm. Res. — 2000. — Vol. 4, № 4. — P. 325–338.
6. Roy S., Marimuthu A., Hegde M.S., Madras G. High rates of NO and N<sub>2</sub>O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O<sub>2</sub> over nano crystalline Ce<sub>0.98</sub>Pd<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub> // Appl. Catal. B: Environmental. — 2007. — Vol. 71. — P. 23–31.
7. Chen W., Shen Q., Bartynski R.A. et al. Reduction of NO by CO on unsupported Ir : bridging the materials gap // Chem. Phys. Chem. — 2010. — Vol. 11. — P. 2515–2520.
8. Chang K.S., Peng X. NO presence effects on the reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Al-Pd-Co oxide catalysts // Ind. Eng. Chem. — 2010. — Vol. 16. — P. 455–460.
9. Zecchina A., Arean C.O., Groppo E. Highly Unsaturated CrII/SiO<sub>2</sub> Single-Site Catalysts for Reducing Nitrogen Oxides with CO : Reaction Intermediates and Catalytic Cycle // Chem. Cat. Chem. — 2010. — Vol. 2, № 3. — P. 259–262.
10. Boichuk T.M., Orlyk S.M. Effekt of NO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> on nitrous oxide conversion over Fe- and Co-containing zeolite and zirconia catalysts // Polish Journal of Chemistry. — 2008. — Vol. 82. — P. 141–147.
11. Бойчук Т.М., Стружко В.Л., Орлик С.Н. Восстановление N<sub>2</sub>O и NO на железо- и кобальтсодержащих катализаторах на основе H-ZSM-5 и ZrO<sub>2</sub> // Журн. прикл. химии. — 2010. — Vol. 83, № 10. — С. 1602–1609.
12. Rico-Perez V., Parres-Esclapez S., Illan-Gomez M. J. et al. Preparation, characterization and N<sub>2</sub>O decomposition activity on honeycomb monolith-supported Rh/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. — 2011. — Vol. 107, № 1–2. — P. 18–25.
13. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. Влияние вторичного носителя γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на физико-химические характеристики катализаторов трехмаршрутных превращений CO/NO/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> // Теорет. и эксперим. химия. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 50–54.

14. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Киев : Наук. думка, 1977. — 360 с.
15. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н. и др. Химическое конструирование бинарных ТWC-катализаторов для конверсии  $\text{NO}_x$ , CO и углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — С. 737–742.
16. Soloviev S.O., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the activity of  $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4$  / cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ) // J. Environ. Sci. — 2012. — Vol. 24, № 7. — P. 1327–1333.
17. Liotta L.F., Di Carlo G., Longo A. et al. Support effect on the catalytic performance of  $\text{Au}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts for CO and  $\text{CH}_4$  oxidation // Catal. Today. — 2008. — Vol. 139, № 3. — P. 174–179.

Поступила в редакцию 27.11.12

**Бойчук Т.М.<sup>1</sup>**, канд. хім. наук, **Банюк К.М.<sup>1,2</sup>**, **Сівченко Н.О.<sup>2</sup>**, аспірант, **Орлик С.М.<sup>1</sup>**, чл.-кор. НАН України, докт. хім. наук, професор

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії НАН України

просп. Науки, 31, 03028 Київ, Україна, e-mail: ipcukr@sovam.com

<sup>2</sup> Національний технічний університет України «КПІ»

просп. Перемоги, 37, корп. 4, 03056 Київ, Україна, e-mail: xtf@ntu-kpi.kiev.ua

## Нейтралізація оксидів азоту (I), (II) газових викидів на кобальт-церій-цирконійоксидних паладійованих катализаторах

Кобальт-церій-цирконійоксидні катализатори, доповані 0,1 % паладію, виявляють високу активність у реакціях відновлення закису азоту та сумісного відновлення оксидів азоту (I), (II) монооксидом вуглецю: ступінь перетворення  $\text{N}_2\text{O}$  70–85 % та NO 95–99 % досягається у діапазоні температур 300–350 °C. На їх основі сформовані структуровані катализатори (на блокових носіях стільникової структури)  $\text{Pd}/(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2 + (\text{ZrO}_2))$  / кордієрит для нейтралізації  $\text{N}_2\text{O}$  та NO промислових газових викидів. *Бібл. 17, табл. 3.*  
**Ключові слова:** Pd,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , оксиди азоту(I, II), CO.

**Boichuk T.M.<sup>1</sup>**, Candidate of Chemistry Sciences, **Banyuk K.M.<sup>1,2</sup>**, **Sivchenko N.A.<sup>2</sup>**, PhD Student, **Orlyk S.N.<sup>1</sup>**, Corresponding Member of NASU, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor

<sup>1</sup> Institute of Physical Chemistry of National Academy of Science of Ukraine

31, Nauky Prosp., 03028 Kiev, Ukraine, e-mail: ipcukr@sovam.com

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»

37, Peremoha Prosp., building 4, 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: xtf@ntu-kpi.kiev.ua

## Neutralization of Nitrogen Oxides (I), (II) of Gas Emissions on Cerium-Cobalt-Zirconium Oxide Catalysts Doped with Palladium

Cobalt-cerium-zirconium oxide catalysts doped with 0.1 wt. % palladium exhibit high activity in the reaction of nitrogen (I), (II) oxides reduction with carbon monoxide: 70–85 % of  $\text{N}_2\text{O}$  and 95–99 % of NO conversions are achieved in the temperature range of 300–350 °C. Structured catalysts (on the monolithic ceramic blocks with a honeycomb structure)  $\text{Pd}/(\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2 + (\text{ZrO}_2))$  / cordierite were synthesized for  $\text{N}_2\text{O}$  and NO neutralization of industrial gas emissions. *Bibl. 17, Table 3.*

**Key words:** Pd,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , nitrogen (I), (II) oxides, CO.

## Reference

1. Kroeze C. Nitrous oxide and global warming // Science of the Total Environment. — 1994. — Vol. 143, № 2–3. — P. 193–209.
2. Global Anthropogenic Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gas Emissions : 1990–2020, Washington: Office of Atmospheric Programs, USEPA, 2006.
3. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide // Applied Catalysis. B: Environmental. — 1996. — Vol. 9, № 1–4. — P. 25–64.
4. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoeffel K., Moulijn J.A. Formation and control of N<sub>2</sub>O in nitric acid production : Where do we stand today? // Applied Catalysis. B: Environmental. — 2003. — Vol. 44, № 2. — P. 117–151.
5. Centi G., Perathoner S., Vazzana F. Novel catalysts and catalytic technologies for N<sub>2</sub>O removal from industrial emissions containing O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub>. // Advances in Environmental Research. — 2000. — Vol. 4, № 4. — P. 325–338.
6. Roy S., Marimuthu A., Hegde M.S., Madras G. High rates of NO and N<sub>2</sub>O reduction by CO, CO and hydrocarbon oxidation by O<sub>2</sub> over nano crystalline Ce<sub>0.98</sub>Pd<sub>0.02</sub>O<sub>2-δ</sub> // Applied Catalysis. B: Environmental. — 2007. — Vol. 71. — P. 23–31.
7. Chen W., Shen Q., Bartynski R.A., Kaghazchi P., Jacob T. Reduction of NO by CO on unsupported Ir : bridging the materials gap // Chem. Phys. Chem. — 2010. — Vol. 11. — P. 2515–2520.
8. Chang K.S., Peng X. NO presence effects on the reduction of N<sub>2</sub>O by CO over Al-Pd-Co oxide catalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. — 2010. — Vol. 16. — P. 455–460.
9. Zecchina A., Areat C.O., Groppo E. Highly Unsaturated CrII/SiO<sub>2</sub> Single-Site Catalysts for Reducing Nitrogen Oxides with CO : Reaction Intermediates and Catalytic Cycle // Chem. Cat. Chem. — 2010. — Vol. 2, № 3. — P. 259–262.
10. Boichuk T.M., Orlyk S.M. Effekt of NO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> on nitrous oxide conversion over Fe- and Co-containing zeolite and zirconia catalysts // Polish Journal of Chemistry. — 2008. — Vol. 82. — P. 141–147.
11. Boichuk T.M., Struzhko V.L., Orlik S.N. Reduction of N<sub>2</sub>O and NO over H-ZSM-5 and ZrO<sub>2</sub>-Supported Iron- and Cobalt-Containing Catalysts // Journal of Applied Chemistry. — 2010. — Vol. 83, № 10. — C. 1602–1609. (Rus.)
12. Rico-Perez V., Parres-Esclapez S., Illan-Gomez M.J., Salinas-Martinez C.L., Bueno-Lopez A. Preparation, characterization and N<sub>2</sub>O decomposition activity on honeycomb monolith-supported Rh/Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> catalysts // Applied Catalysis. B: Environmental. — 2011. — Vol. 107, № 1–2. — P. 18–25.
13. Solov'ev S.A., Kurilets Ya.P., Orlik S.N. Effect of a second  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support on the physicochemical characteristics of catalysts for CO/NO/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> three-way conversions // Theoretical and Experimental Chemistry. — 2003. — Vol. 39, № 1. — P. 50–54. (Rus.)
14. Golodets G.I. Geterogenno-kataliticheskie reaktsii s uchastiem molekulyarnogo kisloroda (Heterogeneously Catalyzed Reactions Involving Molecular Oxygen). — Kiev : Naukova Dumka, 1977. — 360 p. (Rus.)
15. Bol'shakov A.M., Bol'shakova L.D., Shchegol'kov Yu.N., Makarov N.A., Sergeeva O.V. Chimicheskoe konstruirovaniye binarnih TWC-katalizatorov dlya konversii NO<sub>x</sub>, CO i uglevodorodov // Khimija v Interesah Ustojchivogo Razvitiya. — 2005. — Vol. 13. — P. 737–742. (Rus.)
16. Soloviev S.O., Kyriienko P.I., Popovych N.O. Effect of CeO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the activity of Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cordierite catalyst in the three-way catalysis reactions (CO/NO/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) // Journal of Environmental Sciences. — 2012. — Vol. 24, № 7. — P. 1327–1333.
17. Liotta L.F., Di Carlo G., Longo A., Pantaleo G., Venezia A.M. Support effect on the catalytic performance of Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for CO and CH<sub>4</sub> oxidation // Catalysis Today. — 2008. — Vol. 139, № 3. — P. 174–179.

Received November 27, 2012