

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научно-теоретический журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 52, № 3, 2016

УДК 544.431.2:544.476.2:544.478.41

Селективное восстановление оксидов азота (NO_x) оксигенатами и углеводородами на бифункциональных серебряно-оксидноалюминиевых катализаторах (обзор)

Н. А. Попович, С. А. Соловьев, С. Н. Орлик

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: natalie.popovych@ukr.net

Обобщены результаты дизайна серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов селективного восстановления оксидов азота NO_x органическими соединениями (оксигенаты, углеводороды). Проведен анализ возможных механизмов селективного восстановления NO_x и природы активных центров, показана роль компонентов композиции $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в проявлении СКВ-активности. Сопоставление результатов, полученных на различных серебряно-оксидноалюминиевых катализаторах, свидетельствует о перспективности применения структурированных систем $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит, которые обеспечивают практически полную конверсию NO с селективностью восстановления до молекулярного азота до 100 % при температурах 300–400 °С.

Ключевые слова: оксиды азота; селективное каталитическое восстановление; C_2 -, C_4 -спирты; C_3 -, C_8 -алканы; $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит; редокс-центры; кислотные центры.

Введение

Обезвреживание оксидов азота (NO_x) в обогащенных кислородом газовых выбросах промышленных предприятий и автомобильных двигателей, работающих в режиме «обедненной» топливной смеси, является одной из важных задач экологического катализа. Альтернативой аммиаку как селективному восстановителю оксидов азота для каталитической очистки кислородсодержащих промышленных газовых выбросов могут быть органические соединения. Процесс селективного каталитического восстанов-

ления (СКВ) NO_x с участием легких углеводородов интенсивно исследуется с 1990-х гг. Как перспективные катализаторы процесса СКВ NO_x органическими соединениями разных классов (углеводороды — алканы, алкены; оксигенаты — спирты и альдегиды) предложены композиции на основе цеолитов различных структурных типов (MFI, MOR, FAU, BEA) и оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2), содержащие оксиды 3d-металлов (Cu, Co, Fe) и благородные металлы (Ag, Pd, Pt). Привлекательность использования оксигенатов в роли восстановителей обусловлена тем, что они являются про-

дуктами неполного сгорания топлива в случае очистки выбросов мобильных источников. Результаты обширных исследований СКВ-процесса с участием различных органических восстановителей и каталитических систем обобщены в ряде обзоров [1—11].

В Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины ведутся систематические исследования, направленные на создание катализаторов для процессов селективного восстановления оксидов азота легкими углеводородами C_1 — C_4 . Разработан ряд катализаторов на основе цеолитов структуры пентасила (типа ZSM-5), природных и синтетических морденитов [12]. В результате изучения реакций восстановления NO индивидуальными углеводородами C_1 — C_4 сформулированы закономерности и корреляции, важные для понимания сложного механизма и природы активных центров процесса СКВ NO_x [13], в частности возрастание эффективности углеводородного восстановителя с увеличением числа углеродных атомов в молекуле, при этом олефины эффективнее алканов. Сравнение рядов реакционной способности углеводородов (которую определяли по максимальной конверсии NO и температуре ее достижения) с последовательностью изменения энергии разрыва связи R—H в молекуле углеводорода (потенциалами ионизации молекул углеводорода-восстановителя) показало, что существует антибатная зависимость между этими величинами. Это может свидетельствовать о том, что лимитирующая стадия процесса включает стадию активации углеводорода путем диссоциации связи R—H.

Каталитическую активность цеолитных катализаторов в реакциях превращения углеводородов связывают с наличием в их структуре кислотных центров [14]. Методами ИК-спектроскопии (адсорбция пиридина) и термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака показано, что значительная каталитическая активность в процессе СКВ NO_x определяется не только общей кислотностью катализатора, но и соотношением между кислотными центрами разной природы, а наиболее активные катализаторы наряду с катионами металлов содержат сильные кислотные центры Бренстеда [15].

Предложены оксидные катализаторы M_xO_y/ZrO_2 ($M = Co, Ce, Cr, Fe$), бинарные системы ZrO_2 — цеолит, Al_2O_3 — ZrO_2 с нанесенными оксидами переходных металлов, также допированные родием, и для процессов селективного восстановления NO_x легкими углеводородами (CH_4 , C_3H_6 , C_3H_8 — C_4H_{10}) установлена зависимость их активности от кислотных свойств поверхности (сила и тип кислотных центров). Результаты изучения кислотных

свойств поверхности катализаторов методом ТПД аммиака и ИК-спектроскопии (адсорбция пиридина) показали, что катализаторы с большей СКВ-активностью характеризуются наличием сильных кислотных центров Бренстеда [16—18].

СКВ-активность в отношении NO бинарных кобальт-индийоксидных катализаторов зависит от природы носителя (Al_2O_3 , ZrO_2 , их бинарные композиции), количества и способа введения активных компонентов, при этом катализаторы $(In_2O_3-CoO)/ZrO_2$ характеризуются высокой влагуостойчивостью (в присутствии H_2O конверсия NO в СКВ метаном достигает 86 % при 300 °C) [19].

Среди различных каталитических систем, предложенных для СКВ NO органическими восстановителями, серебряно-оксидноалюминиевые композиции характеризуются высокой активностью и селективностью восстановления до молекулярного азота [20—28]. Эффективность катализаторов Ag/Al_2O_3 зависит от класса органического восстановителя. Так, при использовании в роли восстановителя алканов наивысшая активность катализатора в восстановлении NO до N_2 обнаружена для *n*-октана, а минимальная активность — при использовании метана и этана [22, 23]. Как отмечалось выше, лимитирующей стадией в процессе СКВ оксидов азота углеводородами является разрыв связи R—H с образованием активных интермедиатов в результате их парциального окисления. Именно сложность активации углеводородов на поверхности Ag/Al_2O_3 объясняет необходимость высоких температур (>350 °C) для проявления каталитической активности. Недавно исследовано влияние структуры молекулы углеводородного восстановителя, в частности кратности связи C—C в ряду этан, этилен и ацетилен, на скорость восстановления оксидов азота на катализаторах Ag/Al_2O_3 [27]. Наивысшая эффективность восстановления наблюдалась при использовании C_2H_2 , что может быть связано с легкой активацией ацетилена на поверхности катализатора вследствие большей полярности связи C—H по сравнению с этиленом и этаном.

В 2000-е гг. интерес к серебряно-оксидноалюминиевым каталитическим композициям значительно возрос в связи с обнаружением промотирующего эффекта водорода, который присутствует в выхлопных газах дизельных двигателей (до 1 % об.), на процесс селективного восстановления оксидов азота [29]. Установление причины H_2 -эффекта в СКВ-процессах остается предметом интенсивных исследований [30—45].

Снизить температуру достижения высоких конверсий NO_x можно за счет использования как восстановителей оксигенатов, которые отличаются

большей реакционной способностью по сравнению с углеводородами. Впервые показано [21], что кислородсодержащие органические соединения, такие как этанол и ацетон, являются более эффективными восстановителями, чем пропен, в восстановлении оксидов азота в избытке кислорода на катализаторах $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, оксигенаты могут быть компонентами моторного топлива, что делает их перспективными восстановителями NO_x автомобильных выбросов. Значительное количество работ посвящено исследованию активности серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов в процессе СКВ NO_x этанолом [36—43]. При использовании $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в роли восстановителя катализаторы $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляют высокую активность, конверсия NO , близкая к 100 %, достигается в широком интервале температур (350—450 °C). Последние исследования посвящены изучению интермедиатов процесса СКВ NO_x этанолом на $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, механизма влияния водорода на активацию реагентов, природы и строения активных центров [44—48].

Для очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания оптимальной конструктивной формой катализатора являются блоки сотовой структуры, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными гранулированными катализаторами: высокая прочность, термостойкость, низкое газодинамическое сопротивление и удобство в эксплуатации. Формирование каталитического покрытия с необходимыми текстурными характеристиками на структурированных носителях является одной из наиболее сложных задач при разработке катализаторов такого типа. Основной проблемой получения высокоактивных структурированных серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов является нанесение на поверхность носителя сотовой структуры оксида алюминия определенной структурной модификации с учетом того, что сам Al_2O_3 проявляет СКВ-активность. Очевидно, поэтому катализаторы $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, сформированные на структурированных носителях (например, из кордиерита), недостаточно изучены в процессе СКВ NO_x органическими восстановителями. Кроме того, активность нанесенных на структурированные носители катализаторов $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ниже, чем массивных [42, 49—51]. Поэтому для создания высокопроизводительных катализаторов необходимо разработать методы формирования покрытия из Al_2O_3 на инертном носителе и последующего нанесения активной фазы — соединений серебра.

В настоящей работе обобщены результаты структурно-функционального дизайна серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов селективного восстановления оксидов азота C_2 -, C_4 -оксигенатами и C_3 -,

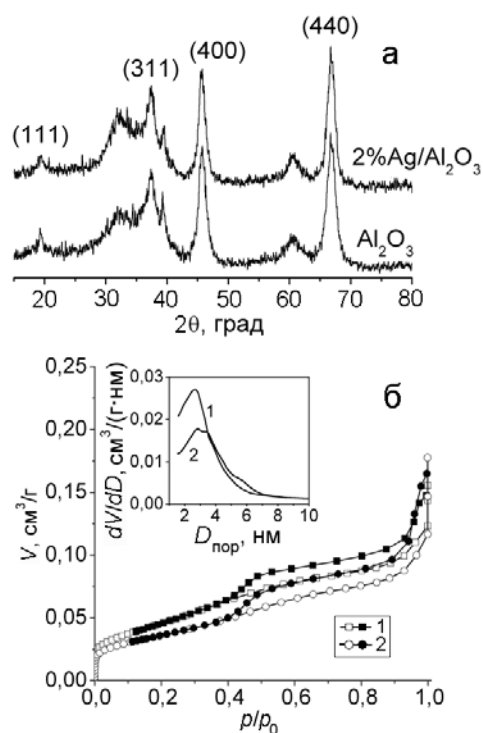


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и изотермы ад(де)сорбции азота (–196 °C) (б) образцов 45 % Al_2O_3 (1) и 0,3 % $\text{Ag}/45$ % Al_2O_3 (2), нанесенных на матрицы из кордиерита (вставка — распределение пор по диаметру).

C_8 -углеводородами на основе изучения роли компонентов каталитических композиций в проявлении бифункциональных свойств поверхности (редокс- и кислотно-основных), обеспечивающих СКВ-активность катализаторов.

СКВ NO_x спиртами C_2 , C_4 на катализаторах $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит

Как носитель катализаторов процесса СКВ NO_x чаще используют $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, хотя исследуются и другие структурные модификации оксида алюминия [52, 53]. В работе [54] серебро наносили на AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и промышленный Al_2O_3 . Гидроксильные группы AlOOH способствуют адсорбции ионов серебра на поверхности и образованию после прокаливании структур $\text{Ag}-\text{O}-\text{Al}$, что обеспечивает более высокую конверсию NO в процессе СКВ пропаном. Аналогичный результат получен и в случае селективного восстановления NO этанолом [46], наиболее активными оказались катализаторы, приготовленные из AlOOH . При исследовании влияния носителя на активность серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов в СКВ NO деканом авторы работы [55] обнаружили, что катализатор на основе

Таблица 1

Каталитическая активность серебряно-оксидноалюминиевых композиций, нанесенных на кордиерит, в СКВ NO этанолом и бутанолом (500 м. д. NO, 2000 м. д. C₁, 10 % O₂ в He, 30000 ч⁻¹)

Состав активной фазы	Конверсия NO, %/температурный интервал достижения, °C	
	Этанол	Бутанол
0,3 % Ag/18 % Al ₂ O ₃	80/310—330	62/300—330
0,3 % Ag/37 % Al ₂ O ₃	99/330—390	97/290—360
0,3 % Ag/45 % Al ₂ O ₃	99/280—430	98/330—380
0,6 % Ag/45 % Al ₂ O ₃	98/260—400	99/290—330
1,0 % Ag/45 % Al ₂ O ₃	98/260—370	99/260—300
1,5 % Ag/45 % Al ₂ O ₃	80/230—260	80/250—260

оксида алюминия, приготовленного золь-гель методом, проявляет более высокую активность по сравнению с промышленным Al₂O₃. Такой результат связывают с высокой кислотностью полученного образца, поскольку кислотные центры играют важную роль в формировании и стабилизации нанокластеров серебра на поверхности оксида алюминия.

С участием соавторов этой статьи разработан способ формирования на поверхности матрицы сотовой структуры из кордиерита слоя оксида алюминия [56], в соответствии с которым формирование покрытия осуществляли путем растворения металлического алюминия в КОН с последующим гидролизом образовавшейся соли и осаждением на поверхности кордиерита слоя гидроксида алюминия. После термической обработки на поверхности формируется оксид алюминия, который является смесью η- и γ-модификаций Al₂O₃ (рис. 1, а). Приготовленный оксид алюминия является мезопористым материалом, микропоры почти полностью отсутствуют (рис. 1, б). Удельная поверхность (БЭТ) для образца состава (% мас.) 0,3 % Ag/45 % Al₂O₃/кордиерит составляет 43 м²/г.

Роль компонентов катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит в проявлении СКВ-активности

Для выяснения роли компонентов бифункциональных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит проанализируем данные об их СКВ-активности при восстановлении C₂-, C₄-спиртами.

Каталитическую активность образцов характеризовали степенью превращения NO до N₂ и температурой ее достижения. Исследования проводили в установке проточного типа с использованием реакционных смесей (РС) состава 500—1000 м. д. NO,

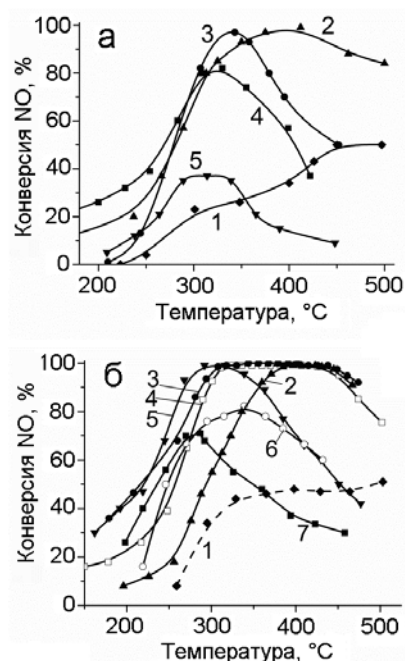


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии NO в процессе СКВ этанолом на катализаторах Ag/Al₂O₃/кордиерит с содержанием Al₂O₃ 27 (а) и 48 % мас. (б) и серебра 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4); 1,0 (5); 1,5 (6); 2,0 % мас. (7). РС: 500 м. д. NO, 1000 м. д. C₂H₅OH, 5 % O₂ в He, 15000 ч⁻¹.

2000 м. д. (в пересчете на C₁) C₂H₅OH/C₄H₉OH, 5,0—10,0 % об. O₂ в He с хроматографическим и хемилюминесцентным методом анализа реагентов и продуктов реакции. Методика каталитических экспериментов детально описана в работах [57, 58]. Отметим, что и в случае восстановления спиртами C₂, C₄ температурные зависимости конверсии NO описываются типичными для процесса СКВ куполо-

Таблица 2

Каталитическая активность серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов

Катализатор	Реакционная система	$X_{\max}(\text{NO}), \%/T, ^\circ\text{C}$ ($T_{50\%}$)	Литература
2,5 % Ag/Al ₂ O ₃	500 м. д. NO, 1250 м. д. C ₂ H ₅ OH, 10 % O ₂ , Ar, 40000 ч ⁻¹	97/310—360 (260)	[39]
4 % Ag/Al ₂ O ₃	800 м. д. NO, 1565 м. д. C ₂ H ₅ OH, 10 % H ₂ O, 10 % O ₂ , N ₂ , 50000 ч ⁻¹	97/340—440 (270)	[36, 42, 60]
4 % Ag/Al ₂ O ₃	800 м. д. NO, 783 м. д. <i>n</i> -C ₄ H ₉ OH, 10 % H ₂ O, 10 % O ₂ , N ₂ , 50000 ч ⁻¹	97/350—400 (240)	[6]
4 % Ag/Al ₂ O ₃ /кордиерит	C ₂ H ₅ OH/NO _x = 3 : 1, 30000 ч ⁻¹	88/400—460 (350)	[49]
AgCl/Al ₂ O ₃ /кордиерит	800 м. д. NO, 1565 м. д. C ₂ H ₅ OH, 10 % H ₂ O, 10 % O ₂ , N ₂ , 50000 ч ⁻¹	88/390—420 (310)	[42]
2 % Ag/Al ₂ O ₃	500 м. д. NO, 375 м. д. C ₈ H ₁₈ , 6 % O ₂ , 350 м. д. CO, 12 % H ₂ O, 10 % CO ₂ , He, 60000 ч ⁻¹	97/450—500 (360)	[53]
4 % Ag/Al ₂ O ₃	500 м. д. NO, 300 м. д. <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ , 10 % O ₂ , 6 % H ₂ O, He, 75000 ч ⁻¹	65/350—400 (310)	[55]

образными кривыми, снижение превращения NO при определенных температурах обусловлено увеличением скорости реакции глубокого окисления восстановителя кислородом (без его участия в процессе восстановления монооксида азота).

Оксид алюминия. Смесь η- и γ-модификаций Al₂O₃, нанесенного на поверхность кордиерита, обладает собственной каталитической активностью в процессе СКВ оксидов азота спиртами, хотя 40—50 % конверсия NO достигается при достаточно высоких температурах (~400 °C). Влияние содержания оксида алюминия на поверхности структурированного носителя (Al₂O₃/кордиерит) видно при сравнении температур достижения 50 % конверсии NO: на образце 48 % Al₂O₃/кордиерит она на 70 °C ниже, чем на образце 27 % Al₂O₃/кордиерит (рис. 2). Активация этанола на поверхности оксидноалюминиевого катализатора может осуществляться на кислотных центрах Льюиса — координационно-ненасыщенных катионах алюминия. Наиболее вероятными центрами активации являются тетракоординированные катионы алюминия, характеризующиеся наибольшей кислотностью [46, 59].

В процессе СКВ NO этанолом близкое к оптимальному содержание оксида алюминия в составе катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит составляет 42—48 % мас. Дальнейшее повышение содержания Al₂O₃ приводит к небольшому повышению активности катализатора при существенном усложнении технологии его приготовления.

В случае восстановления бутанолом активность катализаторов также существенно зависит от со-

держания компонентов (табл. 1). На катализаторе Ag/Al₂O₃/кордиерит с содержанием оксида алюминия 18 % мас. полное превращение NO не достигается независимо от содержания серебра. При увеличении содержания оксида алюминия в составе катализатора до 37 % мас. полное превращение оксида азота(II) достигается при содержании серебра 0,3 % мас. Однако температурный интервал достижения высоких конверсий NO в этом случае значительно уже, чем при восстановлении этанолом.

Роль серебра. Высокая активность катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит в процессе СКВ этанолом достигается при содержании серебра 0,1—0,3 % мас. (рис. 2). Увеличение содержания серебра от 0,1 до 0,3 % мас. приводит к понижению температуры достижения максимальной конверсии NO на 50—70 °C. При дальнейшем повышении содержания Ag до 1,0 % мас. наблюдается уменьшение температурного интервала достижения высоких конверсий NO. Так, для катализатора состава активной фазы 0,3 % Ag/48 % Al₂O₃ конверсия NO, близкая к 100 %, достигается в интервале температур 320—440 °C, тогда как для катализатора состава 1 % Ag/48 % Al₂O₃ — в интервале 300—330 °C. Дальнейшее повышение содержания серебра в составе катализаторов до 1,5—2,0 % мас. приводит к снижению конверсии NO, поскольку возрастает скорость глубокого окисления этанола кислородом без участия C₂H₅OH в восстановлении оксидов азота.

В процессе СКВ NO бутанолом на катализаторах Ag/45 % Al₂O₃/кордиерит содержание серебра не так

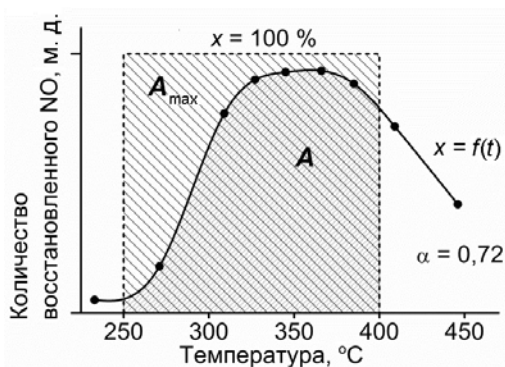


Рис. 3. Графическое изображение параметров A и A_{\max} для расчета коэффициента эффективности α в координатах температурной зависимости количества восстановленного NO ($t_1 = 250$ °C, $t_2 = 400$ °C).

существенно влияет на температурный интервал достижения высоких конверсий NO. Так, образцы, которые содержат 0,3 и 0,6 % мас. серебра, характеризуются лишь различными температурами достижения полного превращения NO (325 и 280 °C), при этом ширина температурного интервала, в котором достигаются высокие конверсии NO, практически одинакова. При увеличении содержания серебра до 1,0 % мас. снижается температура полного превращения NO (до 255 °C) и несколько уменьшается величина температурного интервала достижения высоких конверсий.

Вопросу влияния содержания серебра в катализаторах Ag/Al₂O₃ на их активность в процессе СКВ углеводородами и оксигенатами уделяется достаточно внимания в литературе [37, 39, 40, 42, 60—63]. При невысоком содержании (до 4 % мас. Ag) серебро на поверхности оксида алюминия находится в виде катионов Ag⁺ и субнанокластеров Ag_n^{δ+} ($n \leq 8$), что обеспечивает эффективность катализатора в селективном восстановлении NO. Более высокое содержание серебра приводит к образованию на поверхности катализатора металлических наночастиц, что способствует окислению восстановителя кислородом и снижению восстановления оксидов азота.

В присутствии разработанных структурированных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит максимальные конверсии оксида азота(II) в СКВ C₂-, C₄-спиртами достигаются для композиций состава (0,7—1,0) % Ag/Al₂O₃ (при отнесении количества серебра к массе Al₂O₃), в отличие от массивных серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов, для которых содержание Ag составляет 2,0—4,0 % мас. (табл. 2). Как видно, разработанный метод приготовления позволяет получить катализаторы Ag/Al₂O₃/кордиерит, которые характеризуются такой же

высокой активностью, как и массивные катализаторы Ag/Al₂O₃, и более высокой по сравнению с образцами, приготовленными многократным нанесением суспензии оксида алюминия на носитель из кордиерита.

Существенным отличием предлагаемых катализаторов являются величины удельной поверхности оксида алюминия и собственно катализатора. Поэтому при сопоставлении свойств катализаторов Ag/Al₂O₃ рассматривали не общее содержание серебра, а поверхностное, как отношение количества серебра в катализаторе к его удельной поверхности — $m_{\text{Ag}}/S_{\text{уд}}$, мг/м². Для оценки эффективности катализаторов СКВ NO с разной удельной поверхностью предложен [64] коэффициент эффективности α :

$$\alpha = A/A_{\max},$$

где A — интегральная величина, характеризующая количество NO, восстановленное на данном катализаторе в интервале температур $t_1 \div t_2$. Рассчитывается A по кривой зависимости количества восстановленного NO от температуры $x = f(t)$, полученной для катализатора в интервале температур $t_1 \div t_2$ (рис. 3):

$$A = \int_{t_1}^{t_2} x dt,$$

A_{\max} — интегральная величина, характеризующая количество NO, которое может быть восстановлено в интервале температур $t_1 \div t_2$, когда конверсия NO равна 100 %. A_{\max} определяется в координатах зависимости количества восстановленного NO от температуры $x = f(t)$ при $x = 100$ %.

Полезность введения критерия эффективности — коэффициента α обусловлена тем, что зависимости $x = f(t)$ для катализаторов селективного восстановления оксидов азота имеют вид куполообразных кривых с разной шириной температурного интервала, где достигаются высокие конверсии NO. Поэтому эффективность работы катализатора рационально оценивать не только по температуре достижения высокой конверсии NO, но и по температурному интервалу, в котором эти показатели достигаются. Например, на катализаторе 1,0 % Ag/48 % Al₂O₃/кордиерит (рис. 2) полная конверсия NO достигается при 270—300 °C, т. е. в диапазоне температур 30 °C. В присутствии катализатора 0,3 % Ag/48 % Al₂O₃/кордиерит полная конверсия NO наблюдается при 320—440 °C, т. е. в диапазоне температур 120 °C. Хотя в первом случае температура 100 % конверсии NO несколько ниже,

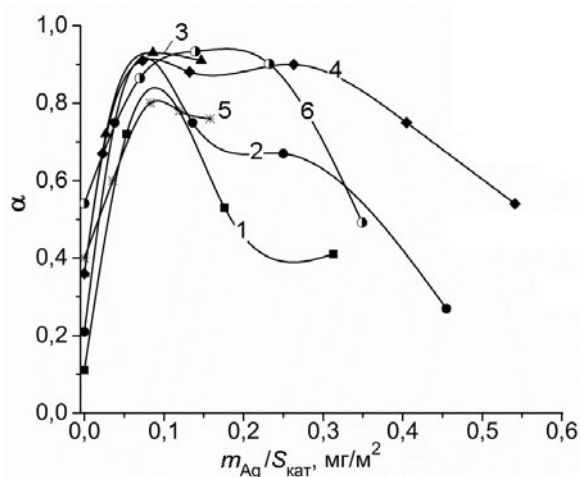


Рис. 4. Зависимость коэффициента эффективности α катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит от поверхностной концентрации серебра в процессе СКВ NO этанолом (1–5) и бутанолом (6) в температурном диапазоне 250–400 °С: 1 — 18 % Al₂O₃; 2 — 27 % Al₂O₃; 3 — 42 % Al₂O₃; 4 — 48 % Al₂O₃; 5 — Al₂O₃ [39]; 6 — 45 % Al₂O₃.

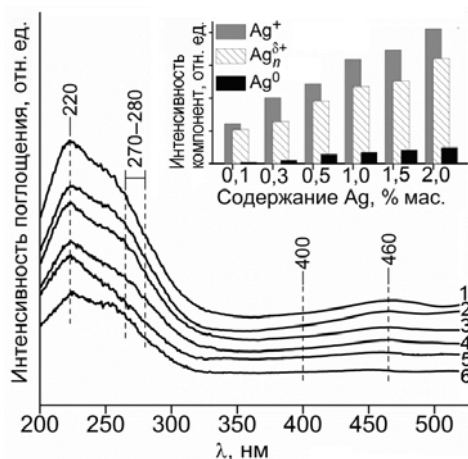


Рис. 5. Спектры диффузного отражения (ЭСДО) образца Ag/48 % Al₂O₃/кордиерит с содержанием серебра 2,0 (1), 1,5 (2), 1,0 (3), 0,5 (4), 0,3 (5) и 0,1 % мас. (6).

второй катализатор обеспечивает достижение высокой конверсии в более широком диапазоне температур. Для количественной оценки эффективности работы катализатора был выбран среднетемпературный интервал 250–400 °С, в котором происходит нейтрализация выхлопных газов [65].

Анализ зависимостей коэффициентов эффективности работы α катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит с различным содержанием оксида алюминия (18–48 % мас.) от поверхностной концентрации серебра (рис. 4) свидетельствует о том, что высокая степень использования серебра в катализаторах в

процессе СКВ NO этанолом достигается при изменении поверхностной концентрации Ag в диапазоне 0,06–0,11 мг/м². Это справедливо как для структурированных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит с различным содержанием серебра (кривые 1–4), так и для приведенных в литературе данных по массивным образцам Ag/Al₂O₃ [39] (кривая 5). В случае восстановления NO бутанолом лучшие показатели процесса достигаются при величине поверхностной концентрации серебра в катализаторе 0,09–0,22 мг/м². Отметим, что поверхностную концентрацию серебра чуть позже применили в работе [66] для анализа каталитических свойств Ag/Al₂O₃ и определили, что для процесса СКВ NO пропиленом оптимальная концентрация серебра в катализаторе Ag/Al₂O₃ составляет 0,07–0,12 мг/м².

Логично предположить, что при удельной концентрации до 0,22 мг/м² серебро на поверхности Al₂O₃ находится в высокодисперсном состоянии в виде катионов Ag⁺ и нанокластеров Ag_n^{δ+}, которые отвечают за селективное восстановление NO оксигенатами. Это подтверждается результатами исследования катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит методами электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в УФ-видимой области и РФЭ и оже-спектроскопии. Для катализаторов состава активной фазы (0,1–0,5) % Ag/48 % Al₂O₃ основные полосы поглощения в спектрах ЭСДО наблюдаются в области 220–280 нм (рис. 5) и обусловлены электронными переходами и переносом заряда в катионах Ag⁺ и нанокластерах Ag_n^{δ+} ($n \leq 8$) [63, 67].

При увеличении содержания серебра в катализаторе появляется плечо в области 450 нм, указывающее на наличие в образцах наночастиц металлического серебра Ag⁰ [63, 68, 69]. С повышением содержания серебра интенсивность данной полосы поглощения увеличивается, свидетельствуя об увеличении количества металлических частиц (Ag⁰). Наличие в образцах катализаторов серебра в разных валентных состояниях подтверждается также результатами исследования их методами РФЭ и оже-спектроскопии [57, 58]. Снижение СКВ-активности катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит при увеличении поверхностной концентрации серебра более 0,22 мг/м² можно объяснить протеканием реакции глубокого окисления спиртов кислородом на наночастицах металлического серебра (Ag⁰) практически без их участия в процессе восстановления NO.

Исследованию природы активных центров серебрено-оксидноалюминиевых катализаторов, особенно определению валентного состояния серебра и степени его дисперсности, в литературе уделяется значительное внимание [42, 52, 53, 61, 63, 68–72]. При этом представления о строении таких центров

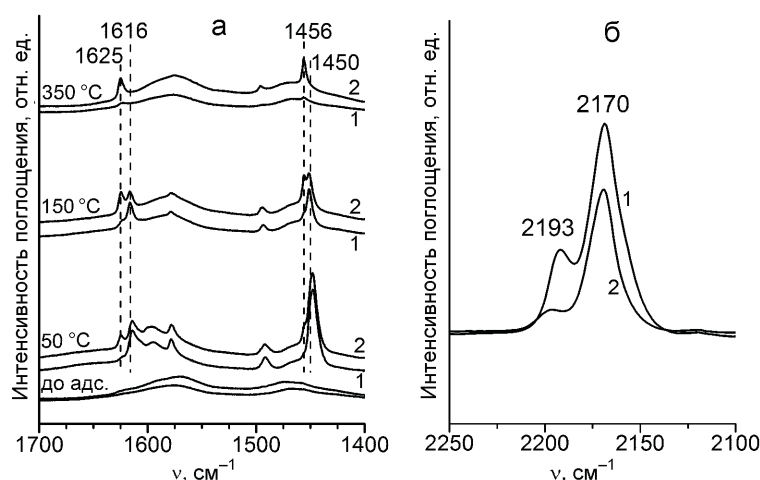


Рис. 6. ИК-спектры адсорбированного пиридина (а) на образцах Al_2O_3 (1) и 0,6 % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2) после термовакуумирования и адсорбированного СО (б) на образце 0,3 % $\text{Ag}/48\%$ Al_2O_3 /кордиерит при -173 °C и давлении 20 (1) и 1 Па (2).

различаются: активными центрами в СКВ NO_x принято считать ионы Ag^+ [68, 69, 72], нанокластеры окисленного серебра ($\text{Ag}_n^{\delta+}$, $n \leq 8$) [56, 57], поверхностные структуры типа $\text{Ag}-\text{O}-\text{Al}$ [48, 63] как индивидуально, так и совместно друг с другом.

Авторы [69] установили, что ионы Ag^+ , которые преобладают на поверхности оксида алюминия при содержании серебра до 2 % мас., отвечают за селективное восстановление NO в N_2 на $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в СКВ высшими углеводородами (*n*-гексан, *n*-октан). В работе [72] предположили, что ионы Ag^+ в матрице оксида алюминия являются активными центрами восстановления NO пропаном, тогда как протекание глубокого окисления восстановителя связывают с центрами металлического Ag . Методами EXAFS- и XANES-спектроскопии установлено, что наиболее активный образец 4,5 % $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ содержит ионы Ag^+ в составе алюмината серебра ($\beta\text{-AgAlO}_2$).

Поскольку металлическое серебро снижает СКВ-активность $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов, то в работе [63] наночастицы Ag^0 удаляли с поверхности $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ путем обработки раствором азотной кислоты. На поверхности катализаторов, полученных таким методом, остаются только ионы серебра, связанные с алюминием ($\text{Ag}-\text{O}-\text{Al}$), на которых происходит активация углеводородного восстановителя, в результате чего снижается температура достижения высоких конверсий NO до N_2 . Вместе с тем при отсутствии в катализаторе наночастиц металлического серебра увеличивается количество продуктов неполного окисления углеводородного восстановителя (CO , альдегиды), которые образуются на центрах $\text{Ag}-\text{O}-\text{Al}$. В работе [73] исследования активности катализатора, содержащего $\beta\text{-AgAlO}_2$, в процессе СКВ NO пропаном и

результаты EXAFS-спектроскопии *in situ* показали, что активными центрами серебряно-оксидноалюминиевого катализатора являются двумерные оксидные нанокластеры $\text{Ag}_n^{\delta+}$ со средним координационным числом, равным 2 ($\text{Ag}-\text{Ag}$ и $\text{Ag}-\text{O}$), а не алюминат серебра.

Строение кластеров серебра на поверхности оксида алюминия является предметом научных дискуссий. Структуру $\text{Ag}_n^{\delta+}$ на поверхности как оксида алюминия, так и модельных цеолитных образцов (MFI, BEA) изучают с привлечением различных инструментальных методов в условиях проведения СКВ-процесса (*in situ*): УФ-видимая ЭСДО, РФЭС, рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS и XANES), а также теоретическими методами, в частности с использованием теории функционала плотности (DFT). Так, для модельных Ag -содержащих систем на основе цеолита структурного типа MFI показано, что активными центрами селективного восстановления NO углеводородами являются нанокластеры $\text{Ag}_4^{\delta+}$ [71, 74–76]. Методом РФЭС *in situ* для модельных катализаторов $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, содержащих наночастицы Ag двух размеров (1 и 3 нм), установлено [77], что при обработке кислородом наночастицы Ag размером 1 нм окисляются с образованием кластеров AgO_x . При их взаимодействии с NO образуются нитрит-нитратные аддукты, локализующиеся как на кластерах серебра, так и на поверхности Al_2O_3 . Наночастицы серебра большего размера (3 нм) более стабильны, и переход $\text{Ag}^0 \rightarrow \text{AgO}_x$ затруднен, в результате чего замедляется образование поверхностных интермедиатов целевой реакции.

В работах [57, 58] показано, что роль нанокластеров серебра на поверхности серебряно-оксидно-алюминиевых катализаторов заключается в формировании как окислительно-восстановительных, так и кислотно-основных центров. Методом ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов (пиридина и СО) установлено, что введение серебра повышает как общую концентрацию, так и силу кислотных центров Льюиса поверхности катализатора. В ИК-спектрах адсорбированного пиридина (рис. 6, а) и СО (рис. 6, б) на серебряно-оксидноалюминиевых образцах присутствуют полосы поглощения, которые можно отнести к координационно-ненасыщенным катионам алюминия и серебра. Образование кислотных центров Льюиса, включающих серебро, может происходить в результате его взаимодействия с кислородом газовой фазы либо решеточным кислородом оксида алюминия [78].

Адсорбция реакционноспособных интермедиатов процесса селективного восстановления NO октаном на активных центрах серебра, в том числе на границе раздела фаз с оксидом алюминия, показана кинетическим методом изотопного перехода в условиях стационарного состояния системы (SSITKA) [79]. Применение кинетического метода совместно с DRIFT-спектроскопией *in situ* с масс-спектрометрическим контролем [43] позволило установить, что в процессе СКВ NO этанолом активация восстановителя происходит на ионах/кластерах серебра и на границе раздела фаз Al—Ag.

Влияние алюминия в составе цеолита BEA на характеристики центров серебра и протекание процесса СКВ NO этанолом изучено для модельных цеолитных катализаторов AgBEA с разной степенью деалюминирования (Si/Al = 12, 100, 200, 1000) [80, 81]. Установлено, что присутствие нанокластеров серебра Ag_n^{δ+} и сильных кислотных центров Льюиса на поверхности цеолитных катализаторов AgBEA определяет их СКВ-активность.

Изучению структуры активных центров, включающих серебро и алюминий, на поверхности катализаторов Ag/Al₂O₃ посвящены работы последних лет [46—48, 82]. Стабилизация ионов серебра на поверхности оксида алюминия может происходить с образованием центров Ag—O—Al_{tetra} и Ag—O—Al_{octa} (Al_{tetra} и Al_{octa} — атом алюминия в тетра- и октаэдрической координации соответственно). Методом DFT показано, что для стабилизации серебра энергетически более выгодны центры Al_{octa}, однако адсорбция ключевых интермедиатов происходит на центрах Ag—O—Al_{tetra}. Установлена корреляция между количеством структур, включающих Al_{tetra}, и скоростью селективного

восстановления NO до N₂ этанолом, что подтверждает важную роль алюминия в составе катализаторов Ag/Al₂O₃ для протекания СКВ-процесса.

Селективное восстановление NO_x алканами (C₃, C₈) на катализаторах Ag/Al₂O₃/кордиерит

Углеводороды C₃—C₁₀ являются продуктами неполного сгорания топлива в дизельных двигателях и бензиновых, работающих на «обедненных» смесях, и применяются как восстановители оксидов азота, в частности в присутствии серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов [30, 61, 69, 71—76]. Поэтому представляет интерес изучение поведения разработанных катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит в селективном восстановлении NO_x алканами C₃, C₈ в сравнении с оксигенатами [83].

Зависимость активности катализатора от содержания серебра в процессе СКВ NO алканами аналогична таковой при восстановлении оксидов азота спиртами. Увеличение концентрации серебра от 0,1 до 0,3 % мас. в составе катализаторов Ag/46 % Al₂O₃/кордиерит приводит к понижению температуры максимально достигнутой конверсии NO (68 %) на 35 °С в процессе СКВ NO пропаном (табл. 3). При повышении содержания Ag до 0,5 % мас. наблюдается уменьшение конверсии NO до 57 %; при содержании серебра 1,0 % мас. происходит дальнейшее снижение СКВ-активности катализатора. При восстановлении пропаном наибольшие значения конверсии NO достигаются при содержании серебра 0,3 % мас. в составе катализаторов Ag/46 % Al₂O₃/кордиерит. Снижение СКВ-активности катализаторов при увеличении содержания серебра до 1,0 % мас. как при восстановлении NO пропаном (уменьшение максимальной конверсии NO от 70 до 30 %), так и в случае восстановления октаном (от 67 до 45 %) можно объяснить преимущественным протеканием реакции глубокого окисления алкана кислородом на металлических наночастицах Ag⁰, поскольку с повышением содержания серебра доля металлических наночастиц на поверхности Ag/46 % Al₂O₃/кордиерит увеличивается (рис. 5). Оптимальное содержание серебра в катализаторе Ag/46 % Al₂O₃/кордиерит процесса СКВ NO алканами возрастает с увеличением углеродной цепи молекулы восстановителя и составляет 0,3 % мас. Ag при восстановлении пропаном, 0,5 % мас. — октаном.

В процессе СКВ NO октаном температуры начала восстановления и достижения высоких конверсий NO ниже на 80—100 °С, чем в случае пропана. Известно, что реакционная способность C₈H₁₈ выше, чем C₃H₈, что обусловлено уменьшением энергии

Таблица 3

Каталитическая активность серебряно-оксидноалюминиевых композиций, нанесенных на кордиерит, в СКВ NO пропаном и октаном (500 м. д. NO, 2000 м. д. C₁, 10 % O₂, 2 % H₂O в He, 48000 ч⁻¹)

Состав активной фазы	Конверсия NO, %/температурный интервал достижения, °С	
	Пропан	Октан
0,3 % Ag/37 % Al ₂ O ₃	54/485—505	54/400—430
0,1 % Ag/46 % Al ₂ O ₃	68/520—535	50/400—420
0,3 % Ag/46 % Al ₂ O ₃	68/485—505	60/350—385
0,5 % Ag/46 % Al ₂ O ₃	57/455—500	66/350—370
1,0 % Ag/46 % Al ₂ O ₃	30/480—505	44/350—370

диссоциации связи R—H с удлинением углеродной цепи молекулы в ряду нормальных алканов [84]. Подтверждением этого является различие температур окисления октана и пропана до CO и CO₂. Так, степень превращения C₈H₁₈ составляет 50 % при температуре 325 °С, а C₃H₈ — 25 % при 435 °С в присутствии катализатора 0,5 % Ag/46 % Al₂O₃/кордиерит (при 50 % конверсии NO). Это может свидетельствовать о том, что лимитирующая стадия процесса включает стадию активации восстановителя путем разрыва связи R—H. Кроме того, теплота адсорбции нормальных алканов возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле [69, 85], поэтому восстановление NO октаном при более низких температурах может быть обусловлено ослаблением конкурирующей адсорбции NO и H₂O.

Сравнение полученных результатов по СКВ-активности катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит (табл. 1 и 3) свидетельствует о том, что спирты характеризуются большей реакционной способностью по сравнению с углеводородами в процессе селективного восстановления NO_x. Так, в присутствии образца 0,3 % Ag/37 % Al₂O₃/кордиерит максимальная конверсия NO (99 %) в случае восстановления спиртами C₂, C₄ достигается в температурном интервале 300—330 °С, в то время как при восстановлении пропаном и октаном на этом образце достигается только 54 % конверсия NO при 485 и 400 °С соответственно.

По-видимому, активация алканов с образованием реакционноспособных интермедиатов (парциальное окисление с образованием оксигенатов) является лимитирующей стадией процесса селективного восстановления NO и требует более высоких температур. Кроме того, влияние конкурирующей адсорбции NO и H₂O меньше в случае оксигенатов, нежели алканов, что было экспериментально подтверждено

недавно с применением метода ЯМР [28]. Сила взаимодействия между молекулами адсорбата (*n*-октан, этанол) и адсорбентом — катализатором Ag/Al₂O₃, которую оценивали по отношению времени спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, меньше для молекул алкана, чем спирта. Поэтому ингибирующее влияние молекул воды на адсорбцию и дальнейшее парциальное окисление этанола на активных центрах катализатора меньше, чем *n*-октана.

Таким образом, роль серебра в составе катализаторов Ag/Al₂O₃ процесса СКВ NO_x как оксигенатами, так и углеводородами заключается в формировании окислительно-восстановительных и кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов.

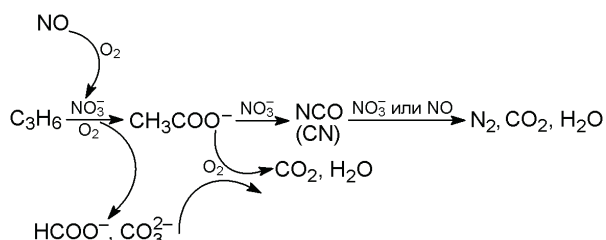
Возможные механизмы СКВ-процесса

Для осуществления научного поиска эффективного катализатора какой-либо реакции необходимы сведения о механизме ее протекания, тем более для такого сложного процесса как восстановление оксидов азота в окислительной атмосфере, поэтому целый ряд работ в литературе по процессам de-NO_x посвящен изучению механизма восстановления NO_x углеводородами на различных каталитических системах [1, 86—95]. Так, еще в обзоре [1] (1995 г.) было отмечено, что определение активного центра в процессе СКВ NO углеводородами более сложно, нежели в случае большинства гетерогенно-каталитических реакций. Согласно [1] существуют центры: 1) на которых NO активируется окислением, образуя NO₂; 2) где происходит взаимодействие N-содержащих молекул; 3) активации углеводородов; 4) образования CO_x.

В работе [86] методом ИК-спектроскопии *in situ* исследован механизм селективного восстановления NO пропеном на Al₂O₃. Особое внимание уделено адсорбированному на поверхности оксида алюминия частицам ацетатов (которые образуются из пропена в стационарных условиях) и нитратов (образуются в результате взаимодействия NO и O₂). Нитраты могут окислять как C₃H₆, так и частицы CH₃COO⁻, восстанавливаясь до N₂. Роль кислорода в процессе СКВ заключается в активации пропена и оксида азота в реакционноспособные частицы и, как следствие, в инициировании протекания реакции.

Реакционная способность разных азотсодержащих аддуктов как возможных интермедиатов в СКВ NO органическими соединениями на Al₂O₃ исследована в [87] методом ИК фурье-спектроскопии в температурном интервале 60—610 °С. Как модельные соединения использовали *трет*-бутил-нитрил-N-оксид (*t*-CNO), *трет*-бутил-изоцианат и *трет*-бутил-цианид (*t*-CN). Реакционную способность указанных органических соединений изучали в реакциях разложения и окисления в потоках O₂ или NO₂, т. е. в условиях, близких к СКВ-процессу. Эти исследования показали, что *t*-CNO легко изомеризуется до *t*-NCO с последующим разложением до CO₂ и 1-бутиламина. Сделано предположение, что нитрил-N-оксиды как возможные интермедиаты образуются в условиях СКВ NO углеводородами с превращением в последующих стадиях в молекулярный азот (N₂).

Методом ИК фурье-спектроскопии *in situ* в работе [88] исследован механизм СКВ NO пропеном на катализаторе Cu-Al₂O₃, который содержит ионы Cu²⁺ на поверхности алюминатной фазы. В реакционной смеси NO + C₃H₆ + O₂ в результате парциального окисления пропена образуются частицы ацетата, стабильные в атмосфере NO, а при взаимодействии с NO + O₂ на поверхности катализатора образуются изоцианатные частицы Cu-NCO, а также N₂ и CO₂ в газовой фазе. Предложена следующая схема превращений:

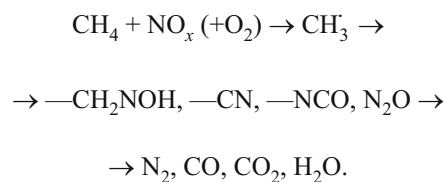


Из приведенной схемы следует, что ацетаты и нитраты (которые образуются в результате взаимодействия NO и O₂) реагируют, генерируя

изоцианатные частицы Cu-NCO. Последние реагируют с нитратами либо с NO, образуя N₂ и CO₂.

При исследовании СКВ NO олефинами (этилен и пропилен) на Cu-Al₂O₃ в работе [89] особое внимание уделено образованию таких продуктов как N₂O, HCN, NH₃. Методами температурно-программированной поверхностной реакции и ИК фурье-спектроскопии *in situ* в сухих реакционных смесях выявлены поверхностные соединения — прекурсоры аммиака и цианида. Предложен механизм, в соответствии с которым азотсодержащие частицы (нитрилы или оксимы) реагируют с поверхностными изоцианатами и/или частицами цианида. Гидролиз изоцианатного интермедиата приводит к образованию аммиака.

В работе [90] предложен гетерогенно-гомогенный механизм СКВ NO_x метаном в присутствии наночастиц Y₂O₃. Радикалы CH₃, образующиеся на поверхности катализатора, превращаются в газовой фазе в CO, CO₂, H₂O, N₂ через нитрозометан как начальный интермедиат, а также частицы —CH₂NOH, —CN, —NCO и N₂O как последующие интермедиаты, т. е. рассматривается последовательность возможных превращений:



Реакционноспособные нитрометан и *трет*-бутил-нитрит применяли как возможные модельные интермедиаты реакции СКВ NO углеводородами на катализаторах γ-Al₂O₃, 1,2 % Ag/Al₂O₃, 10 % Ag/Al₂O₃, 0,4 % Co/Al₂O₃ в работе [91] с изучением их адсорбции методом DRIFT-спектроскопии. Авторы отмечают, что на катализаторах γ-Al₂O₃ и 0,4 % Co/Al₂O₃ в СКВ NO пропеном образование NO₂ не наблюдалось по реакции прямого окисления монооксида азота кислородом. На поверхности γ-Al₂O₃, 1,2 % Ag/Al₂O₃, 0,4 % Co/Al₂O₃ обнаружили частицы изоцианатов и цианидов, образованные в результате адсорбции нитрометана, а при адсорбции *трет*-бутил-нитрита фиксировали нитратные частицы. При окислении нитрометана на указанных катализаторах образуется главным образом NH₃, а окисление *трет*-бутил-нитрита приводит к образованию NO и NO₂. Образование азота происходит благодаря реакциям органических нитро- (—NO₂) и нитритосоединений (—O—N=O) и их производных, причем на катализаторах, содержащих небольшое количество серебра, преимущественно образуются

Таблица 4

Возможные интермедиаты СКВ NO углеводородами и оксигенатами

Катализатор	Реакционная система	Возможные интермедиаты	Литература
Al ₂ O ₃	NO—C ₃ H ₆ /O ₂	CH ₃ COO ⁻ (ацетат-ион), NO ₃ ⁻ (нитрат-ион)	[86]
Cu/Al ₂ O ₃	NO—C ₃ H ₆ /O ₂	CH ₃ COO ⁻ , —NCO (изоцианат), —CN (цианид), HCOO ⁻ (формиат-ион), CO ₃ ²⁻ (карбонат-ион)	[88]
Cu/Al ₂ O ₃	NO—C ₂ H ₄ (C ₃ H ₆)/O ₂	—CN, —NCO, =CNOH (оксим)	[89]
Ag/Al ₂ O ₃ , Co/Al ₂ O ₃	NO—C ₃ H ₆ /O ₂	—NO ₂ (нитро-), —ONO (нитрито-частицы)	[91]
Ag/Al ₂ O ₃	NO—C ₅ H ₅ OH/O ₂	NO ₃ ⁻ (нитрат-ион)	[34, 103—105]
		—O—CH=CH—R (енолят-ион), CH ₃ COO ⁻	[24, 36, 46, 110, 111]
		C ₂ H ₅ O (этоксигруппа), CH ₃ COO ⁻ , CH ₃ NO ₂ , —NCO	[107, 109]
		R—NO ₂ и R—ONO, —CN, —NCO	[6, 24, 36, 43, 60, 79, 112]

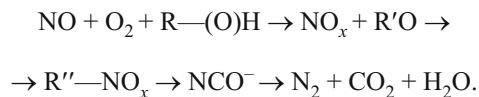
органические нитросоединения, а на допированных кобальтом — органические нитритосоединения.

Таким образом, анализ приведенных выше работ свидетельствует о том, что предложенные в литературе схемы механизмов процесса СКВ NO отличаются для каждой отдельной каталитической системы и используемого восстановителя. В табл. 4 представлены частицы и соединения, которые рассматриваются в приведенных работах как возможные интермедиаты реакции селективного восстановления монооксида азота углеводородами. Поэтому сегодня не представляется возможным общее однозначное трактование механизма протекания процесса селективного восстановления NO органическими соединениями.

В работах 2000-х гг., посвященных СКВ NO органическими восстановителями в присутствии серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов [36, 37, 96, 97], исследование механизма процесса включает изучение структуры адсорбированных нитратных (NO_x) и органических (R'O) аддуктов, а также поверхностных интермедиатов методом DRIFT-спектроскопии *in situ*. Многие вопросы относительно деталей механизма реакции не ясны, установлены лишь некоторые общие свойства поверхностных нитратных и органических соединений, практически полностью отсутствует информация о стадии образования нитроорганических соединений (R''—NO_x), строении их органической составляющей (R) и механизме их превращения в молекулярный азот.

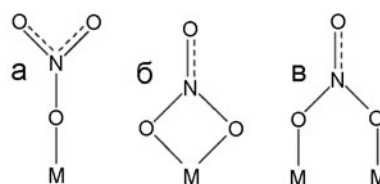
Анализ собственных результатов по селективному восстановлению NO C₂-, C₄-спиртами и C₃-

C₈-алканами в присутствии катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит и данных литературы позволяет представить схему возможного механизма СКВ-процесса как последовательность превращений



Активация оксидов азота. Для различных типов катализаторов СКВ-процесса общепринято, что газообразный или адсорбированный NO₂ является начальным интермедиатом селективного восстановления NO до N₂ [98—100]. Ключевая роль нитратов, которые образуются при адсорбции NO₂ на поверхности катализатора, отмечена и в случае катализаторов на основе оксида алюминия [101], включая Ag/Al₂O₃ [102].

При взаимодействии NO₂ и/или NO с кислородом на поверхности Al₂O₃ и Ag/Al₂O₃ образуются адсорбированные моно- (а), бидентатно (б) связанные и мостиковые (в) нитратные аддукты [103]:



В работе [104] образование и строение поверхностных нитратов на Al₂O₃ и Ag/Al₂O₃ изучали методом DRIFT-спектроскопии. Поскольку для

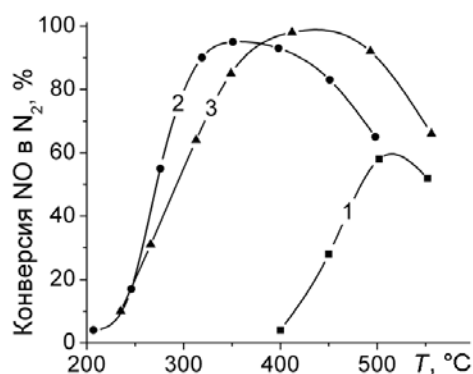


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии NO в процессе СКВ на катализаторе 0,3 % Ag/46 % Al_2O_3 /кордиерит с восстановителями этилен (1), этанол (2) и ацетальдегид (3). PC: 500 м. д. NO, 2000 м. д. C_1 , 10 % O_2 , 2 % H_2O в He, 50000 ч^{-1} .

катализаторов Al_2O_3 и Ag/ Al_2O_3 не обнаружено разницы в спектрах $(\text{NO}_3^-)_{\text{адс}}$, то сделан вывод, что адсорбция нитратов происходит в основном на катионах Al^{3+} оксида алюминия. Адсорбция нитратных аддуктов может происходить и на серебряных центрах, однако при невысокой температуре (200—250 °C) [34]. Расчеты по методу теории функционала плотности показали, что адсорбция NO и NO_2 на кластерах серебра (4—8 ионов Ag) приводит к образованию преимущественно мостиковых нитратных аддуктов [105].

Результаты изучения реакционной способности поверхностных нитратов методами DRIFT-спектроскопии *in situ* и температурно-программированной десорбции смеси NO + O_2 отражены в работах [34, 103]. Термическая стабильность поверхностных нитратов изменяется в следующем порядке: монодентатные ($T_{\text{дес}} = 480$ °C) > бидентатные ($T_{\text{дес}} = 300$ °C) > мостиковые ($T_{\text{дес}} = 250$ °C). В присутствии восстановителя (этанола) в газовой смеси в DRIFT-спектрах полосы поглощения, соответствующие монодентатным нитратам, отсутствуют даже при 150 °C. При исследовании образования —NCO в зависимости от реакционной способности адсорбированных нитратов различной структуры газовую смесь NO + O_2 заменяли на $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2$ (при 250 °C). Полосы поглощения мостиковых нитратов в спектрах не обнаружены, интенсивность полос поглощения монодентатных нитратов резко уменьшалась с практическим исчезновением в течение 5 мин. Пики, соответствующие бидентатным нитратам, оставались без изменений, вместе с тем увеличивалась интенсивность полосы поглощения —NCO. Таким образом, можно сделать вывод, что в присутствии в реакционной смеси одновременно

этанола и кислорода реакционная способность монодентатных нитратов выше, чем бидентатных.

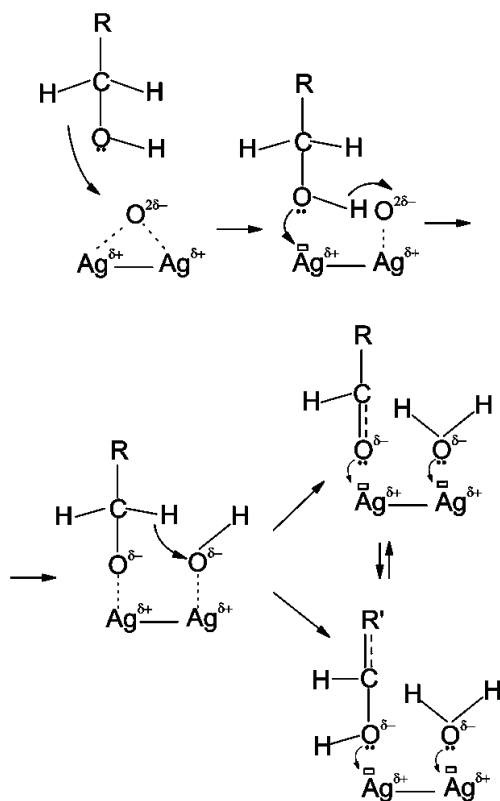
Активация восстановителя. Активация восстановителя в присутствии катализатора Ag/ Al_2O_3 может осуществляться по нескольким маршрутам на различных центрах поверхности — кислотных центрах Льюиса: координационно-ненасыщенных катионах алюминия или на центрах, включающих серебро, с участием реакционноспособного кислорода. Так, при использовании как восстановителя этанола активация может проходить с образованием продуктов его частичного окисления или дегидратации.

Из сравнения температурных зависимостей восстановления NO этанолом, ацетальдегидом и этиленом (рис. 7) видно, что восстановление этанолом и ацетальдегидом осуществляется в одном температурном диапазоне, тогда как в случае этилена конверсия NO значительно ниже даже при более высокой температуре. Очевидно, активация этанола протекает путем его частичного окисления и не включает стадию дегидратации до этилена.

В роли поверхностных интермедиатов — продуктов частичного окисления этанола в процессе СКВ рассматривают енолят- (этенол) [6, 24, 36, 43, 106—108] и/или ацетат-ионы [108, 109]. В работе [24] для определения пути образования енольных соединений в процессе СКВ NO спиртами исследования проведены методом DRIFT-спектроскопии. В спектрах образца Ag/ Al_2O_3 в потоке NO + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2$ присутствуют полосы поглощения, которые отнесены к енольным соединениям, ацетат-ионам, адсорбированным нитратам и изоцианатам (—NCO). Показано, что енолы преобладают на поверхности катализатора при частичном окислении этилового спирта кислородом при температуре 200—400 °C, при повышении температуры до 500 °C происходит дальнейшее окисление енолов до ацетатов. При замене газового потока на NO + O_2 , т. е. удалении восстановителя из реакционной смеси, наблюдалось резкое снижение интенсивности полос поглощения енолов и появление нового пика, отвечающего —NCO. После того как енольные соединения полностью прореагировали с NO_x , на поверхности катализатора преобладали ацетаты и нитраты, а концентрация —NCO была незначительной. По-видимому, низкая реакционная способность ацетатов (CH_3COO^-) приводит к тому, что взаимодействие ацетатов и нитратов не играет важной роли в образовании изоцианатов [36, 60].

С учетом результатов собственных исследований и описанных в литературе авторами [58] предложена возможная схема активации спиртов (как оснований

Льюиса) на кислотных центрах, которые включают серебро, с образованием енолов и альдегидов:



В работах [110, 111] в роли интермедиатов процесса СКВ предложены циклические енольные соединения, которые образуются в результате реакций частичного окисления этанола до ацетальдегида и его альдольной конденсации. Продуктами температурно-программированной десорбции смеси $C_2H_5OH + O_2$ с поверхности образца Ag/Al_2O_3 идентифицированы C_3H_6 , C_3H_4O и C_4H_6O , которые могут образовываться при разложении енольных соединений с более длинной цепью, чем этенол. Енольные соединения ($RCH=CH-O-Al$) и ацетат-ионы могут образовываться при частичном окислении этанола на катионах Al^{3+} оксидноалюминиевого катализатора [43]. В присутствии катализатора Ag/Al_2O_3 енолы образуются преимущественно на катионах и нанокластерах серебра либо на центрах, соседних с ними ($RCH=CH-O-Ag$ и $RCH=CH-O-Al-O-Ag$), в отличие от ацетатов, которые адсорбируются преимущественно на катионах алюминия. Адсорбированные на Ag -центрах енолы более реакционноспособны в реакции с $NO + O_2$, чем енолы и ацетаты на Al -центрах.

Другой маршрут активации этанола в процессе СКВ предложен в работах [107, 109] и включает стадию диссоциативной адсорбции C_2H_5OH с образованием атомарного водорода и этокси групп с

последующим их дегидрированием и частичным окислением до ацетатов. Вместе с тем ранее в работе [36] показано, что при использовании уксусной кислоты как восстановителя в процессе СКВ NO_x на Ag/Al_2O_3 достигнутая конверсия оксидов азота составила 58 % при $350^\circ C$ в отличие от практически полной конверсии NO_x при восстановлении этанолом и ацетальдегидом в одинаковых условиях эксперимента.

При селективном восстановлении NO_x пропаном на поверхности катализатора Ag/Al_2O_3 методом DRIFT-спектроскопии *in situ* также идентифицированы енольные и ацетатные соединения [36, 106]. Однако в отличие от этанола в случае пропана на поверхности Ag/Al_2O_3 преобладают ацетаты, которые характеризуются более низкой реакционной способностью в реакции с $NO + O_2$, чем енолы. В селективном восстановлении NO_x *n*-гексаном ацетаты также рассматриваются как интермедиаты процесса [102]. Кроме того, установлено, что скорость образования ацетатов при частичном окислении углеводородов на поверхности Ag/Al_2O_3 уменьшается в ряду *n*-гексан > пропен > 2,2-диметилбутан > *n*-бутан > пропан, при этом наблюдается симбатное изменение скорости восстановления NO в СКВ-процессе с использованием соответствующих восстановителей.

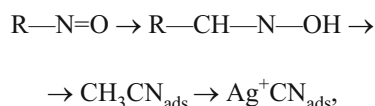
Различия СКВ-активности катализаторов Ag/Al_2O_3 /кордиерит в зависимости от содержания в них серебра при использовании спиртов C_2 , C_4 и алканов C_3 , C_8 как восстановителей (более высокая активность катализаторов в процессе СКВ этанолом и пропаном достигается при содержании серебра 0,3 % мас., бутанолом и октаном — 0,5 % мас.) обусловлены необходимостью в случае молекул с большей длиной цепи образования кластеров серебра большего размера $Ag_n^{\delta+}$ ($n = 4-8$), на которых происходит активация восстановителя. Поскольку активация алканов и спиртов может сопровождаться разрывом связи $C-C$ с образованием новых углеводородных фрагментов, способных доокисляться до CO_x и H_2O либо образовывать реакционноспособные интермедиаты, то, следовательно, в случае большего числа атомов углерода в молекуле восстановителя необходимо большее количество хемосорбированного на серебре кислорода для образования реакционноспособных интермедиатов. По результатам исследования катализаторов методом ЭСДО при увеличении содержания серебра от 0,1—0,3 до 1,0 % мас. возрастает количество кластеров серебра больших размеров ($Ag_n^{\delta+}$, $n = 4-8$). Это объясняет более высокую активность катализаторов Ag/Al_2O_3 /кордиерит с большим

содержанием серебра в процессе СКВ NO в случае восстановителей C₄, C₈ по сравнению с C₂ и C₃.

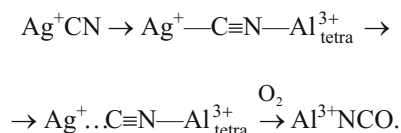
Стоит подчеркнуть, что в отличие от цеолитных катализаторов и оксидных систем M_xO_y/ZrO₂ (M = Co, Ce, Cr, Fe), для которых проявление СКВ-активности (активация C₁—C₄-углеводородного восстановителя) связывают с наличием сильных кислотных центров Бренстеда, для серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов активация восстановителя (спирты, углеводороды) происходит на кислотных центрах Льюиса.

Взаимодействие интермедиатов с образованием молекулярного азота. При выяснении роли нитратных аддуктов в процессе СКВ углеводородами и оксигенатами наибольшее развитие в литературе получило представление о том, что (NO_x⁻)_{ads} взаимодействуют с продуктами парциального окисления восстановителя с образованием N-содержащих соединений, преимущественно нитро- и нитритоорганических соединений (R—NO₂, R—ONO) [6, 24, 36, 43, 60]. Точное описание строения органической части этих аддуктов вызывает трудности, поскольку такие соединения идентифицируют обычно по наличию колебаний нитрогруппы. При взаимодействии с NO + O₂ нитроорганические соединения разлагаются с образованием молекулярного азота, однако механизм такого превращения до конца не ясен.

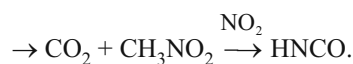
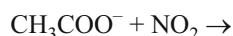
Большинство исследователей считают, что ключевыми интермедиатами превращения в реакционной системе являются изоцианаты (—NCO) [6, 24, 43, 47, 79, 107, 109, 112]. Возможная схема образования изоцианатов предложена в работах [43, 112] и включает стадии образования цианидов



их спилlover с кластеров серебра на образованные алюминием кислотные центры Льюиса и парциальное окисление:



Альтернативный маршрут образования изоцианатов включает стадии образования нитрометана (CH₃NO₂) при взаимодействии поверхностных ацетат-ионов с NO₂ [107, 109], дальнейшего взаимодействия нитрометана и NO₂ с образованием HNCO:



Образованный в результате гидролиза изоцианатов аммиак взаимодействует с оксидами азота из газовой фазы или поверхностными нитратными группами [6, 107, 112] с получением целевого продукта — молекулярного азота N₂:



Заключение

Резюмируя результаты исследований, направленных на разработку эффективных катализаторов селективного восстановления оксидов азота оксигенатами и углеводородами на основе серебряно-оксидноалюминиевых композиций, отметим наиболее важные.

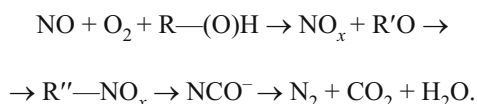
Роль серебра заключается в формировании окислительно-восстановительных и кислотных центров Льюиса, на которых происходит активация реагентов. Методом ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина и монооксида углерода показано, что серебро увеличивает общее содержание и повышает силу кислотных центров Льюиса на поверхности Ag/Al₂O₃-катализаторов. Активность катализаторов Ag/Al₂O₃ при восстановлении NO в избытке кислорода определяется содержанием серебра на поверхности в виде катионов Ag⁺ и нанокластеров Ag_n^{δ+} (n ≤ 8), тогда как на наночастицах серебра (Ag⁰) преимущественно протекает глубокое окисление органического восстановителя кислородом до CO_x и H₂O. Наиболее высокие показатели активности катализаторов Ag/Al₂O₃ достигаются при поверхностной концентрации серебра до 0,22 мг/м².

Обнаружена экстремальная зависимость каталитической активности Ag/Al₂O₃/кордиерит от содержания серебра в процессе СКВ NO органическими соединениями. Оптимальное содержание серебра в катализаторах Ag/Al₂O₃/кордиерит увеличивается с возрастанием длины углеродной цепи молекулы восстановителя (от 0,3 % мас. Ag при восстановлении этанолом и пропаном до 0,5 % мас. Ag в случае бутанола и октана).

Увеличение содержания оксида алюминия до 45—50 % мас. в составе катализаторов Ag/Al₂O₃/кордиерит приводит к повышению их активности, что проявляется в снижении температуры достижения 95—100 % конверсии NO. С учетом того что Al₂O₃ индивидуально проявляет СКВ-активность, повышение активности серебряно-оксидноалюминиевых катализаторов на структурированных носи-

телях может быть обусловлено увеличением общего количества кислотных центров Льюиса, ответственных за активацию реагентов в СКВ-процессе.

Анализ собственных результатов по селективному восстановлению NO спиртами и алканами в присутствии катализаторов Ag/Al₂O₃ и описанных в литературе позволяет представить схему возможного механизма СКВ-процесса как последовательность превращений



Адсорбция NO происходит на кислотных центрах Льюиса поверхности оксида алюминия с образованием адсорбированных моно-, бидентатно связанных и мостиковых нитратных аддуктов. Активация восстановителя происходит на кислотных центрах, которые включают серебро, с образованием енолов и альдегидов. Ключевыми интермедиатами в реакционной системе СКВ NO_x органическими соединениями в присутствии серебряно-оксидно-алюминиевых катализаторов являются изоцианаты.

С применением разработанного метода равномерного покрытия матрицы сотовой структуры слоем мезопористого Al₂O₃ (смесь γ- и η-модификации) приготовлены структурированные катализаторы Ag/Al₂O₃/кордиерит с более низким (в 2—3 раза) по сравнению с массивными контактами содержанием серебра, которые характеризуются высокой активностью в процессе СКВ NO оксигенатами и углеводородами. Конверсия NO 95—100 % с селективностью восстановления до N₂ ≥ 98 % достигается при температурах 300—400 °С в реакционных смесях, близких по составу к выхлопным газам дизельных двигателей и бензиновых, работающих на «обедненных» топливных смесях.

Литература

1. *Shelef M.* // Chem. Rev. — 1995. — **95**, N 1. — P. 209—225.
2. *Amiridis M. D., Zhang T., Farrauto R. J.* // Appl. Catal. B. — 1996. — **10**, N 1—3. — P. 203—227.
3. *Pârvulescu V. I., Grange P., Delmon B.* // Catal. Today. — 1998. — **46**, N 4. — P. 233—316.
4. *Traa Y., Burger B., Weitkamp J.* // Micropor. and Mesopor. Mater. — 1999. — **30**, N 1. — P. 3—41.
5. *Burch R., Breen J. P., Meunier F. C.* // Appl. Catal. B. — 2002. — **39**, N 4. — P. 283—303.
6. *He H., Zhang X., Wu Q. et al.* // Catal. Surv. Asia. — 2008. — **12**. — P. 38—55.
7. *Hu Y., Griffiths K., Norton P. R.* // Surface Sci. — 2009. — **603**, N 10—12. — P. 1740—1750.
8. *Roy S., Hegde M. S., Madras G.* // Appl. Energy. — 2009. — **86**. — P. 2283—2297.
9. *Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S.* // Sci. Total Environ. — 2010. — **408**. — P. 3976—3989.
10. *Guan B., Zhan R., Lin H., Huang Z.* // Appl. Therm. Eng. — 2014. — **66**, N 1/2. — P. 395—414.
11. *Mrad R., Aissat A., Cousin R. et al.* // Appl. Catal. A. — 2015. — **504**. — P. 542—548.
12. *Орлик С. Н.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2001. — **37**, № 3. — С. 133—157. — [Theor. Exp. Chem. — 2001. — **37**, N 3. — P. 135—162 (Engl. Transl.)].
13. *Orlik S. N., Struzhko V. L., Martsenyuk-Kukharuk M. G.* // Pol. J. Environ. Stud. — 1997. — **6**. — P. 41—44.
14. *Corma A.* // J. Catal. — 2003. — **216**, N 1/2. — P. 298—312.
15. *Orlik S. N., Struzhko V. L.* // Stud. Surface Sci. and Catal. — 2001. — **135**. — P. 326—333.
16. *Mironyuk T. V., Orlyk S. N.* // Appl. Catal. B. — 2007. — **70**, N 1—4. — P. 58—64.
17. *Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Бойчук Т. М.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 2. — С. 67—87. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 2. — P. 73—97 (Engl. Transl.)].
18. *Orlyk S. N.* // Catal. Today. — 2012. — **191**, N 1. — P. 79—86.
19. *Орлик С. Н., Миронюк Т. В., Анич И. Г.* // Катализ в пром-сти. — 2008. — № 6. — С. 22—30.
20. *Miyadera T.* // Appl. Catal. B. — 1993. — **2**, N 2/3. — P. 199—205.
21. *Miyadera T.* // Appl. Catal. B. — 1997. — **13**, N 2. — P. 157—165.
22. *Shimizu K., Satsuma A., Hattori T.* // Appl. Catal. B. — 2000. — **25**, N 4. — P. 239—247.
23. *Eränen K., Lindfors L.-E., Niemi A. et al.* // SAE paper. — 2000. — 2000-01-2813.
24. *Wu Q., He H., Yu Y.* // Appl. Catal. B. — 2005. — **61**, N 1/2. — P. 107—113.
25. *Arve K., Carucci J. R. H., Eranen K. et al.* // Appl. Catal. B. — 2009. — **90**, N 3/4. — P. 603—612.
26. *Kannisto H., Ingelsten H. H., Skoglundh M.* // J. Mol. Catal. A. — 2009. — **302**, N 1/2. — P. 86—96.
27. *Härelind H., Gunnarsson F., Vaghefi S. M. S. et al.* // ACS Catal. — 2012. — **2**, N 8. — P. 1615—1623.
28. *D'Agostino C., Chansai S., Bush I. et al.* // Catal. Sci. and Technol. — 2016. — **6**. — P. 1661—1666.
29. *Satokawa S., Shibata J., Shimizu K. et al.* // Appl. Catal. B. — 2003. — **42**, N 2. — P. 179—186.
30. *Sadokhina N. A., Bukhtiyarov A. V., Mytareva A. I. et al.* // Top. Catal. — 2013. — **56**. — P. 187—192.
31. *Kim P. S., Kim M. K., Cho B. K. et al.* // J. Catal. — 2013. — **301**. — P. 65—76.
32. *Yu Y., He H., Zhang X., Deng H.* // Catal. Sci. and Technol. — 2014. — **4**. — P. 1239—1245.
33. *Thomas C.* // Appl. Catal. B. — 2015. — **162**. — P. 454—462.

34. Azis M. M., Härelind H., Creaser D. // Catal. Sci. and Technol. — 2015. — **5**. — P. 296—309.
35. Mannikko M., Skoglundh M., Härelind H. // Top. Catal. — 2015. — **58**. — P. 977—983.
36. Yu Y., He H., Feng Q. et al. // Appl. Catal. B. — 2004. — **49**. — P. 159—171.
37. Yeom Y. H., Li M., Sachtler W. M. H., Weitz E. // J. Catal. — 2007. — **246**, N 2. — P. 413—427.
38. Zhang X., He H., Ma Z. // Catal. Commun. — 2007. — **8**. — P. 187—192.
39. Musi A., Massiani P., Brouri D. et al. // Catal. Lett. — 2009. — **128**, N 1/2. — P. 25—30.
40. Da Silva R., Cataluna R., Martinez-Arias A. // Catal. Today. — 2009. — **143**, N 3/4. — P. 242—246.
41. Boutros M., Trichard J. M., Da Costa P. // Top. Catal. — 2009. — **52**, N 13—20. — P. 1781—1785.
42. He H., Li Y., Zhang X. et al. // Appl. Catal. A. — 2010. — **375**, N 2. — P. 258—264.
43. Yan Y., Yu Y., He H., Zhao J. // J. Catal. — 2012. — **293**. — P. 13—26.
44. Yu Y., Li Y., Zhang X. et al. // Environ. Sci. and Technol. — 2015. — **49**, N 1. — P. 481—488.
45. Hirunsit P., Shimizu K., Fukuda R. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2014. — **118**. — P. 7996—8006.
46. Deng H., Yu Y., He H. // J. Phys. Chem. C. — 2015. — **119**. — P. 3132—3142.
47. Deng H., Yu Y., He H. // Chin. J. Catal. — 2015. — **36**. — P. 1312—1320.
48. Deng H., Yu Y., Liu F. et al. // ACS Catal. — 2014. — **4**. — P. 2776—2784.
49. Li J., Kang Sh., Fu L., Hao J. // Front. Environ. Sci. and Eng. China. — 2007. — **1**. — P. 143—146.
50. Pat. 20060228283 A1 USA, IC B 01 D 53/86 20060101 B 01 D 053/86. Catalyst and method for reducing nitrogen oxides in exhaust streams with hydrocarbons or alcohols / R. V. Malyala, S. J. Golden. — Publ. 12.10.2006.
51. Pat. 7541010 B2 USA, IC G 05 D 99/00, B 01 D 53/94, F 01 N 3/28, B 01 D 53/56, B 01 J 37/02, F 01 N 3/20, H 05 H 1/00, F 01 N 3/08, B 01 D 53/86, F 01 N 3/10, B 01 J 29/068, B 01 J 23/50. Silver doped catalysts for treatment of exhaust / P. W. Park, V. R. Hester, C. S. Ragle, C. L. Boyer. — Publ. 02.06.2009.
52. Lindfors L.-E., Eranen K., Klingstedt F., Murzin D. Yu. // Top. Catal. — 2004. — **28**, N 1—4. — P. 185—189.
53. Arve K., Capek L., Klingstedt F. et al. // Top. Catal. — 2004. — **30/31**, N 1—4. — P. 91—95.
54. Zhang R., Kaliaguine S. // Appl. Catal. B. — 2008. — **78**. — P. 275—287.
55. Sultana A., Haneda M., Fujitani T., Hamada H. // Catal. Lett. — 2007. — **114**, N 1/2. — P. 96—102.
56. Пат. 85669 Україна, МПК В 01 J 23/50, В 01 D 53/54 (2006.01). Спосіб виготовлення каталізатора для очистки газових сумішей від оксидів азоту / С. О. Соловійов, П. І. Кириєнко, Н. О. Попович, Я. П. Курилець. — Опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.
57. Попович Н. А., Кириєнко П. И., Соловьєв С. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2012. — **48**, № 4. — С. 240—244. — [Theor. Exp. Chem. — 2012. — **48**, N 4. — P. 258—264 (Engl. Transl.)].
58. Kyriienko P., Popovych N., Soloviev S. et al. // Appl. Catal. B. — 2013. — **140/141**. — P. 691—699.
59. Thibault-Starzyk F., Seguin E., Thomas S. et al. // Science. — 2009. — **324**. — P. 1048—1051.
60. He H., Yu Y. // Catal. Today. — 2005. — **100**, N 1/2. — P. 37—47.
61. Садохина Н. А., Прохорова А. Ф., Квон Р. И. и др. // Кинетика и катализ. — 2012. — **53**, № 1. — С. 110—119.
62. Kannisto H., Arve K., Pingel T., Hellman A. // Catal. Sci. Technol. — 2013. — **3**, N 3. — P. 644—653.
63. She X., Flytzani-Stephanopoulos M. // J. Catal. — 2006. — **237**, N 1. — P. 79—93.
64. Popovych N., Kirienko P., Soloviev S., Orlyk S. // Catal. Today. — 2012. — **191**, N 1. — P. 38—41.
65. Кириллов В. А., Смирнов Е. И., Амосов Ю. И. и др. // Кинетика и катализ. — 2009. — **50**, № 1. — С. 22—30.
66. Chaieb T., Delannoy L., Louis C., Thomas C. // Appl. Catal. B. — 2013. — **142/143**. — P. 780—784.
67. Inceesungvorn B., López-Castro J., Calvino J. J. et al. // Appl. Catal. A. — 2011. — **391**, N 1/2. — P. 187—193.
68. Bogdanchikova N., Meunier F. C., Avalos-Borja M. et al. // Appl. Catal. B. — 2002. — **36**, N 4. — P. 287—297.
69. Shimizu K., Shibata J., Yoshida H. et al. // Appl. Catal. B. — 2001. — **30**, N 1/2. — P. 151—162.
70. Shimizu K., Tsuzuki M., Kato K. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, N 2. — P. 950—959.
71. Shibata J., Shimizu K., Takada Y. et al. // J. Catal. — 2004. — **227**, N 2. — P. 367—374.
72. Iglesias-Juez A., Hungria A. B., Martinez-Arias A. et al. // J. Catal. — 2003. — **217**, N 2. — P. 310—323.
73. Korhonen S. T., Beale A. M., Newton M. A., Weckhuysen B. M. // J. Phys. Chem. C. — 2011. — **115**, N 4. — P. 885—896.
74. Satsuma A., Shibata J., Shimizu K., Hattori T. // Catal. Surv. Asia. — 2005. — **9**, N 2. — P. 75—85.
75. Shimizu K., Sugino K., Kato K. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**. — P. 1683—1688.
76. Sawabe K., Hiro T., Shimizu K., Satsuma A. // Catal. Today. — 2010. — **153**. — P. 90—94.
77. Бухтияров А. В., Стахеев А. Ю., Мытарева А. И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. — 2015. — № 12. — С. 2780—2785.
78. Воронова Г. А., Водянкина О. В., Белоусова В. Н. и др. // Кинетика и катализ. — 2003. — **44**, № 5. — С. 713—717.
79. Chansai S., Burch R., Hardacre C. et al. // J. Catal. — 2011. — **281**. — P. 98—105.
80. Popovych N., Kyriienko P., Soloviev S. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2015. — **203**. — P. 163—169.

81. *Popovych N.O., Kyriienko P. I., Soloviev S. O. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2016. — 226. — P. 10—18.*
82. *Deng H., Yu Y., He H. // Catal. Today. — 2015. — 258. — P. 35—40.*
83. *Попович Н. А., Кириенко П. И., Соловьев С. А., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2015. — 51, № 2. — С. 112—116. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — 51, N 2. — P. 122—126 (Engl. Transl.)].*
84. *Марголис Л. Я., Корчак В. Н. // Успехи химии. — 1998. — 67, № 12. — С. 1175—1187.*
85. *Arik I. C., Denayer J. F., Baron G. V. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2003. — 60. — P. 111—124.*
86. *Shimizu K., Kawabata H., Satsuma A. // J. Phys. Chem. B. — 1999. — 103, N 25. — P. 5240—5245.*
87. *Obuchi A., Wogerbauer C., Koppel R. et al. // Appl. Catal. B. — 1998. — 19, N 1. — P. 9—22.*
88. *Shimizu K., Kawabata H., Maeshima H. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2000. — 104. — P. 2885—2893.*
89. *Radtke F., Koppel R. A., Minardi E. Y. et al. // J. Catal. — 1997. — 167, N 1. — P. 127—141.*
90. *Fokema M. D., Ying J. Y. // J. Catal. — 2000. — 192, N 1. — P. 54—63.*
91. *Zuzaniuk V., Meunier F. C., Ross J. R. // J. Catal. — 2001. — 202, N 2. — P. 340—352.*
92. *Mala S., Ralph T. Y., Nopparat T. // J. Mol. Catal. A. — 1999. — 137, N 1—3. — P. 273—286.*
93. *Anderson J. A., Marquez-Alvarez C., Lopez-Munoz M. J. et al. // Appl. Catal. B. — 1997. — 14, N 3/4. — P. 189—202.*
94. *Burch R., Sullivan J. A. // J. Catal. — 1999. — 182, N 2. — P. 489—496.*
95. *Pitchon V., Fritz A. // J. Catal. — 1999. — 186, N 1. — P. 64—74.*
96. *Yeom Y. H., Li M., Sachtler W. M. H., Weitz E. // J. Catal. — 2006. — 238. — P. 100—110.*
97. *Tham Y. F., Chen J. Y., Dibble R. W. // Proc. Combust. Inst. — 2009. — 32. — P. 2827—2833.*
98. *Maunula T., Ahola J., Hamada H. // Appl. Catal. B. — 2006. — 64, N 1/2. — P. 13—24.*
99. *Liu J., Li X., Zhao Q. et al. // Environ. Sci. and Technol. — 2013. — 47, N 9. — P. 4528—4535.*
100. *Матышаков В. А., Третьяков В. Ф., Чернышов К. А. и др. // Кинетика и катализ. — 2006. — 47, № 4. — С. 610—619.*
101. *Satsuma A., Shimizu K. // Progr. Energy and Combust. Sci. — 2003. — 29, N 1. — P. 71—84.*
102. *Shimizu K., Satsuma A. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2006. — 8. — P. 2677—2695.*
103. *Kameoka S., Ukisu Y., Miyadera T. // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2000. — 2. — P. 367—372.*
104. *Zhang X., He H., Gao H., Yu Y. // Spectrochim. acta A. — 2008. — 71. — P. 1446—1451.*
105. *Klacar S., Hellman A., Panas I., Grönbeck H. // J. Phys. Chem. C. — 2010. — 114, N 29. — P. 12610—12617.*
106. *Yu Y., He H., Feng Q. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — 107. — P. 13090—13092.*
107. *Yeom Y., Li M., Savara A. et al. // Catal. Today. — 2008. — 136. — P. 55—63.*
108. *Kim M. K., Kim P. S., Baik J. H. et al. // Appl. Catal. B. — 2011. — 105. — P. 1—14.*
109. *Johnson II W. L., Fisher G. B., Toops T. J. // Catal. Today. — 2012. — 184. — P. 166—177.*
110. *Yu Y. B., Gao H. W., He H. // Catal. Today. — 2004. — 93—95. — P. 805—809.*
111. *Wu Q., Yu Y., He H. // Chin. J. Catal. — 2006. — 27, N 11. — P. 993—998.*
112. *Bion N., Saussey J., Haneda M., Daturi M. // J. Catal. — 2003. — 217. — P. 47—58.*

Поступила в редакцию 24 мая 2016 г.
В окончательном варианте 10 июня 2016 г.

Селективне відновлення оксидів азоту (NO_x) оксигенатами і вуглеводнями на біфункціональних срібно-оксидноалюмінієвих каталізаторах (огляд)

Н. О. Попович, С. О. Соловйов, С. М. Орлик

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: natalie.popovych@ukr.net

Узагальнено результати дизайну срібно-оксидноалюмінієвих каталізаторів селективного відновлення оксидів азоту NO_x органічними сполуками (оксигенатами, вуглеводнями). Проведено аналіз можливих механізмів селективного відновлення NO_x і природи активних центрів, показано роль компонентів композиції Ag/Al₂O₃ у прояві СКВ-активності. Зіставлення результатів, одержаних на різних срібно-оксидноалюмінієвих каталізаторах, свідчить про перспективність застосування структурованих систем Ag/Al₂O₃/кордієрит, які забезпечують практично повну конверсію NO з селективністю відновлення до молекулярного азоту до 100 % при температурах 300—400 °С.

Ключові слова: оксиди азоту; селективне каталітичне відновлення; C₂-, C₄-спирти; C₃-, C₈-алкани; Ag/Al₂O₃/кордієрит; редокс-центри; кислотні центри.

Selective Reduction of Nitrogen Oxides (NO_x) with Oxygenates and Hydrocarbons over Bifunctional Silver–Alumina Catalysts (Review)

N. O. Popovych, S. O. Soloviev, S. M. Orlyk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: natalie.popovych@ukr.net

Results on the design of silver–alumina catalysts for selective reduction of nitrogen oxides NO_x with organic compounds (oxygenates, hydrocarbons) have been summarized. Possible mechanisms of selective reduction of NO_x and nature of active sites have been analyzed; role of components of Ag/Al₂O₃ composition in the exhibiting of SCR activity has been shown. Comparison of the results obtained over various silver–alumina catalysts demonstrates application prospects of structured Ag/Al₂O₃/cordierite systems which provide almost full NO conversion with reduction selectivity to molecular nitrogen up to 100% at temperatures of 300–400 °C.

Key words: nitrogen oxides; selective catalytic reduction; C₂, C₄ alcohols; C₃, C₈ alkanes; Ag/Al₂O₃/cordierite; redox sites; acid sites.