

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*на правах рукописи*



МЫТАРЕВА АЛИНА ИГОРЕВНА

**СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO<sub>x</sub>  
АММИАКОМ НА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Стахеев А. Ю.

Москва – 2017

*«Чтобы удержать стоимость автомобиля на приемлемом уровне, приходится идти на технические компромиссы, и все же выход отработанных газов теперь куда меньше, чем об этом можно было еще недавно мечтать. Однако с каждым днем, неделей, месяцем, годом количество автомобилей все возрастает, и это сводит на нет успехи конструкторов, о чем свидетельствует, в частности, удушливый калифорнийский смог»*

*Артур Хейли «Колеса»  
1971 г.*

*“We have totally screwed up”<sup>1)</sup>*

*Глава американского подразделения Volkswagen Майкл Хорн  
22 сентября 2015 г.*

---

<sup>1)</sup> Концерн Volkswagen в центре экологического скандала (2015 г.): «Мы полностью облажались» - глава американского подразделения Volkswagen Майкл Хорн об оснащении автомобилей с дизельными моторами 2.0 TDI системами обхода тестов на количество вредных выбросов.

## Оглавление

<b>Оглавление .....</b>	<b>3</b>
<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1 Литературный обзор .....</b>	<b>10</b>
§ 1.1 Оксиды азота, их воздействие на организм человека и окружающую среду .....	10
§ 1.2 Источники оксидов азота и нормы допустимых выбросов.....	11
§ 1.3 Способы снижения выбросов оксидов азота.....	14
1.3.1 Каталитическая очистка выхлопных газов бензиновых двигателей.....	14
1.3.2 Каталитическая очистка выхлопных газов дизельных двигателей.....	17
1.3.2.1 Каталитические системы накопления/восстановления NO <sub>x</sub> .....	18
1.3.2.2 Селективное каталитическое восстановление NO <sub>x</sub> углеводородами.....	19
1.3.2.3 Селективное каталитическое восстановление NO <sub>x</sub> аммиаком .....	21
1.3.3 Современные представления о механизме реакции NH <sub>3</sub> -СКВ NO <sub>x</sub> .....	26
1.3.3.1 Механизм реакции NH <sub>3</sub> -СКВ на V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> катализаторах .....	26
1.3.3.2 Механизм реакции NH <sub>3</sub> -СКВ на Cu- и Fe-содержащих цеолитных катализаторах .....	31
1.3.4 Методы повышения низкотемпературной каталитической активности.....	36
1.3.4.1 Комбинирование каталитических систем накопления/восстановления (NSR) с катализатором СКВ.....	37
1.3.4.2 Катализаторы на основе оксидов переходных металлов .....	40
1.3.4.3 Проведение реакции по маршруту «быстрого» СКВ .....	47
1.3.4.4 Композитные катализаторы [оксидный компонент+цеолитный компонент] .....	52
<b>Глава 2 Экспериментальная часть.....</b>	<b>56</b>
§ 2.1 Индивидуальные компоненты и композитные катализаторы на их основе.....	56
2.1.1 Индивидуальные компоненты .....	56
2.1.2 Композитные катализаторы .....	58
§ 2.2 Исследование каталитических свойств образцов .....	59
2.2.1 Каталитическая установка.....	59
2.2.2 Проведение каталитического теста .....	60
2.2.3 Обработка экспериментальных данных.....	61
§ 2.3 Методики проведения физико-химических исследований.....	63
2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения.....	63
2.3.2 Температурно-программированная десорбция аммиака.....	63
2.3.3 Температурно-программированное восстановление водородом .....	63

2.3.4 Атомно-абсорбционная спектроскопия .....	64
<b>Глава 3 Результаты и обсуждение.....</b>	<b>65</b>
§ 3.1 Эффект синергизма в композитных катализаторах [оксидный компонент+цеолитный компонент] .....	65
§ 3.2 Выбор цеолитного компонента для создания модельного композитного катализатора .	71
3.2.1 Активность цеолитов Beta с различным содержанием Fe в реакции «стандартного» СКВ.....	73
3.2.2 Активность цеолитов Beta с различным содержанием Fe в реакции «быстрого» СКВ	76
3.2.3 Активность HFeBeta в реакции «быстрого» СКВ .....	81
§ 3.3 Каталитические свойства модельной композитной системы [CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] .....	83
3.3.1 Активность в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ.....	83
3.3.2 Сопоставление модельной системы [CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] с системой [CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +FeBeta] по активности в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ .....	86
3.3.3 Активность в реакции окисления NH <sub>3</sub> .....	86
3.3.4 Активность в реакции окисления NO .....	91
§ 3.4 Роль оксидного компонента в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ на композитном катализаторе.....	93
3.4.1 Активность послойных загрузок катализаторов в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ.....	93
3.4.2 Влияние степени контакта между оксидным и цеолитным компонентами на активность композитной системы в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ.....	97
3.4.3 Влияние соотношения оксид/цеолит на активность композитной системы в NH <sub>3</sub> -СКВ .....	101
3.4.4 Взаимосвязь между окислительной активностью оксидного компонента и эффективностью композитной системы на его основе в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ.....	103
§ 3.5 Роль цеолитного компонента в реакции NH <sub>3</sub> -СКВ на композитном катализаторе.....	110
§ 3.6 Одновременное удаление NO <sub>x</sub> , углеводородов, СО, сажи и остаточного аммиака на композитных катализаторах.....	116
<b>Выводы.....</b>	<b>120</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>121</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений .....</b>	<b>122</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>123</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>151</b>

## Введение

### Актуальность проблемы

Оксиды азота ( $\text{NO}_x = \text{NO}, \text{NO}_2$ ) – токсичные вещества, оказывающие негативное воздействие не только на жизнь и здоровье людей, но и на окружающую среду в целом. Ежегодно в результате деятельности человека в атмосферный воздух выбрасывается около 60 млн т  $\text{NO}_x$ . К основным антропогенным источникам относятся: 1) транспорт, 2) тепловые электростанции, 3) химические предприятия (производство азотной кислоты, взрывчатых веществ и удобрений), 4) сельское хозяйство. На долю транспорта приходится около половины антропогенной эмиссии оксидов азота, что связано с постоянным расширением парка автомобилей во всем мире. Особенно остро вопрос эмиссии оксидов азота стоит в местах хозяйственной деятельности человека: концентрация  $\text{NO}_x$  в крупных городах на несколько порядков выше естественной фоновой концентрации.

По этой причине важной задачей является разработка каталитических систем очистки выхлопных газов автомобилей от оксидов азота. Для автотранспорта с бензиновыми двигателями эта задача решается установкой трехмаршрутного катализатора, обеспечивающего протекание реакции каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  монооксидом углерода или остаточными углеводородами до безвредного  $\text{N}_2$ . Однако для автомобилей с дизельными двигателями этот тип катализатора неэффективен, поскольку их выхлопные газы содержат значительное количество кислорода (до 15 об. %), который вступает в реакцию с восстановителем, снижая его концентрацию, а, следовательно, и эффективность восстановления  $\text{NO}_x$ . Таким образом, необходим катализатор, обеспечивающий селективное взаимодействие восстановителя с оксидами азота в присутствии большого избытка  $\text{O}_2$ .

В настоящее время для удаления оксидов азота из выхлопных газов дизельных двигателей используется реакция селективного каталитического восстановления аммиаком ( $\text{NH}_3$ -СКВ), протекающая на катализаторах  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-WO}_5/\text{TiO}_2$  или Fe- и Cu содержащих цеолитах. Основным недостатком этих каталитических систем является низкая эффективность при температурах до 250 °С, что является очень важным параметром, поскольку температура выхлопных газов дизельных двигателей, как правило, не превышает 150–400 °С.

В связи с этим актуальной задачей является разработка и исследование нового поколения катализаторов селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  для очистки выхлопных газов автомобильных дизельных двигателей. При этом принципиальное значение имеет не только повышение эффективности удаления оксидов азота в низкотемпературной области, но и увеличение селективности действия каталитических систем в условиях высокой концентрации кислорода.

### **Степень разработанности темы**

Усилия многих исследовательских групп во всем мире направлены на разработку каталитических систем, обеспечивающих высокую эффективность селективного восстановления оксидов азота в области температур 150–400 °С. Перспективным направлением является создание сложных оксидных композиций (нанесенных и ненанесенных), содержащих Mn, Ce, V, Fe, Cu и другие элементы, обладающих высокой каталитической активностью при температурах ниже 250 °С. Однако рабочий интервал таких систем недостаточно широк (100–250 °С), а обеспечиваемая ими в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ селективность образования N<sub>2</sub> зачастую невысока.

В последние годы было показано, что перспективным альтернативным решением данной проблемы может быть использование композитных каталитических систем, получаемых механическим смешением оксидного катализатора и цеолитного компонента. Высокая активность таких композиций в области температур 150–400 °С обусловлена выраженным синергетическим эффектом, возникающим при смешении компонентов, однако причины, ответственные за появление этого эффекта, остаются невыясненными. Остается неясной и роль каждого из компонентов в протекании реакции NH<sub>3</sub>-СКВ. Все это не позволяет проводить целенаправленную оптимизацию каталитических характеристик композитных катализаторов.

### **Цель и задачи работы**

Цель работы заключалась в установлении природы эффекта синергизма, возникающего между оксидным и цеолитным компонентами композитных катализаторов в реакции селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком, и создании композитного катализатора, обладающего высокой эффективностью в широком температурном интервале.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методологию, позволяющую детально исследовать маршрут протекания реакции селективного каталитического восстановления на композитных катализаторах;
- установить роль оксидного и цеолитного компонентов композитного катализатора в протекании реакции NH<sub>3</sub>-СКВ и выяснить механизм эффекта синергизма, обеспечивающего высокую активность композитных систем в области температур 150–400 °С;
- на основе полученных данных о природе эффекта синергизма предложить способы регулирования каталитических характеристик композитных систем и методы повышения их низкотемпературной активности;
- оценить перспективность использования композитных катализаторов в качестве многофункциональных систем нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей, позволяющих одновременно с NO<sub>x</sub> удалять несгоревшие углеводороды, СО, сажу и избыточный NH<sub>3</sub>.

### **Научная новизна**

Впервые проведено систематическое исследование реакции селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  аммиаком на композитных катализаторах, содержащих оксидный и цеолитный компоненты. Показано, что высокая каталитическая активность таких катализаторов обусловлена ярко выраженным эффектом синергизма, возникающим между их компонентами.

С высокой степенью достоверности определена роль оксидного и цеолитного компонентов в общий ход реакции восстановления  $\text{NO}_x$  на композитных катализаторах. Предложен маршрут протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных системах, включающий в себя две стадии: 1) окисление  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  на оксидном компоненте и 2) восстановление смеси  $\text{NO}+\text{NO}_2$  аммиаком («быстрое» СКВ) на цеолитном компоненте.

Установлено, что для эффективного протекания процесса  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах принципиальное значение имеет высокая скорость протекания реакций окисления  $\text{NO}$  (на оксидном компоненте) и «быстрого» СКВ (на цеолитном компоненте), а также наличие плотного контакта между компонентами.

Впервые продемонстрирована эффективность использования композиций на основе оксидного и цеолитного компонентов в качестве полифункциональных каталитических систем, позволяющих эффективно удалять основные компоненты (углеводороды,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , сажу и избыточный  $\text{NH}_3$ ) из выхлопных газов автомобилей в области температур 150–400 °С.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Впервые установлены основные маршруты протекания реакций селективного каталитического восстановления оксидов азота и селективного окисления аммиака на композитных катализаторах. Результаты исследования позволили предложить методы повышения активности и селективности композитных систем.

С практической точки зрения особый интерес представляет тот факт, что разработанные в ходе выполнения диссертационной работы композитные катализаторы обладают активностью в интервале температур, характерном для выхлопных газов дизельных двигателей. Кроме того, было показано, что на них можно одновременно и с высокой эффективностью проводить несколько реакций (восстановление  $\text{NO}_x$  и окисление  $\text{CO}$ , углеводородов, сажи, избыточного  $\text{NH}_3$ ), необходимых для комплексной очистки выхлопных газов дизельных двигателей.

### **Методология и методы исследования**

Для исследования маршрута протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах была разработана новая методология, основанная на создании модельной системы, компоненты которой не обладают индивидуальной активностью в исследуемом

процессе. Такой подход позволил обнаружить возникновение синергетического взаимодействия между компонентами и детально исследовать его природу.

Для изучения каталитических свойств индивидуальных компонентов и композитных катализаторов на их основе была сконструирована каталитическая установка, оснащенная комплексной аналитической системой, в состав которой входили: газовый ИК–Фурье спектрометр Gasmel Dx–4000 и хемилюминесцентный газовый анализатор EcoPhysics CLD 822Mh. Установка позволяет проводить исследование каталитических характеристик в условиях, соответствующих работе реального дизельного двигателя – при высоких скоростях потока и сложном составе газовой смеси.

Структура, состав и свойства катализаторов были изучены с использованием комплекса физико-химических методов анализа: температурно-программированного восстановления водородом ( $H_2$ -ТПВ), температурно-программированной десорбции аммиака ( $NH_3$ -ТПД), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Результаты исследования каталитических свойств модельной композитной системы в реакциях  $NH_3$ -СКВ оксидов азота, окисления  $NO$  и  $NH_3$ .
- Предложенная схема протекания процесса  $NH_3$ -СКВ на композитных каталитических системах и оценка роли оксидного и цеолитного компонентов в общем ходе процесса.
- Разработанные методы увеличения активности композитных каталитических систем в селективном восстановлении оксидов азота.
- Результаты исследования каталитических свойств композитных катализаторов в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации катализаторов очистки выхлопных газов автомобильных двигателей.

#### **Степень достоверности**

Достоверность результатов обеспечена проведением каталитических экспериментов на установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, хорошей воспроизводимостью и согласованностью полученных на ней экспериментальных данных, а также надежностью использованных в ходе работы физико-химических методов анализа.

#### **Личный вклад соискателя**

Автор диссертации, Мытарева А. И., принимала участие в постановке цели и задач диссертационной работы, самостоятельно синтезировала образцы катализаторов, проводила каталитические тесты, обрабатывала полученные результаты, интерпретировала данные физико-химических методов анализа, представляла полученные результаты в форме устных и

стендовых докладов на российских и международных конференциях. Также автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

### **Апробация работы**

По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Отдельные части работы были представлены в виде 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях: 7<sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology: ТОСАТ7 (June 1–6, 2014, Kyoto, Japan); 7-я Всероссийская цеолитная конференция: 7ВЦК (16–18 июня 2015, Звенигород, Россия); 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control: САРОС10 (October 28–30 2015, Brussels, Belgium); 4<sup>th</sup> German-Russian Seminar on catalysis (September 5–11 2016, Kloster Banz, Bad Staffelstein, Germany); X International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions: X MCR (October 2–6 2016, Svetlogorsk, Kaliningrad region, Russia); VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17–18 мая 2017, Москва, Россия); III Российский конгресс по катализу: Роскатализ-2017 (22–26 мая 2017, Нижний Новгород, Россия).

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 152 страницах, состоит из введения, 3 глав (Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение), выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы и приложения. Библиография насчитывает 331 литературный источник.

## Глава 1 Литературный обзор

### § 1.1 Оксиды азота, их воздействие на организм человека и окружающую среду

Говоря об оксидах азота ( $\text{NO}_x$ ), как правило, подразумевают группу газов, включающую в себя монооксид ( $\text{NO}$ ) и диоксид ( $\text{NO}_2$ ) азота [1, 2]. По степени токсикологического воздействия на организм человека оксиды азота относят к 3 классу опасности (вещества умеренно опасные) [3]. Монооксид азота – это бесцветный газ, лишенный вкуса и запаха. При вдыхании  $\text{NO}$ , как и  $\text{CO}$ , связывается с гемоглобином, способствуя образованию метгемоглобина и блокированию процессов транспортировки кислорода от легких к тканям. Монооксид азота легко окисляется на воздухе (в особенности при низких температурах) до  $\text{NO}_2$ , красно-бурого газа с резким запахом, вдыхание которого ослабляет обоняние, снижает способность глаз адаптироваться к темноте, а также делает человека более восприимчивым к патогенам, вызывающим заболевания дыхательных путей [4, 5].

По степени воздействия на окружающую среду оксиды азота относятся к III классу опасности (умеренно опасные отходы) [6]. Соединяясь с атмосферной влагой,  $\text{NO}_x$  образуют слабые растворы азотистой и азотной кислот, что приводит к выпадению так называемых кислотных дождей. Под воздействием кислотных дождей происходит закисление почв и обеднение их питательными элементами, увеличение кислотности вод поверхностных водоемов, деградация и полная гибель лесных массивов [7]. Кроме того, оксиды азота способствуют увеличению концентрации озона в приземном слое [8], а также участвуют в формировании фотохимического смога [9].

Предельно-допустимые концентрации (ПДК)  $\text{NO}_x$  в атмосферном воздухе населенных мест, установленные в Российской Федерации на основании комплексных токсиколого-гигиенических и эпидемиологических исследований с учетом международного опыта, представлены в Таблице 1.1.

**Таблица 1.1** – Предельно-допустимые концентрации оксидов азота в атмосферном воздухе населенных мест [3]

Наименование вещества	Формула	ПДК ( $\text{мг}/\text{м}^3$ )	
		максимальная разовая	среднесуточная
Азота диоксид	$\text{NO}_2$	0,2	0,04
Азота (II) оксид	$\text{NO}$	0,4	0,06

## § 1.2 Источники оксидов азота и нормы допустимых выбросов

### Механизмы образования $NO_x$

Основной вклад в образование оксидов азота вносят высокотемпературные процессы ( $T > 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) окисления азота воздуха по механизму Я. Б. Зельдовича («термические»  $NO_x$ <sup>1</sup>) [10]. Согласно этому механизму  $O_2$  диссоциирует на атомы при высоких температурах и взаимодействуют с  $N_2$  в соответствии со следующими обратимыми цепными реакциями [11]:



Реакции, включающие углеводородные составляющие, также играют важную роль в процессе образования  $NO$  («быстрые»  $NO_x$ ) [12].  $CH$  радикалы, существующие во фронте пламени, могут реагировать с атмосферным азотом с образованием цианисто-водородной кислоты, которая, в свою очередь, вступает в реакцию по схеме:



В отличие от «термических» «быстрые»  $NO_x$  могут образовываться при более низких температурах ( $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) [9].

Источником  $NO$  может выступать не только атмосферный  $N_2$ , но и азот, входящий в состав компонентов топлива («топливные»  $NO_x$ ). Механизм образования монооксида азота из связанного азота представлен на схеме 1.1 [13]. Согласно данной схеме образованию  $NO$  предшествует превращение топливного азота в аммиак и цианисто-водородную кислоту.

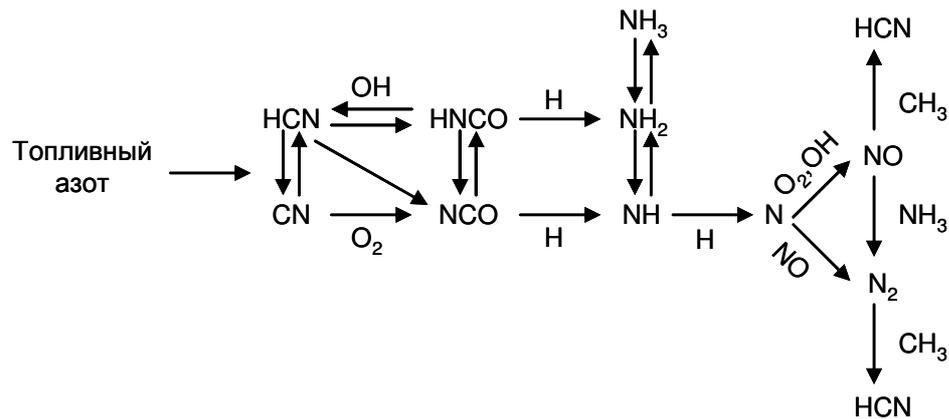


Схема 1.1 – Механизм образования  $NO$  из топливного азота. Адаптировано из [13].

### Природные и антропогенные источники $NO_x$

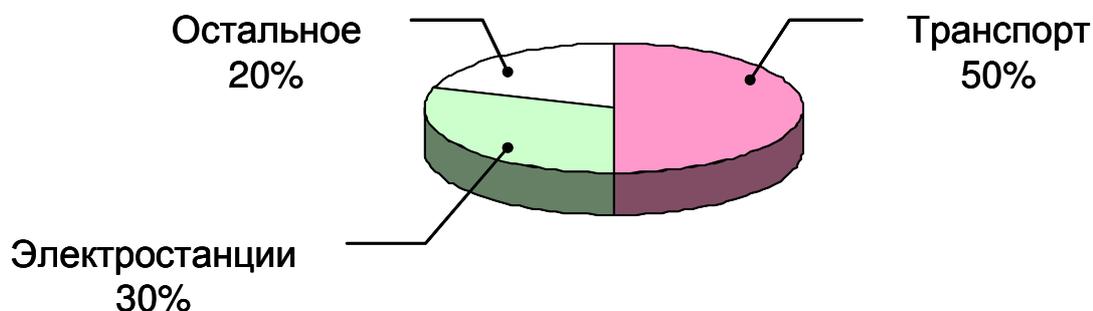
Ежегодно в атмосферный воздух выбрасывается порядка 180 млн т оксидов азота [1]. Приблизительно 120 млн т  $NO_x$  образуется естественным путем (лесные пожары,

<sup>1</sup>) Доля «термических»  $NO_x$  составляет примерно 20–40 % (в зависимости от вида топлива) от общего количества оксидов азота, ежегодно выбрасываемых в атмосферу, остальное – «быстрые» и «топливные»  $NO_x$  [10].

жизнедеятельность почвенных бактерий, вулканическая деятельность, разряды молний и др.) и равномерно распределяется по всему земному шару. Фоновые концентрации  $\text{NO}_2$  над континентами лежат в пределах от 0,4 до 9,4  $\text{мкг/м}^3$ , а для  $\text{NO}$  они составляют от 0 до 7,4  $\text{мкг/м}^3$  [7].

В отличие от оксидов азота, образующихся естественным путем, антропогенные выбросы (60 млн т  $\text{NO}_x$  в год [1]) сосредоточены преимущественно в местах хозяйственной деятельности человека. В связи с этим концентрация  $\text{NO}_x$  в крупных населенных пунктах, как правило, в несколько раз выше естественных фоновых значений. Так, по данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды города Москвы среднегодовые концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в столице в 2015 году составляли 20 и 35  $\text{мкг/м}^3$ , соответственно [14].

К числу основных антропогенных источников оксидов азота относятся транспорт, электростанции, производство азотной кислоты, взрывчатых веществ и удобрений, сельское хозяйство и др. Как показано на Рисунке 1.1, среди антропогенных источников наибольший вклад в загрязнение атмосферного воздуха оксидами азота вносит автотранспорт [15]. Столь высокий показатель в первую очередь связан с постоянным расширением мирового автомобильного парка, который на сегодняшний день насчитывает около 1,5 млрд единиц, а к 2030 году может достичь 2,7 млрд единиц [16]. Об этом свидетельствуют и данные статистики: за последние 15 лет продажи легковых автомобилей выросли на 40,5 % (с 51,55 млн. в 2000 г. до 72,41 млн в 2015 г.) [17].



**Рисунок 1.1** - Антропогенные источники оксидов азота [15]

Выхлопные газы транспортных средств в зависимости от типа двигателя (двух- или четырехтактные, бензиновые или дизельные), условий эксплуатации, развиваемой ими скорости и т.д. в среднем содержат от 11 до 13 г  $\text{NO}_x$  в расчете на 1 л топлива (Таблица 1.2) [18]. Таким образом, среднестатистический автомобиль при годовом пробеге 16,7 тыс. км [19] и расходе топлива 10 л на каждые 100 км пути выбрасывает в атмосферный воздух около 20 кг  $\text{NO}_x$ .

**Таблица 1.2** – Составы выхлопных газов бензинового и дизельного двигателей (в отсутствие катализатора) [1, 18]

Компоненты выхлопа и условия	Бензиновый двигатель		Дизельный двигатель	
	кг/л топлива	% масс.	кг/л топлива	% масс.
CO <sub>2</sub>	2,019	17,0	2,612	7,1
H <sub>2</sub> O	0,990	8,3	0,917	2,6
O <sub>2</sub>	0,13	1,1	5,554	15,0
N <sub>2</sub>	8,568	72,0	27,838	75,20
H <sub>2</sub>	4,2·10 <sup>-3</sup>	3,5·10 <sup>-2</sup>	7·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>
<b>Сумма</b>		<b>98,4</b>		<b>99,9</b>
CO	0,167	1,4	1,1·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>
HC	1,5·10 <sup>-2</sup>	0,13	2,5·10 <sup>-3</sup>	7·10 <sup>-3</sup>
NO <sub>x</sub>	1,3·10 <sup>-2</sup>	0,11	1,1·10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>-2</sup>
<b>Сумма</b>		<b>1,64</b>		<b>0,074</b>
SO <sub>2</sub>	2,4·10 <sup>-4</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	3,7·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup>
Твердые частицы	–	–	2,1·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-3</sup>
Температура, °C	T <sub>OC</sub> – 1100		T <sub>OC</sub> – 650 (T <sub>OC</sub> – 420)	
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	30000 – 100000		30000 – 100000	
λ (воздух/топливо)	1 (14,7)		1,8 (26)	

Примечания

1 T<sub>OC</sub> – температура окружающей среды.

2 λ – коэффициент избытка воздуха, выражающий отношение между фактическим и теоретически необходимым количеством воздуха.

Нормы выбросов оксидов азота применительно к автомобильному транспорту были впервые введены в Европейском союзе в 1992 (Евро-1). В течение последних 20 лет требования непрерывно ужесточались (Таблица 1.3) [20]. В Российской Федерации с 1 января 2015 года, в связи с вступлением в силу Технического регламента Таможенного союза «О безопасности колесных транспортных средств (ТР ТС 018/2011)»<sup>1)</sup>, утвержденного Решением Комиссии Таможенного союза от 09 декабря 2011 г. № 877 (в редакции решения Коллегии Евразийской экономической комиссии от 13.12.2016 № 164), установлены требования о соответствии автомобилей экологическому классу – «Евро-5» [21].

<sup>1)</sup> Введен взамен Технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2005 г. № 609.

**Таблица 1.3** – Нормы выбросов вредных веществ для автомобилей, принятые в странах Европейского союза [20]

Стандарт (год введения)	Бензиновые двигатели				Дизельные двигатели			
	CO, г/км	УВ, г/км	NO <sub>x</sub> , г/км	УВ+NO <sub>x</sub> , г/км	CO, г/км	NO <sub>x</sub> , г/км	УВ+ NO <sub>x</sub> , г/км	Твердые частицы, г/км
Euro 1 (1992)	2,72			0,97	2,72		0,97	0,14
Euro 2 (1996)	2,20			0,50	1,00		0,70	0,08
Euro 3 (2000)	2,30	0,20	0,15		0,64	0,50	0,56	0,05
Euro 4 (2005)	1,00	0,10	0,08		0,50	0,25	0,30	0,025
Euro 5 (2009)	1,00	0,10	0,06		0,50	0,18	0,23	0,005
Euro 6 (2014)	1,00	0,10	0,06		0,50	0,08	0,17	0,005

### **§ 1.3 Способы снижения выбросов оксидов азота**

Несмотря на то, что современные автомобильные технологии позволяют в значительной степени сократить выбросы оксидов азота за счет совершенствования конструкции двигателя и его оптимальной регулировки, уровень NO<sub>x</sub> все же превышает установленные законодательством нормы [22]. По этой причине все более актуальной задачей становится разработка новых способов дополнительной очистки.

Поскольку восстановление оксидов азота до безвредного для окружающей среды молекулярного азота является термодинамически выгодным процессом, очистка выхлопных газов автомобиля, по существу, представляет собой кинетическую задачу, в связи с чем, основным методом нейтрализации NO<sub>x</sub> является установка каталитических систем [23, 24].

Выбор катализатора напрямую зависит от рабочего соотношения воздух/топливо, состава и температуры отходящих газов, поэтому схемы каталитических систем очистки для автомобилей с бензиновыми и дизельными двигателями существенным образом отличаются друг от друга (Рисунок 1.2).

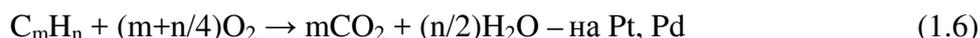
#### **1.3.1 Каталитическая очистка выхлопных газов бензиновых двигателей**

Современные автомобили с бензиновыми двигателями снабжены трехмаршрутными каталитическими системами (Three-Way Catalyst, TWC) для одновременного удаления из выхлопных газов CO, NO<sub>x</sub> и несгоревших углеводородов. Основные компоненты TWC – металлы платиновой группы Pt, Pd и Rh (~ 0,1 мас. % в блоке, т.е. приблизительно 1–2 г

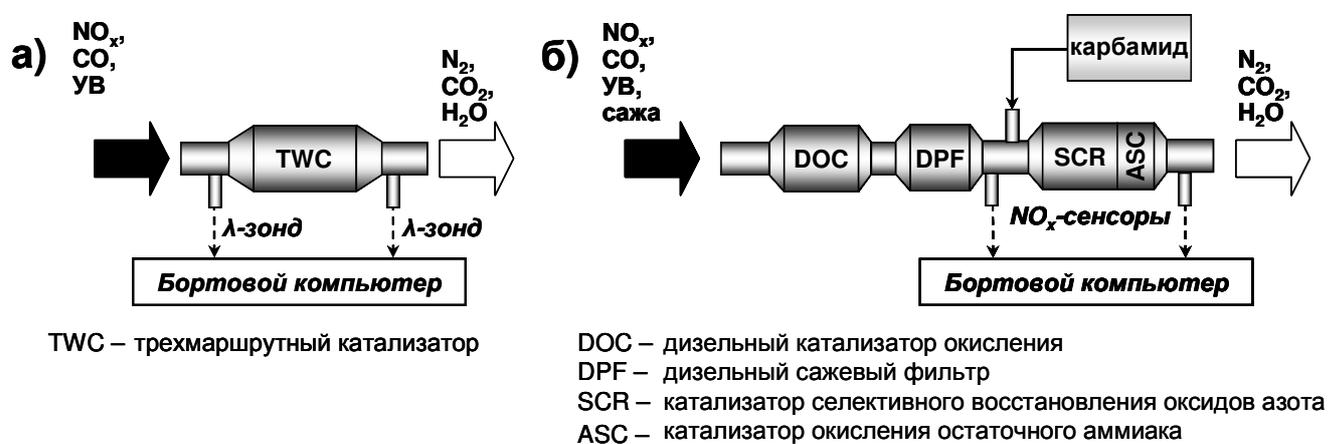
металла [25]<sup>1)</sup>), нанесенные на монокристаллические структуры. Монокристаллические структуры в зависимости от условий использования выполнены либо из пористой кордиеритовой керамики ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  [23]<sup>2)</sup>), либо из нержавеющей стали и покрыты слоем (30–50 мкм) пористого носителя с развитой площадью поверхности. В состав такого носителя, как правило, входит 70–85 мас. %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 10–30 мас. %  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  или  $\text{BaO}$  [23, 26].

Основные реакции, протекающие на трехмаршрутных катализаторах:

Реакции окисления:



Реакция восстановления:

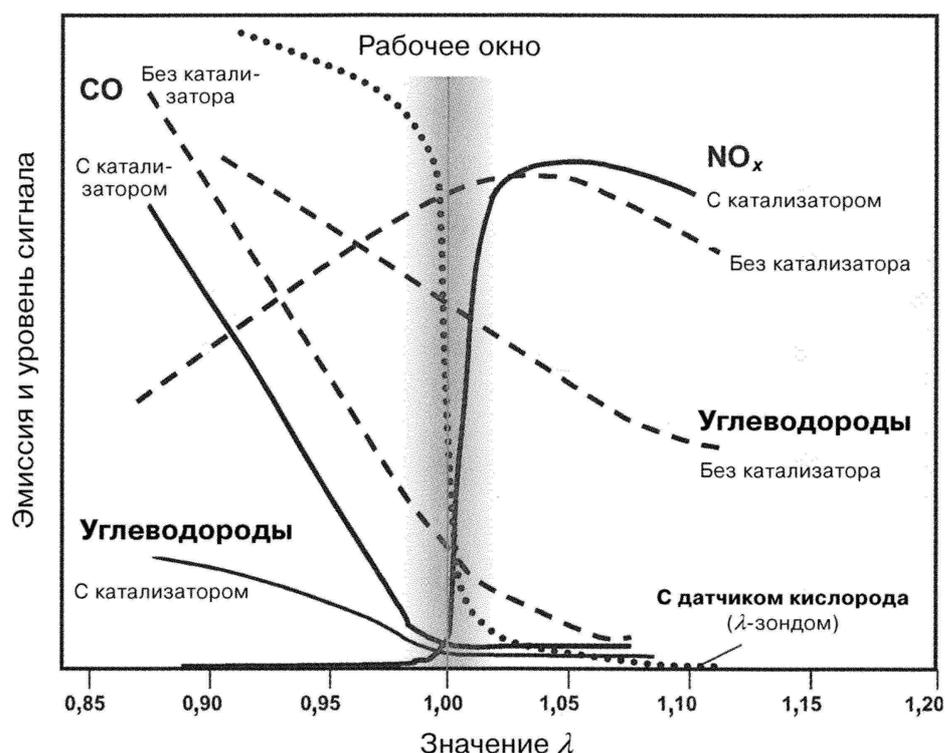


**Рисунок 1.2** – Схемы каталитической системы очистки выхлопных газов автомобилей (а) с бензиновым двигателем; (б) с дизельным двигателем

Для обеспечения максимальной эффективности одновременного удаления  $\text{CO}$ , углеводородов и оксидов азота необходимо поддерживать строго определенное, близкое к стехиометрическому соотношение воздух/топливо (14,7 частей воздуха на 1 часть топлива,  $\lambda = 1$ ). Как показано на Рисунке 1.3, полнота сгорания  $\text{CO}$  и углеводородов достигается на трехмаршрутном катализаторе только в условиях избытка воздуха, т.е. в «бедных» смесях ( $\lambda > 1$ ). Для восстановления оксидов азота наблюдается противоположная закономерность: максимальная конверсия  $\text{NO}_x$  возможна при условии работы двигателя на «богатых» смесях ( $\lambda < 1$ ).

<sup>1)</sup> По данным статистики за 2013 г. [25] на производство автомобильных катализаторов было израсходовано 216,8 т Pd, 97,2 Pt и 24,9 т Rh.

<sup>2)</sup> Химический состав кордиеритовой керамики: 14 мас. % MgO, 36 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 50 мас. %  $\text{SiO}_2$ , кроме того, в небольших количествах также содержатся  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  [23].



**Рисунок 1.3** – Эмиссия CO, NO<sub>x</sub> и углеводородов и уровень сигнала в датчике кислорода как функции отношения воздух/топливо [27]

Регулирование состава выхлопных газов в автомобилях, снабженных трехмаршрутными катализаторами, осуществляется посредством специального устройства – датчика концентрации кислорода (λ-зонд), который генерирует электрические сигналы, пропорциональные содержанию O<sub>2</sub> в газовой смеси, и передает их бортовому компьютеру. Компьютер оптимизирует состав смеси путем изменения количества подаваемого в цилиндры топлива. Современные модели автомобилей, как правило, оснащены двумя λ-зондами. Один из них устанавливается в выпускном коллекторе перед катализатором, а второй расположен на выходе из катализатора. Таким образом, удается достичь бóльшей точности приготовления смеси, а также контролировать эффективность работы катализатора.

Помимо состава газовой смеси, на эффективность работы трехмаршрутных катализаторов также оказывают влияние качество бензина и диапазон рабочих температур. Как правило, срок службы TWC, рассчитанный на пробег, составляет от 50 до 150 тыс. км<sup>1)</sup> [28]. Преждевременная дезактивация трехмаршрутных катализаторов возможна по следующим причинам [23, 29]:

- 1) Спекание частиц нанесенных металлов Pt, Pd и Rh вследствие длительной эксплуатации и воздействия высоких температур.

<sup>1)</sup> Согласно статистике [28] средний пробег современных автомобилей составляет около 320 тыс. км.

- 2) Твердофазные реакции между: а) оксидными компонентами носителя, б) нанесенными металлами с образованием сплавов, в) нанесенными металлами и носителем. Образованные в результате таких реакций структуры, как правило, обладают меньшей каталитической активностью.
- 3) Расслоение металлов в катализаторе и их концентрирование в приповерхностном слое.
- 4) Каталитические яды – примеси  $\text{SO}_x$ , P, Zn и  $\text{Si}^{1)}$ , приводящие к потере каталитической активности Pt, Pd и Rh, а также к снижению термической стабильности и блокированию пор носителя.

Попытки заменить Pt, Pd и Rh оксидами переходных металлов с целью снизить себестоимость трехмаршрутных катализаторов, а также повысить их устойчивость к каталитическим ядам не увенчались успехом. Оксидные системы не выдерживают циклических режимов работы двигателя и перепадов температур и довольно быстро теряют каталитическую активность. Однако введение оксидных добавок в состав трехмаршрутных катализаторов позволило в ряде случаев снизить содержание дорогостоящих металлов платиновой группы<sup>2)</sup> [30] до 0,06 мас. %, а также продлить срок их службы. Так, добавки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , SnO, BaO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  препятствуют спеканию активных компонентов; оксиды редкоземельных металлов стабилизируют  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; добавки  $\text{CeO}_2$ , CoO,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$  являются посредниками в передаче кислорода [29].

### 1.3.2 Каталитическая очистка выхлопных газов дизельных двигателей

Первый легковой автомобиль с дизельным двигателем (156 Torpedo) был создан компанией Peugeot и представлен на Парижском автосалоне в 1921 г., но, несмотря на положительные результаты многочисленных испытаний, в производство эту модель так и не запустили. В 1933 г. компания Citroën наладила серийное производство Rosalie Diesel, а в 1936 г. их примеру последовал и Mercedes-Benz (Mercedes-Benz 260D). В наши дни дизельные двигатели с каждым годом приобретают все большую популярность. В первую очередь это связано с тем, что по сравнению с бензиновыми они являются более экологичными (см. Таблицу 1.2), к тому же позволяют значительно снизить расход топлива на 25–35 % [2].

Дизельные двигатели в отличие от бензиновых работают в условиях избытка воздуха ( $\lambda > 1$ , см. Таблицу 1.2). Применение классических трехмаршрутных катализаторов в таких условиях невозможно по двум основным причинам:

---

<sup>1)</sup>  $\text{SO}_x$  образуются в результате сгорания топлива, содержащего серу. P и Zn являются компонентами в противоизносных присадках к смазочным маслам, а Si входит в состав уплотнений для двигателей внутреннего сгорания [23].

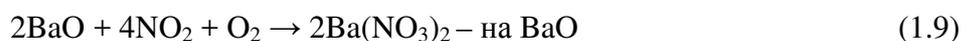
<sup>2)</sup> Средние цены за 1 тройскую унцию (31,1035 г) за период с 19 мая 2016 г. по 19 мая 2017 г. [30]: Pt – 1000,57 \$; Pd – 706,24 \$; Rh – 782,80 \$.

- 1) Избыток кислорода, с одной стороны, способствует снижению выбросов CO и углеводородов, а, с другой стороны, затрудняет протекание процесса восстановления оксидов азота (см. Рисунок 1.3).
- 2) Высокое содержание SO<sub>x</sub> и твердых частиц (Таблица 1.2) в выхлопных газах дизельных двигателей приводит к быстрой и необратимой дезактивации активных компонентов TWC.

На сегодняшний день существует несколько стратегий снижения выбросов NO<sub>x</sub> в выхлопных газах дизельных двигателей, суть которых заключается в превращении оксидов азота в безвредный молекулярный азот. Ниже будут рассмотрены наиболее популярные из них.

### 1.3.2.1 Каталитические системы накопления/восстановления NO<sub>x</sub>

Каталитические системы накопления/восстановления оксидов азота (NSR или LNT)<sup>1)</sup>, применяемые для снижения выбросов NO<sub>x</sub> дизельными двигателями, состоят из двух компонентов: 1) NO<sub>x</sub>-накопителя (BaO или K<sub>2</sub>O) и 2) катализатора, содержащего металлы платиновой группы (как правило, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [23, 27, 31, 32]. На первой стадии при использовании «бедной» смеси (избыток кислорода, λ > 1) на NSR происходит окисление монооксида азота до диоксида азота (1.8), который затем адсорбируется на NO<sub>x</sub>-накопителе в виде нитратов (1.9) в течение приблизительно 2 минут [23].



Затем двигатель на несколько секунд переключается в режим использования «богатой» смеси (недостаток кислорода, λ < 1), температура выхлопных газов повышается, вследствие чего происходит разложение накопленных Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и освобождение поверхности NO<sub>x</sub>-накопителя (1.10) для следующего цикла [23]:



Образовавшийся в результате разложения NO<sub>2</sub> восстанавливается несгоревшими компонентами топлива (CO, H<sub>2</sub> и углеводородами) на Pt-содержащем компоненте:



К основным недостаткам каталитических систем накопления/восстановления NO<sub>x</sub> относятся:

- 1) Узкий интервал рабочих температур (200–400 °C), нижний предел которого (200 °C) определяется эффективностью процессов адсорбции NO<sub>2</sub> и восстановления нитратов, а верхний (400 °C) ограничен термодинамикой реакции окисления NO (1.4) [33, 34].

<sup>1)</sup> NO<sub>x</sub> storage reduction catalyst (NSR) или lean NO<sub>x</sub> trap (LNT).

- 2) Высокая чувствительность к примесям серы.  $\text{SO}_2$  дезактивирует  $\text{NO}_x$ -накопитель, адсорбируясь на его поверхности в виде сульфатов, более устойчивых по отношению к восстановительной среде, чем нитраты. В связи с этим системы NSR востребованы только в тех странах, где используется топливо с низким содержанием серы (менее 30 м.д.), например, в Японии и Швеции [27].
- 3) В режиме «богатой» смеси возможно образование аммиака [35], содержание которого в выхлопных газах автомобилей крайне нежелательно (в подпункте 1.3.4.1 на с. 37 будут рассмотрены комбинированные NSR+СКВ системы, принцип действия которых основан на использовании образующегося на NSR аммиака в качестве восстановителя оксидов азота):
- $$2\text{NO}_2 + 7\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1.12)$$
- $$2\text{NO} + 5\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1.13)$$
- 4) Низкая эффективность в момент переключения двигателя в режим «богатой» смеси за счет «проскока» не успевшего адсорбироваться  $\text{NO}$ .

### 1.3.2.2 Селективное каталитическое восстановление $\text{NO}_x$ углеводородами

В 1990 г. исследовательскими группами из Японии [36] и Германии [37] независимо друг от друга было показано, что углеводороды могут быть использованы в качестве восстановителей оксидов азота в условиях избытка кислорода (1.14), при этом в качестве катализатора процесса был предложен Cu/ZSM-5:



Этот процесс получил название селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота углеводородами, поскольку он позволяет с высокой степенью избирательности конвертировать  $\text{NO}_x$  в безвредный молекулярный азот.

На сегодняшний день в литературе описан целый ряд каталитических систем, эффективных в реакции УВ-СКВ  $\text{NO}_x$ . Эти системы можно разделить на 3 группы: 1) катализаторы на основе цеолитов; 2) металлооксидные катализаторы; 3) многокомпонентные катализаторы.

Первоначально внимание исследователей было сосредоточено на изучении цеолитных систем (MFI, MOR, FER, BEA, ZSM-5), модифицированных Cu, Co, Ga, In, Pt, Pd, Rh, Ag, Fe, Ni, Mn, Ce [38–42]. Было показано, что такие системы обладают высокой каталитической активностью и селективностью по азоту, однако их существенным недостатком является дезактивация под действием водяного пара и  $\text{SO}_2$ , содержащихся в отходящих газах [39, 41]. Этот факт ограничивает применение цеолитсодержащих катализаторов на практике.

На смену цеолитсодержащим системам пришли металлооксидные катализаторы (Pt, Ga, In, Pd, Cu, Co, Ni, Mn, Fe, La или Ag, нанесенные на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другие носители), обладающие более высокой гидротермальной стабильностью [39, 42, 43]. Однако на их активность в процессе УВ-СКВ оказывает влияние природа восстановителя, концентрация кислорода и примеси  $\text{SO}_2$ . Кроме того, металлооксидные системы, как правило, имеют узкий интервал рабочих температур [43].

Каталитические характеристики систем УВ-СКВ  $\text{NO}_x$ , состоящих из двух и более компонентов, впервые описаны в работах [44–46]. Было показано, что механическое смешение M-ZSM-5 (где M = Sn, Ce) с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{CeO}_2$  приводит к заметному увеличению скорости реакции восстановления NO пропаном. Детальное изучение природы обнаруженного эффекта позволило авторам предложить механизм, согласно которому на оксидном компоненте NO окисляется до  $\text{NO}_2$ , а на цеолитном компоненте образовавшийся  $\text{NO}_2$  восстанавливается пропаном до молекулярного азота. Аналогичные результаты были получены при исследовании целого ряда механических смесей [47–50], при этом было показано, что вместо цеолитного компонента также может быть использован металл, нанесенный на оксидную подложку (см. Таблицу 1.4).

**Таблица 1.4** – Примеры многокомпонентных каталитических систем и их активность в УВ-СКВ

Катализатор	Условия проведения реакции*:			$T_{\text{макс}}$ , °C	Макс. конверсия $\text{NO}_x$ , %	Ссылка:
	NO, м.д.	O <sub>2</sub> , %	УВ, м.д.			
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$			1000	370	48	
$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	10	( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	425	55	[47]
$\text{CeO}_2 + \text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$				400	73	
$\text{Au}/\text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$			1500	250	42	
$\text{Au}/\text{TiO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	1500	10	( $\text{C}_3\text{H}_6$ )	225	40	[48]
H-BEA + $\text{SnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	730	14,5	385 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )	350	55	[49]
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H-USY}$			3000	600	50	
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H-ZSM-5}$	950	2	( $\text{CH}_4$ )	600	40	[50]

Примечание – Каталитические тесты проводились в отсутствие  $\text{SO}_2$  и паров  $\text{H}_2\text{O}$ .

Иное объяснение наблюдаемого эффекта синергизма было предложено в работе [51], посвященной изучению каталитических характеристик механических смесей  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с M-

ZSM-5 (где M = W, In, Ba, Ga, Zn) в реакции восстановления  $\text{NO}_x$  деканом. Детальный анализ продуктов позволил авторам предположить, что цеолитный компонент отвечает за образование более реакционноспособных углеводородных интермедиатов (за счет протекания реакций крекинга, изомеризации и окисления), которые затем восстанавливают  $\text{NO}_x$  на  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  компоненте.

В работах [52–54] эффект синергизма был обнаружен на смеси промышленных оксидных катализаторов Ni-Cr (СТК) и Cu-Zn-Al (НТК-10-1). Природу наблюдаемого эффекта авторы также объясняют протеканием на Ni-Cr окислительной активации молекулы пропана с образованием более эффективных восстанавливающих агентов – пропилена и водорода, с последующей активацией и восстановлением молекулы  $\text{NO}_x$  на поверхности НТК-10-1. Кроме того было показано, что механические смеси коммерческих оксидных катализаторов могут рассматриваться в качестве перспективных катализаторов удаления CO и остаточных углеводородов [53].

Следует отметить, что достаточно высокую конверсию  $\text{NO}_x$  на многокомпонентных системах удавалось получить даже в условиях высокого процентного содержания  $\text{O}_2$  (10–14 %), однако их устойчивость к содержанию в газовом потоке паров воды и примесей серы не была подробно изучена.

Несмотря на высокую эффективность процесс УВ-СКВ пока не нашел широкого практического применения, и связано это с целым рядом причин [32, 55]:

- узкий диапазон рабочих температур;
- малая каталитическая активность;
- дезактивация примесями серы;
- низкая термическая и гидротермальная стабильность;
- увеличение потребления топлива вследствие необходимости дополнительного впрыска углеводородов.

### 1.3.2.3 Селективное каталитическое восстановление $\text{NO}_x$ аммиаком

Наиболее эффективным методом удаления оксидов азота является селективное каталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком ( $\text{NH}_3$ -СКВ), запатентованное еще в 1957 г. американской корпорацией Engelhard [56]. Начиная с конца 70-х гг. процесс  $\text{NH}_3$ -СКВ широко используется во всем мире для очистки отходящих газов стационарных источников [57], и только через 20 лет в 1990-х годах его удалось адаптировать для применения на борту автомобиля [58].

### *Химия процесса NH<sub>3</sub>-СКВ*

Основной путь протекания процесса восстановления NO аммиаком в избытке кислорода (так называемая реакция «стандартного» СКВ) можно описать следующим уравнением:



Также возможно протекание реакций NO–СКВ (1.16), NO<sub>2</sub>–СКВ или «медленного» СКВ (1.17) и NO/NO<sub>2</sub>–СКВ или «быстрого» СКВ (1.18) (см. подпункт 1.3.4.3 на с. 46) [59]:



Важными условиями эффективности процесса NH<sub>3</sub>-СКВ являются:

- обеспечение близкого к стехиометрии (в соответствии с реакцией 1.15) соотношения NH<sub>3</sub>/NO [39];
- поддержание определенного температурного режима (200–400 °С).

Высокая температура (> 400 °С) и избыточное количество аммиака в окислительной среде способствуют протеканию побочных реакций [60, 61]:



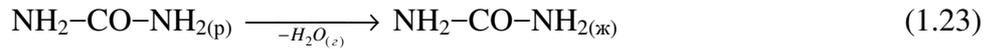
При температурах ниже 200 °С реакция СКВ, как правило, ингибируется сильной адсорбцией аммиака [59]. Кроме того, в присутствии NO<sub>2</sub><sup>1)</sup> на поверхности катализатора возможно образование нитрата аммония, блокирующего активные центры реакции СКВ [60].

### *Восстановители*

В промышленности для очистки отходящих газов заводов и фабрик от оксидов азота, как правило, применяют газообразный аммиак. В автомобильных системах СКВ из соображения безопасности, удобства хранения и дозаправки в качестве источника NH<sub>3</sub> используют водный раствор карбамида (AdBlue<sup>®2)</sup> [62]) [37]. AdBlue<sup>®</sup> дозированно впрыскивается в поток горячих выхлопных газов (200–400 °С) и термически (T > 200 °С) и/или каталитически [59] разлагается с образованием аммиака и углекислого газа. Процесс разложения карбамида можно разделить на три стадии [63]. На первой стадии в момент впрыска происходит испарение воды и плавление карбамида:

<sup>1)</sup> Содержание NO<sub>2</sub> в отходящих газах автомобилей достигает до 10 мас. % от общего количества NO<sub>x</sub> [59].

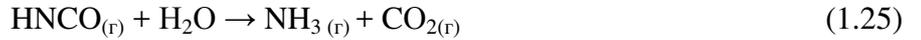
<sup>2)</sup> AdBlue<sup>®</sup> - раствор карбамида (32,5 мас. %) в деионизированной воде. AdBlue<sup>®</sup> торговая марка производится по лицензии VDA (Ассоциация автопроизводителей Германии), качество соответствует стандарту ISO 22241-1. Другие названия: Urea Water Solutions (UWS), Diesel Exhaust Fluid (DEF) или Aqueous Urea Solution (AUS).



Затем карбамид разлагается с образованием аммиака и изоциановой кислоты:



Изоциановая кислота легко вступает в реакцию гидролиза на поверхности оксидов металлов с образованием  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ :



Несмотря на широкое практическое применение раствора карбамида, особенно в Европе, ему присущи некоторые недостатки, недоучет которых может привести к снижению эффективности восстановления оксидов азота или даже к поломке дорогостоящего оборудования системы  $\text{NH}_3$ -СКВ. Температура застывания раствора AdBlue<sup>®</sup> составляет  $-11\text{ }^\circ\text{C}$ , что затрудняет его использование в зимний период, в особенности в России. Недостаточно высокая чистота карбамида или воды может привести к отложению примесей на поверхности катализатора и стенках системы подачи раствора (вплоть до ее полного закупоривания). Кроме того, впрыск водного раствора снижает температуру отходящих газов на  $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ , что приводит к снижению эффективности работы каталитической системы, в особенности в условиях «холодного» старта (см. 1.3.4) [64].

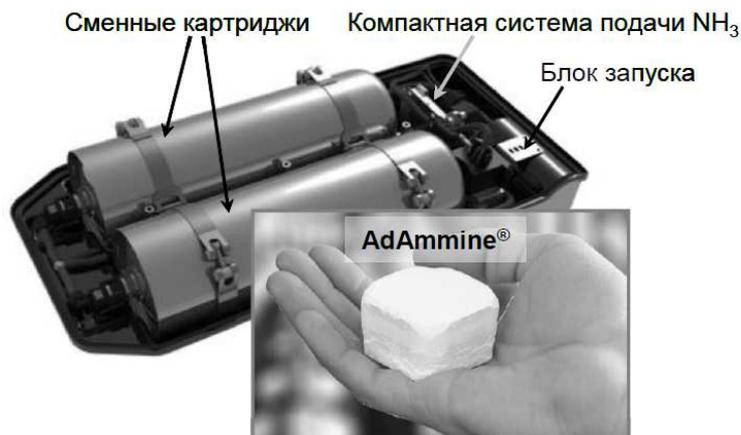
В качестве альтернативных источников аммиака было предложено использовать картриджи, заполненные содержащими  $\text{NH}_3$  твердыми соединениями: карбамидом ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ), карбаматом аммония ( $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ ) или карбонатом аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), а также комплексными соединениями  $\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$  [59, 65]. К неоспоримым преимуществам твердых источников аммиака перед AdBlue<sup>®</sup> можно отнести низкую температуру разложения/десорбции (от  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ), малый расход (в 2,8 раза меньше по массе и в 3,1 раз меньше по объему), точное дозирование аммиака ( $\pm 5\%$ ).

В 2009 г. датская компания Amminex A/S объявила о запуске производства системы хранения и подачи аммиака (Ammonia Storage and Delivery System, ASDS), в которой основным элементом являются сменные картриджи AdAmmine<sup>®</sup> (Рисунок 1.4) с твердым соединением состава  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$ . Производительность AdAmmine<sup>®</sup> составляет  $450\text{ г NH}_3/\text{л}$  (AdBlue<sup>®</sup> -  $199\text{ г NH}_3/\text{л}$ ) [64].

### ***Катализаторы $\text{NH}_3$ -СКВ***

В 2005 году концерн Daimler AG (в то время DaimlerChrysler AG) впервые применил процесс  $\text{NH}_3$ -СКВ для нейтрализации выхлопных газов грузовых автомобилей с дизельным двигателем, разработав технологию BlueTEC<sup>®</sup> [59]. В ноябре 2006 года Daimler AG заключил соглашение с концернами Volkswagen и Audi о совместном использовании BlueTEC<sup>®</sup>

технологии в целях расширения рынка дизельных легковых автомобилей в США<sup>1)</sup>. Первым легковым автомобилем с дизельным двигателем, на борту которого была применена технология BlueTEC<sup>®</sup>, стал Mercedes-Benz E320 Bluetec (2007 год).



**Рисунок 1.4** – Система хранения и подачи аммиака ASDS датской фирмы Amminex A/S [64]

Катализатор BlueTEC<sup>®</sup> и многие другие, подобные ему, системы очистки отходящих газов представляет собой оксид ванадия  $V_2O_5$  (1–3 мас. %) с добавлением  $WO_3$  (9–10 мас. %), нанесенный на  $TiO_2$  (анатаз) [66, 67]. Добавка оксида вольфрама вводится для увеличения эффективности удаления оксидов азота, повышения кислотности и термической устойчивости катализатора, а также позволяет снизить активность  $V_2O_5$  в нежелательной реакции окисления  $SO_2$  в  $SO_3$  [67]. Для дополнительной стабилизации токсичного летучего при температурах выше  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $V_2O_5$  [68] было предложено модифицировать катализатор кремнием (Si), барием (Ba), церием (Ce), цирконием (Zr), тербием (Tb) или эрбием (Er) [69, 70]. А в работе [71] оксид ванадия был полностью заменен на модифицированный эрбием ванадат железа ( $Fe_{0.5}Er_{0.5}VO_4$ ), при этом удалось получить катализатор  $Fe_{0.5}Er_{0.5}VO_4/TiO_2-WO_3-SiO_2$ , обладающий высокой  $NH_3$ -СКВ активностью в области температур  $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  и приемлемой устойчивостью к термической (до  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ) и гидротермальной обработкам.

К основным недостаткам  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  катализаторов относятся:

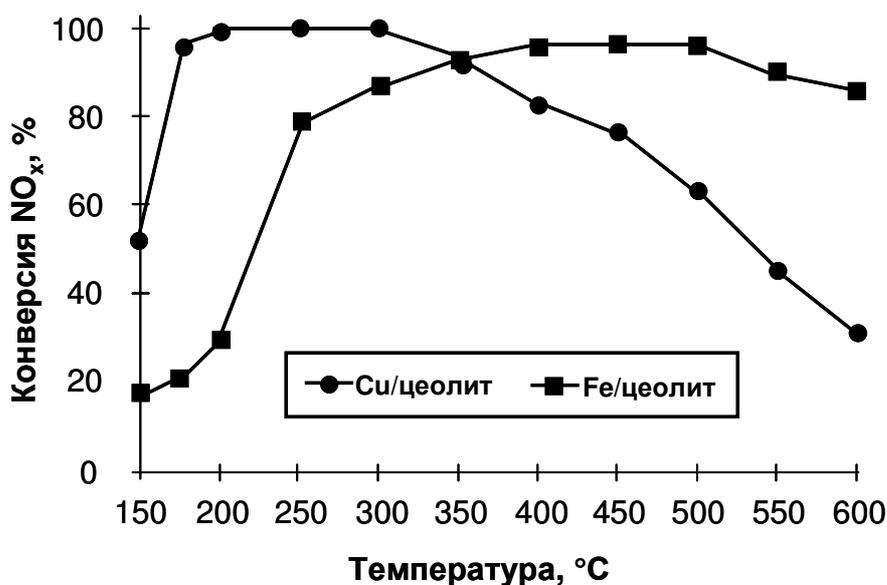
- узкий рабочий интервал температур ( $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [67];
- снижение селективности процесса при температуре выше  $380\text{ }^\circ\text{C}$  за счет протекания реакции неселективного окисления аммиака и образования  $N_2O$  [60];
- токсичность  $V_2O_5$  [68];
- низкая гидротермальная стабильность [59].

<sup>1)</sup> В 2007 году концерн Volkswagen заявил о прекращении программы совместного использования технологии BlueTEC<sup>®</sup> в связи с развитием собственных двигателей VW TDI.

Наряду с  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  высокой каталитической активностью в реакции восстановления оксидов азота аммиаком обладают цеолиты. Эффективность цеолитов в  $NH_3$ -СКВ впервые была продемонстрирована в работе [72] в 1972 году (на примере H-морденита), а в 1975 году было показано, что высокую активность в реакции СКВ можно получить, используя в качестве катализаторов цеолиты Y, модифицированные катионами металлов [73]. В течение нескольких десятков лет интенсивно велись исследования каталитических свойств цеолитов с различными типами структур (FAU, MOR, FER, BEA, MFI, CHA и др. [39, 59, 74]), а также их модификаций ионами металлов: Co [75], Cu [76–78], Fe [78, 79], Ga [78, 80], Ag [78], Cr [81], Mn [82], Ce [83], Pt, Pd, Ni [39]. Было показано, что оптимальными для проведения реакции СКВ каталитическими характеристиками обладают только Fe- и Cu-содержащих Beta и ZSM-5 [59, 62]. Основное различие между Fe- и Cu-содержащими системами – это их рабочие температурные интервалы: как показано на Рисунке 1.5, Cu-содержащие образцы эффективны при 150–350 °C, а Fe-содержащие – при 300–600 °C [62, 84, 85].

Несмотря на сопоставимые с традиционным V-содержащим катализатором каталитические свойства, а также более высокую гидротермальную стабильность, использование цеолитов Beta и ZSM-5 в качестве каталитических систем очистки отходящих газов автомобилей затруднено по ряду причин. В частности, воздействие высоких температур, в особенности в присутствии паров воды, приводит к деалюминированию цеолита («вымыванию» Al из кристаллической решетки) и, как следствие, снижению концентрации кислотных центров. В большей степени этому процессу подвержены Cu-содержащие цеолиты, поскольку медь в отличие от железа образует термически стабильные алюминаты, что, в свою очередь, ускоряет разрушение структуры цеолита [74]. Кроме того, Beta и ZSM-5 отравляются углеводородами. Углеводороды адсорбируются на поверхности катализаторов при низких температурах (в условиях «холодного» старта), блокируя активные центры, а затем по мере повышения температуры окисляются с выделением большого количества тепла, что может привести к термическому разрушению кристаллической решетки цеолита [86].

Использование в качестве носителей цеолитов нового поколения (например, SSZ-13 и SAPO-34) с относительно малым размером пор ( $\sim 3.8 \text{ \AA}$ ) позволяет в значительной степени увеличить гидротермальную устойчивость катализаторов и повысить их активность при температуре выше 250 °C [74, 87]. Так, в работе [87] были исследованы каталитические свойства Cu-содержащих ZSM-5, Beta и SSZ-13. Показано, что конверсия  $NO_x$ , превышающая 80 % в широком диапазоне температур, может быть получена на катализаторе Cu-SSZ-13 даже после длительной гидротермальной обработки. Кроме того, цеолиты с малым размером пор обладают более высокой устойчивостью к отравлению углеводородами [59].



**Рисунок 1.5** – Сравнение температурных зависимостей конверсии NO<sub>x</sub> на Cu- и Fe-содержащих цеолитах (500 м.д. NO, 500 м.д. NH<sub>3</sub>, 10 % O<sub>2</sub>, 5 % H<sub>2</sub>O, 5 % CO<sub>2</sub>; объемная скорость 30000 ч<sup>-1</sup>). Адаптировано из [59]

### 1.3.3 Современные представления о механизме реакции NH<sub>3</sub>-СКВ NO<sub>x</sub>

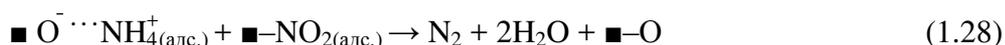
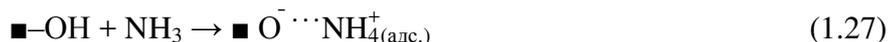
#### 1.3.3.1 Механизм реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторах

Изучению механизма селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> на V-содержащих катализаторах посвящен целый ряд работ. Как правило, рассматриваются два варианта протекания процесса:

- 1) оба реагента, и NH<sub>3</sub> и NO, адсорбируются на поверхности катализатора и реагируют друг с другом с образованием молекулярного азота (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда)
- 2) адсорбируется только аммиак, а затем взаимодействует с NO из газовой фазы (механизм Ридила-Или).

#### *Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда*

Опираясь на данные, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) и масс-спектроскопии, а также на результаты кинетических исследований, Тагаки *и др.* (Tagaki *et al.*) [88, 89] предположили, что оба реагента адсорбируются на поверхности катализатора, при этом NO в присутствии кислорода формирует на поверхности NO<sub>2(адс.)</sub> (1.26), а аммиак образует соединения типа NH<sub>4(адс.)</sub><sup>+</sup> (1.27). Затем NH<sub>4(адс.)</sub><sup>+</sup> и NO<sub>2(адс.)</sub> взаимодействуют друг с другом с образованием молекулярного азота и воды (1.28). Регенерация брэнстедовских кислотных центров, согласно предложенному механизму, происходит в присутствии воды (1.29).



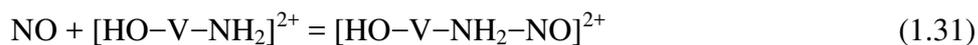
где символом « $\blacksquare$ » обозначен активный центр катализатора.

Одриозола *и др.* (Odrizola *et al.*) и Вальдес-Солис *и др.* (Valdés-Solís *et al.*) [90, 91] также пришли к выводу, что  $\text{NH}_3$ -СКВ на V-содержащих катализаторах протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, однако, в отличие от Тагаки *и др.* (Tagaki *et al.*), полагали, что не  $\text{NO}_2$ , а  $\text{NO}$  адсорбируется на поверхности катализатора. Другими словами, роль окислителя активных центров отводилась кислороду, а не газообразному  $\text{NO}$ .

### Механизм Ридила-Или

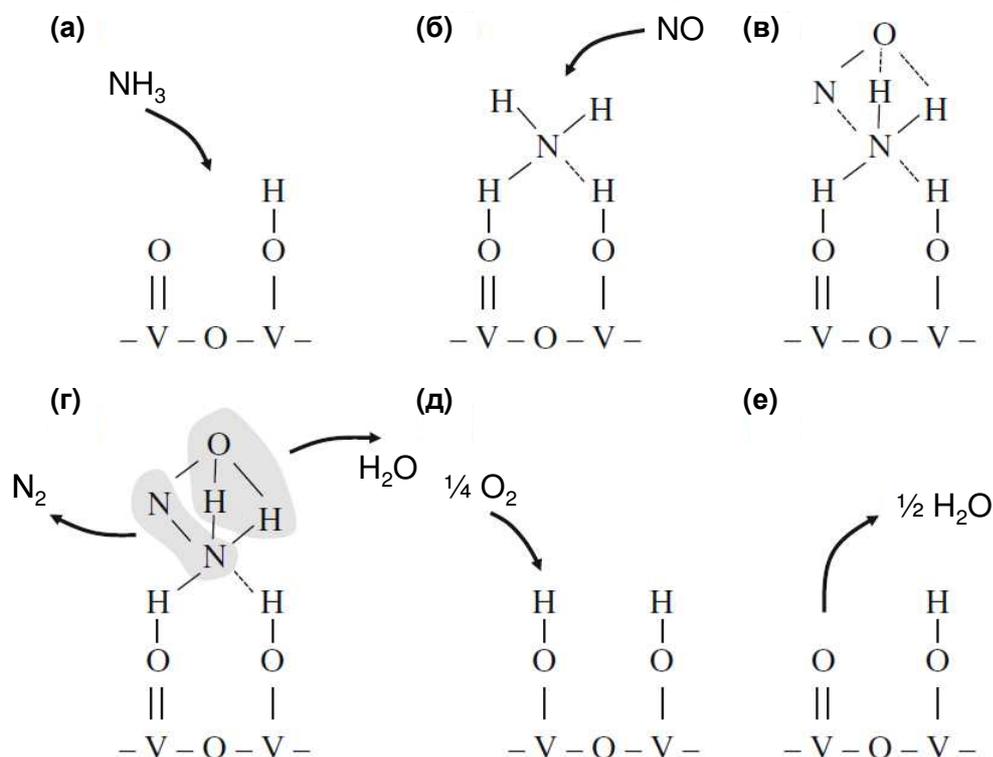
Иномата *и др.* (Inomata *et al.*) и Миямото *и др.* (Miyamoto *et al.*) в работах [92, 93], посвященных изучению кинетики реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на V-содержащих катализаторах ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_4$ ), предположили, что аммиак адсорбируется в виде  $\text{NH}_4^+$  на брэнстедовских кислотных центрах  $\text{V-OH}$ , расположенных рядом с центрами типа  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  (Схема 1.2а), а затем взаимодействует с  $\text{NO}$  из газовой фазы по механизму Ридила-Или (Схема 1.2б) с образованием активированного комплекса (Схема 1.2в). В результате распада комплекса образуются молекулярный азот, вода и два  $\text{V-OH}$  центра (Схема 1.2г), один из которых затем окисляется кислородом до  $\text{V}^{5+}=\text{O}$ , замыкая, таким образом, каталитический цикл (Схема 1.2д и е).

Согласно предложенному Рамис *и др.* (Ramis *et al.*) [94] механизму (1.30–1.33) реакция СКВ протекает между активированной формой аммиака ( $-\text{NH}_2$ ), прочно связанной с поверхностью катализатора, и газообразным или слабосвязанным  $\text{NO}$  на  $[\text{VO}]^{2+}$  центрах с образованием нитрозамида, который затем распадается на молекулярный азот и воду. Реокисление активных центров (1.33) по мнению авторов возможно под действием кислорода,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Таким образом, данный механизм может быть применен для описания реакции «стандартного» (1.15) и «медленного» (1.17) СКВ, а также  $\text{NO}$ -СКВ (1.16).



Исследование механизма СКВ с использованием изотопно-меченых реагентов (стабильных изотопов  $^{15}\text{N}$ ), проведенное в [95], показало, что аммиак адсорбируется на льюисовских кислотных центрах ( $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ), а образование побочного продукта  $\text{N}_2\text{O}$  является

результатом реакции между адсорбированными NO и NH<sub>3</sub>. Озкан *и др.* (Ozkan *et al.*) [96] предположили, что NH<sub>3</sub> адсорбируется как на бренstedовских, так и на льюисовских кислотных центрах, при этом продукт реакции (N<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>O) будет зависеть от того, с каким именно типом поверхностного соединения аммиака (V–ONH<sub>3</sub> или V–ONH<sub>4</sub>) взаимодействует NO.



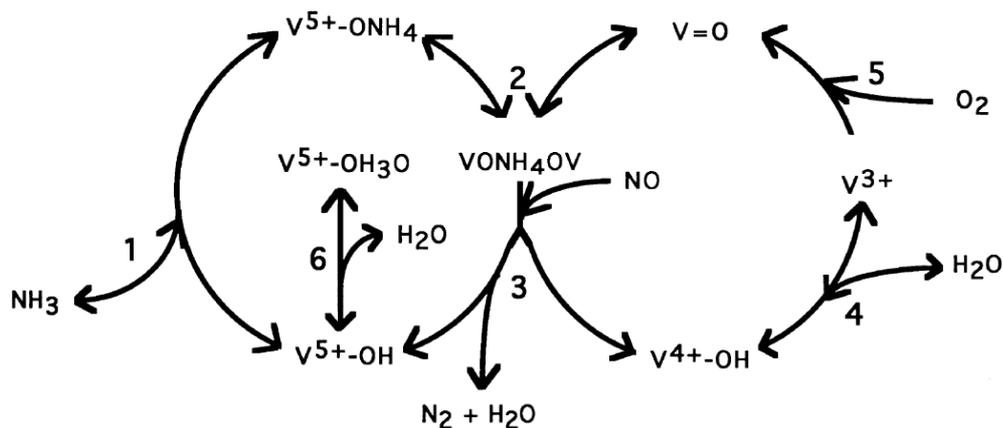
**Схема 1.2** - Механизм реакции селективного каталитического восстановления NO аммиаком на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> катализаторе, предложенный в [92]. Адаптировано из [59]

Использование *in-situ* инфракрасной Фурье-спектроскопии и детальный анализ микрокинетики реакции СКВ позволили Топсе *и др.* (Topsøe *et al.*) [97–101] выявить прямую корреляцию между количеством бренstedовских кислотных центров (V–OH) и конверсией NO<sub>x</sub>, что хорошо согласуется с результатами, полученными Иномата *и др.* (Inomata *et al.*) и Миямото *и др.* (Miyamoto *et al.*) [92, 93]. Кроме того, авторы [97–101] показали, что центры типа V<sup>5+</sup>=O играют важную роль в процессе. Предположение об образовании на поверхности катализатора активированного комплекса (как показано на Схеме 1.2б) в результате адсорбции аммиака было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Полученные данные позволили предположить, что V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторы обладают двумя типами активных центров, отвечающих за 1) окислительно-восстановительное (V<sup>5+</sup>–OH) и 2) кислотно-основное (V=O) взаимодействия. Каталитический цикл, предложенный Топсе *и др.* (Topsøe *et al.*) (Схема 1.3), включает в себя следующие стадии [101]:

- 1) адсорбцию аммиака на кислотных центрах (V<sup>5+</sup>–OH);

- 2) активацию (окисление) адсорбированного аммиака посредством взаимодействия с окислительно-восстановительным центром ( $V=O$ );
- 3) взаимодействие активированной формы аммиака с  $NO$  из газовой фазы или слабо связанным с поверхностью катализатора;
- 4) рекомбинацию поверхностных гидроксильных групп ( $V^{4+}-OH$ ) с образованием воды;
- 5) реокисление  $V^{3+}$ ;
- 6) схема также учитывает конкурентную адсорбцию воды на тех же активных центрах, что и аммиак.

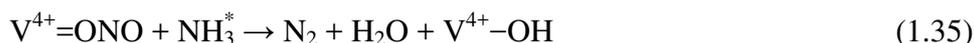


### Кисл-Осн взаимодействие      Ок-Вос взаимодействие

**Схема 1.3** - Каталитический цикл реакции селективного каталитического восстановления  $NO$  аммиаком на кислотных ( $V^{5+}-OH$ ) и окислительно-восстановительных ( $V=O$ ) активных центрах. Адаптировано из [101]

Согласно Топсе *и др.* (Topsøe *et al.*) [99–101] в условиях высокой концентрации кислорода ( $> 1$  об. %) активация аммиака (Схема 1.3 стадия 2) протекает с большой скоростью, таким образом, лимитирующей стадией является реакция между  $NO$  и активированным  $NH_4^+$  (Схема 1.3 стадия 3).

Механизм, предложенный Топсе *и др.* (Topsøe *et al.*) (Схема 1.3) хорошо описывает реакцию  $NH_3$ -СКВ  $NO_x$  при температурах выше  $280^\circ C$  [59], однако не учитывает ингибирующий эффект аммиака, наблюдаемый на оксидных катализаторах при низких температурах [102, 103]. Тронкони *и др.* (Tronconi *et al.*) [104, 105] наблюдали повышение СКВ активности при кратковременном отключении потока аммиака при низких температурах, это позволило им предположить, что не только  $NH_3$ , но и  $NO$  может активироваться на  $V^{5+}=O$ . В таком случае  $NO$  может окисляться до поверхностных нитритных соединений (1.34), однако равновесие данной реакции будет смещено вправо только в присутствии адсорбированного на соседних  $V^{5+}-OH$  центрах аммиака [106]. Нитриты взаимодействуют с аммиаком с образованием молекулярного азота и воды (1.35).

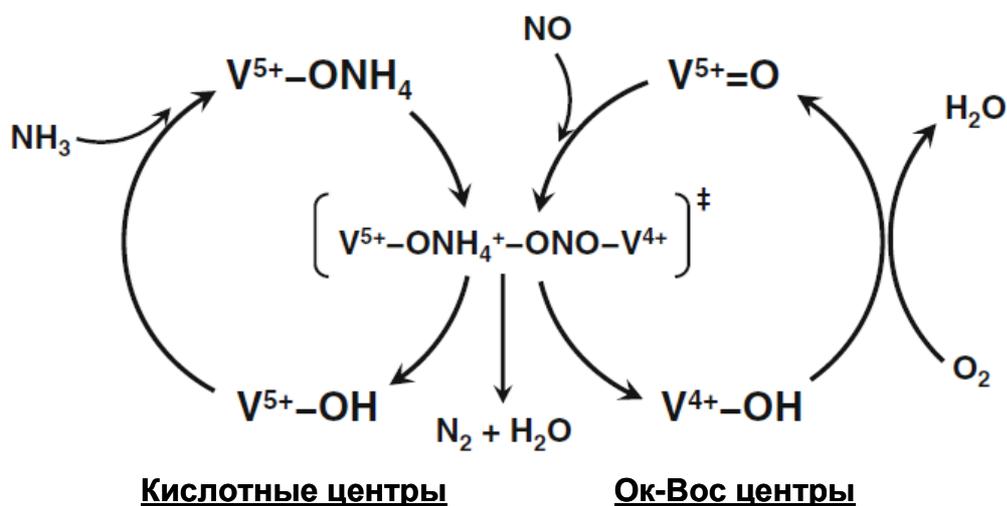
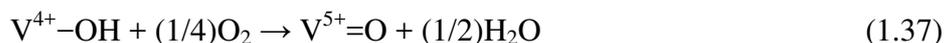


где символом  $\text{NH}_3^*$  обозначен адсорбированный аммиак.

Таким образом, ингибирующий эффект аммиака при низких температурах может быть объяснен конкурентной адсорбцией  $\text{NH}_3$  на  $\text{V}^{5+}=\text{O}$  центрах, отвечающих за активацию  $\text{NO}$  и его дальнейшее взаимодействие с аммиаком [102]. Эти данные хорошо согласуются с предложенной Родюи *и др.* (Roduit *et al.*) [107] кинетической моделью, предполагающей, что при  $T < 200$  °С реакция СКВ протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, а в высокотемпературной области – по механизму Ридила-Или.

Дополнив Схему 1.3 стадией активации  $\text{NO}$ , можно получить каталитический цикл реакции СКВ на V-содержащих катализаторах при низких температурах (Схема 1.4). Таким образом, для протекания СКВ необходимо два типа активных центров: 1) кислотные центры ( $\text{V}^{5+}-\text{OH}$ ), на которых адсорбируется/активируется аммиак; 2) окислительно-восстановительные центры ( $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ), на которых активируется не только  $\text{NH}_3$ , но и  $\text{NO}$ .

Тронconi *и др.* (Tronconi *et al.*) [106] также установили, что при температурах ниже 250 °С лимитирующей стадией процесса СКВ на V-содержащих системах является реокисление активных центров катализатора кислородом из газовой фазы (1.37), что хорошо согласуется с результатами, полученными в работах Лиетти *и др.* (Lietti *et al.*) [108] и Маршнева *и др.* (Marshneva *et al.*) [109].



**Схема 1.4** – Каталитический цикл реакции селективного каталитического восстановления  $\text{NO}$  аммиаком на кислотных ( $\text{V}^{5+}-\text{OH}$ ) и окислительно-восстановительных ( $\text{V}^{5+}=\text{O}$ ) активных центрах при низких температурах. Адаптировано из [59]

### 1.3.3.2 Механизм реакции $\text{NH}_3$ -СКВ на Cu- и Fe-содержащих цеолитных катализаторах

Изучению механизма реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на Fe- и Cu-содержащих цеолитах, а также исследованию природы их активных центров посвящено множество работ [110–133], основные результаты которых приведены в данном подпункте.

#### *Fe-цеолиты*

Важную роль в установлении механизма любой каталитической реакции играет изучение природы активных центров. Центрами, ответственными за протекание реакции СКВ на Fe-цеолитах, могут быть оксо- и гидроксокатионы  $\text{Fe}^{3+}$  [122, 123, 125, 134–136], а также биядерные комплексы состава  $[\text{HO-Fe-O-Fe-OH}]^{2+}$  [121, 122, 137, 138]. Доронкин *и др.* (Doronkin *et al.*) [139] показали, что чем больше изолированных тетраэдрически-координированных катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в цеолите, тем выше его каталитическая активность. Швиддер *и др.* (Schwidder *et al.*) [127, 140] и Бранденбергер *и др.* (Brandenberger *et al.*) [120, 128] считают, что основными активными центрами являются мооядерные  $\text{Fe}^{3+}$ , однако биядерные центры также играют важную роль в процессе СКВ. Чэнь *и др.* (Chen *et al.*) [121] и Мовезин *и др.* (Mauvezin *et al.*) [122] обнаружили, что количество CO, поглощенного во время температурно-программированного восстановления (ТПВ), примерно в два раза меньше, чем количество железа, содержащегося в образце цеолита. Это наблюдение позволило им сделать предположение, что активными центрами Fe-цеолитов являются биядерные мостиковые комплексы типа Fe-O-Fe.

В работе [137], посвященной изучению механизма реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на Fe-цеолите Y, авторам удалось показать, что в результате реакции между NO и  $\text{NH}_3$  активные центры  $\text{Fe}^{3+}$  в составе биядерных комплексов  $[\text{Fe-O-Fe}]^{4+}$  восстанавливаются до  $\text{Fe}^{2+}$ , а реокисление катализатора является лимитирующей стадией процесса. В качестве окислителя могут выступать  $\text{O}_2$  из газовой фазы или  $\text{N}_2\text{O}$  (в отсутствие кислорода), образующийся в ходе реакции [137, 141]. К подобным выводам пришли также авторы работ [134, 135], ими был предложен окислительно-восстановительный каталитический цикл  $\text{NH}_3$ -СКВ, согласно которому внещеточный кислород взаимодействует с NO на оксо- или гидроксо-центрах  $\text{Fe}^{3+}$  с образованием промежуточных поверхностных азот-содержащих соединений типа  $\text{Fe}^{3+}\text{-N}_x\text{O}_y$  (как правило, нитритов). Поверхностные соединения вступают в реакцию с аммиаком с образованием  $\text{N}_2$  и воды, при этом  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливаются до  $\text{Fe}^{2+}$ . Каталитический цикл замыкается стадией реокисления активных центров кислородом из газовой фазы [134, 135].

Сопоставление результатов инфракрасной Фурье-спектроскопии и температурно-программированной реакции (ТПР) с применением изотопно-меченного реагента

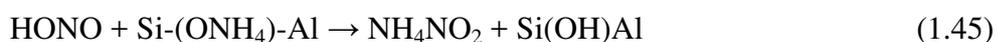
(взаимодействие  $^{15}\text{NO}$  с  $^{14}\text{NH}_3$  в присутствии  $\text{O}_2$  на Fe/MFI при температурах 85 и 280 °C) позволило Сунь *и др.* (Sun *et al.*) [115] предположить, что NO окисляется и адсорбируется на активных центрах в виде  $\text{N}_2\text{O}_3$  или  $\text{NO}_2^-$ , а затем взаимодействует с аммиаком:



Тантанак *и др.* (Tantanak *et al.*) [142] с помощью расчетных методов показали, что образование иона диазония в результате взаимодействия  $\text{N}_2\text{O}_3$  с  $-\text{NH}_2$  (1.40–1.43) является наиболее энергетически выгодным путем протекания СКВ.



Йеом *и др.* (Yeom *et al.*) [143] обнаружили, что NO может адсорбироваться на поверхности катализатора не только в виде нитритов или  $\text{N}_2\text{O}_3$ , но и в виде  $\text{NO}^+$ . В дальнейшем  $\text{NO}^+$  и/или NO, взаимодействуя с водой, образуют HONO, что было подтверждено Тронкони *и др.* (Tronconi *et al.*) [144] при изучении реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ NO на механической смеси Fe-ZSM-5 + BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которой BaO выступал в роли химической ловушки для нитритов. Таким образом, был предложен следующий механизм реакции СКВ в низкотемпературной области:

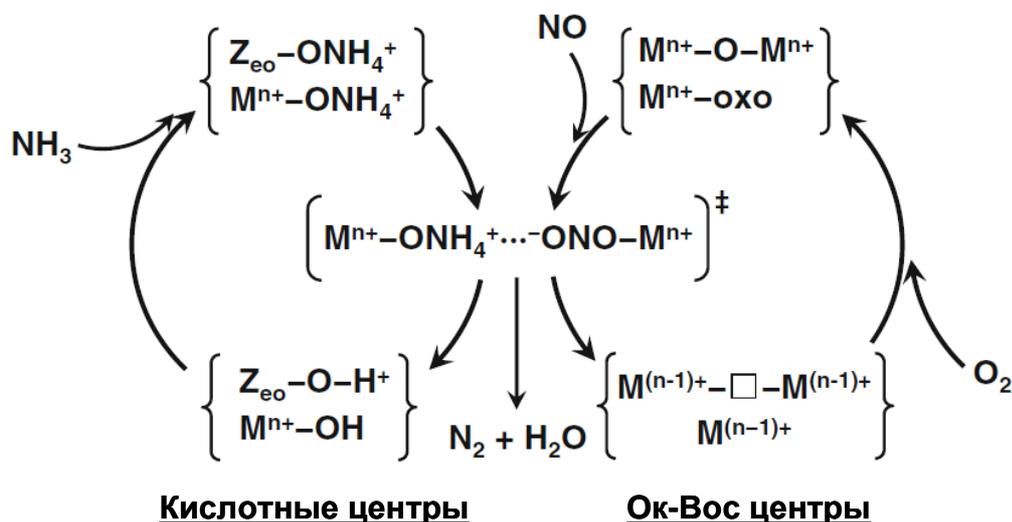


Образование иона нитрозония в результате адсорбции NO на поверхности Fe-ZSM-5 на брэнстедовских кислотных центрах (1.47) или на Fe-содержащих центрах (1.48) было также обнаружено методом инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFT спектроскопия) [74]:



Механизм  $\text{NH}_3$ -СКВ на Fe-цеолитах был обобщен в работе [111], и по аналогии со схемой, предложенной для описания реакции на традиционных V-содержащих системах (Схема 1.4), он может быть представлен в виде двух сопряженных каталитических циклов (Схема 1.5). Как и в случае  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  предполагается наличие двух типов активных центров: 1) кислотно-основной природы (кислотные центры Бренстеда и Льюиса, в роли которых могут выступать либо металлсодержащие центры, либо остаточные протонные центры), ответственные за адсорбцию аммиака [115–117]; 2) окислительно-восстановительной природы (моно- или биядерные метал-содержащие центры), на которых происходит активация NO.  $\text{NH}_3$  адс

взаимодействует с активированными формами NO (нитритами или HONO) с образованием  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , разложение которых дает  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Ключевой стадией предложенного механизма является активация (окисление) NO, другими словами, образование поверхностных нитритов и HONO.



**Схема 1.5** – Каталитический цикл реакции селективного каталитического восстановления NO аммиаком на металлсодержащих цеолитах. Адаптировано из [59]

По аналогии с Fe-цеолитными катализаторами активными центрами Cu-цеолитов могут выступать изолированные катионы металла ( $\text{Cu}^{2+}$ ) [145–150]. Комацу *и др.* (Komatsu *et al.*) [133], изучая взаимосвязь между каталитической активностью цеолитов и содержанием в них меди, пришли к выводу, что важную роль в протекании реакции СКВ играют центры, состоящие из пары катионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Такие пары могут формировать димерные структуры типа  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$  [130–132] [151–157], наличие которых заметно увеличивает СКВ активность катализаторов, как было показано в работах [130, 157].

### *Cu-цеолиты*

Реакция восстановления оксидов азота на Cu-цеолитах, также как и в случае Fe-содержащих цеолитов, протекает через стадию адсорбции NO и  $\text{NH}_3$  с образованием поверхностных нитритов и/или нитратов аммония с последующим их разложением на молекулярный азот и воду. NO, адсорбируясь на  $\text{Cu}^{2+}$  центрах, восстанавливает их до  $\text{Cu}^+$ , что было доказано методами абсорбционной рентгеновской спектроскопии (XAS) и ИК-спектроскопии [158–162]. Замыкает каталитический цикл стадия реокисления активных центров [130, 163–165]. В качестве окислителя, по мнению исследователей, на этой стадии может выступать кислород [130] или смесь  $\text{NO}+\text{O}_2$  [163, 165].

Формирование поверхностных нитрит/нитратных комплексов происходит в результате активации молекул NO. Предполагалось, что NO сначала окисляется до NO<sub>2</sub>, который затем либо вступает в реакцию с NO, в результате чего получаются промежуточные соединения типа N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо диспропорционирует с образованием NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NO<sup>+</sup> [130]. Авторы работы [166] обнаружили, что скорость NH<sub>3</sub>-СКВ превосходит скорость реакции окисления NO. Кроме того, оказалось, что присутствие H<sub>2</sub>O по-разному сказывается на протекании этих двух реакций<sup>1)</sup>. Полученные данные позволили сделать вывод, что окисление NO в NO<sub>2</sub> не может быть ключевой стадией реакции NH<sub>3</sub>-СКВ. Это подтверждается результатами, опубликованными в [167, 168]. Было установлено, что образование частиц NO<sup>+</sup> и их дальнейшие превращения возможны в результате непосредственной адсорбции и активации молекул NO на Cu<sup>2+</sup> центрах без предварительного их окисления до NO<sub>2</sub>.

Различия в механизмах NH<sub>3</sub>-СКВ, предложенных в литературе, можно объяснить тем, что помимо целевой реакции восстановления NO в газовой системе NO/NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O на катализаторе с кислотными свойствами протекает ряд параллельных реакций: окисление NO и NH<sub>3</sub>, образование N<sub>2</sub>O и др. Как правило, механизмы основываются на результатах *in situ* спектроскопического исследования природы промежуточных соединений, однако, в таком случае, трудно с уверенностью утверждать, что обнаруженные интермедиаты играют ключевую роль именно в NH<sub>3</sub>-СКВ, а не в других процессах, протекающих параллельно.

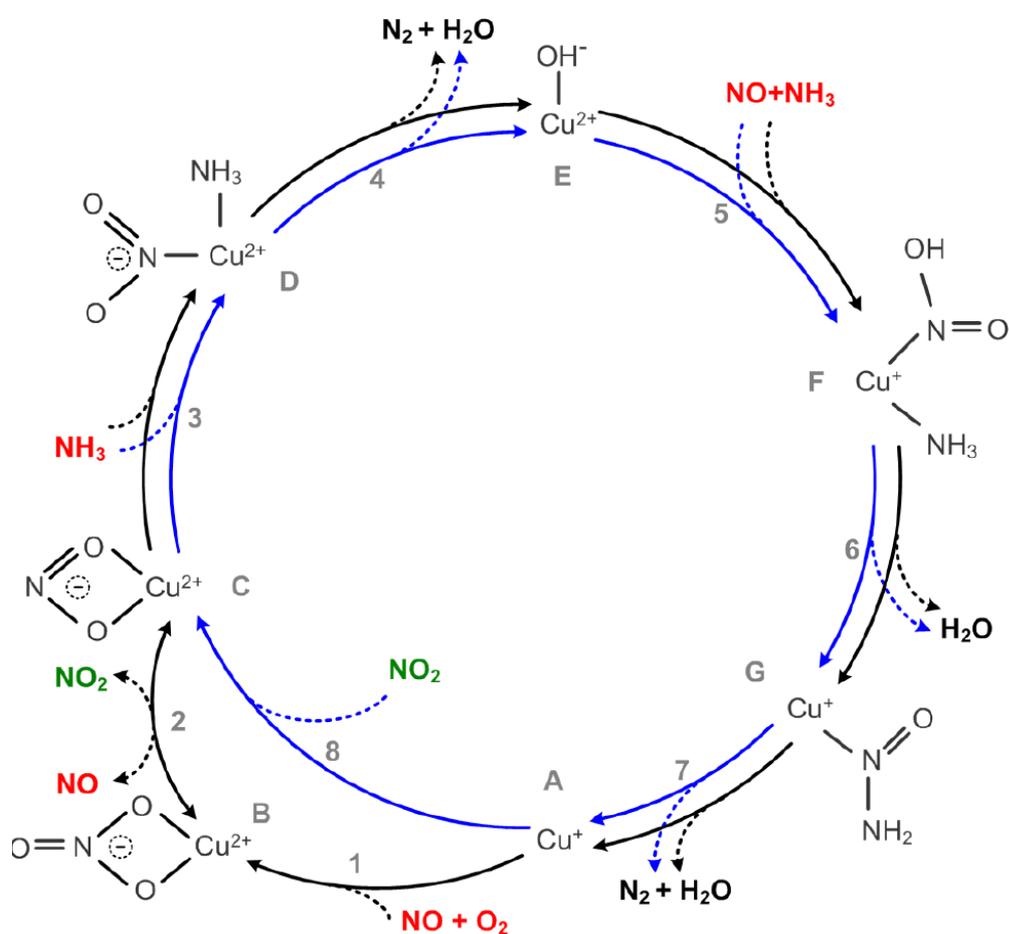
Иной подход для выяснения механизма реакции NH<sub>3</sub>-СКВ был применен Янссенс *и др.* (Janssens *et al.*) [169]. Авторы предложили возможный механизм реакции, исходя из детального анализа самого процесса восстановления, а не продуктов реакции. Они попытались предположить, как NH<sub>3</sub>-СКВ может протекать на Cu-цеолитах при условии наличия в газовом потоке NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, при этом, каждая стадия механизма должна была отвечать следующим требованиям:

1. Материальный баланс на каждой стадии сохраняется, а полный каталитический цикл должен строго соответствовать стехиометрии реакции NH<sub>3</sub>-СКВ.
2. Адсорбция и десорбция молекул может осуществляться только при условии их стабильности (NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O), другими словами, адсорбция и десорбция фрагментов молекул (1/2O<sub>2</sub>) и изолированных ионов (OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>) не допускается.
3. Степень окисления активных центров Cu изменяется от +2 до +1 на стадии восстановления, и от +1 до +2 – на стадии окисления.
4. Баланс по зарядам сохраняется на каждой стадии, а общий заряд комплекса меди составляет +1.

---

<sup>1)</sup> Наличие паров воды снижает активность катализаторов в реакции окисления NO и мало влияет на протекание реакции NH<sub>3</sub>-СКВ [166].

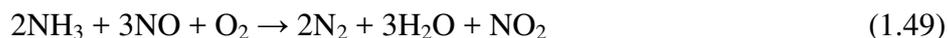
Предложенный Янссенс *и др.* (Janssens *et al.*) механизм  $\text{NH}_3$ -СКВ приведен на схеме 1.6. Ключевой стадией в данной схеме является образование газофазного  $\text{NO}_2$  в результате восстановления поверхностных нитратов до нитритов монооксидом азота (шаг 2). Нитритные комплексы также образуются в результате реокисления  $\text{Cu}^+$  центров адсорбированным  $\text{NO}_2$  (шаг 8). Поверхностные  $\text{NO}_2^-$  реагируют с аммиаком (шаг 3), высвобождая молекулярный азот, воду и активные центры  $\text{Cu}^{2+}\text{-OH}^-$  (шаги 3 и 4).  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}$  снова реадсорбируются на освобожденных центрах, восстанавливая их до  $\text{Cu}^+$  (шаг 5). Стадия реокисления  $\text{Cu}^+$   $\text{NO}_2$  (шаг 8) или смесью  $\text{NO}+\text{O}_2$  (шаг 1) замыкает каталитический цикл. Согласно Схеме 1.6, все стадии реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ могут протекать на изолированных  $\text{Cu}$  центрах. Таким образом, отпадает необходимость в наличии брэнстедовских кислотных центров или  $\text{Cu-O-Cu}$  димеров.



**Схема 1.6** – Механизм реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на  $\text{Cu}$ -цеолитах. Внутренний цикл – реакция «быстрого» СКВ (линии голубого цвета), внешний цикл – активация  $\text{NO}$  (линии черного цвета). Реагенты обозначены красным, продукты – черным, а промежуточные соединения – зеленым цветами [169]

Таким образом, реакция «стандартного» СКВ по мнению авторов представляет собой сочетание двух циклов: 1) «быстрое» СКВ (внешний цикл на схеме 1.6) и 2) активация  $\text{NO}$  (внутренний цикл на схеме 1.6). Несмотря на то, что скорость внутреннего цикла выше, чем

внешнего, она зависит от количества доступного  $\text{NO}_2$ , генерируемого в результате активации  $\text{NO}$  по следующей реакции [169]:



В результате скорости циклов «быстрого» СКВ и активации  $\text{NO}$  становятся равными.

Подобные схемы, содержащие стадию образования  $\text{NO}_2$  в результате взаимодействия  $\text{NO}$  с поверхностными нитратами, могут быть предложены для описания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на других металлсодержащих катализаторах при условии, что металл способен вступать в одноэлектронные окислительно-восстановительные реакции, например, для  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$  катализатора [170].

### 1.3.4 Методы повышения низкотемпературной каталитической активности

Необходимость разработки нового поколения катализаторов, обеспечивающих эффективное удаление оксидов азота при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ , обусловлена двумя основными причинами:

- 1) Сверхнормативные выбросы  $\text{NO}_x$  во время «холодного старта». Поскольку большинство СКВ катализаторов эффективны лишь в области высоких температур<sup>1)</sup>, значительное количество  $\text{NO}_x$ , особенно в случае поездок по городу на короткие дистанции (менее 10 км), выбрасывается автомобилями в период так называемого «холодного старта», когда двигатель и катализатор еще не достаточно прогреты.
- 2) Невысокая ( $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ) температура отходящих газов дизельных двигателей (по сравнению с бензиновыми двигателями).

Существует два основных подхода к решению проблемы очистки выхлопных газов от  $\text{NO}_x$  при низких температурах:

- 1) накопление оксидов азота на поверхности обладающего высокой адсорбционной емкостью материала и их хранение до тех пор, пока катализатор  $\text{NH}_3$ -СКВ нагреется до нужной температуры;
- 2) увеличение активности каталитических систем.

В данном пункте будут рассмотрены наиболее перспективные каталитические системы, позволяющие достичь высокой степени удаления оксидов азота из выхлопных газов дизельных двигателей при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$ .

---

<sup>1)</sup> Температура «зажигания»  $\text{NH}_3$ -СКВ катализаторов, как правило, выше  $200^\circ\text{C}$ .

### 1.3.4.1 Комбинирование каталитических систем накопления/восстановления (NSR) с катализатором СКВ

Существует два типа комбинированных NSR+СКВ систем: 1) с пассивным использованием NSR и 2) с активным использованием NSR. Ниже будут более подробно рассмотрены оба варианта.

#### *Комбинированная NSR+СКВ система с пассивным использованием NSR компонента*

Основной задачей NSR в подобных системах является накопление оксидов азота во время «холодного» старта ( $T < 180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ) и их хранение до того момента, пока катализатор СКВ не нагреется до рабочей температуры ( $T > 200\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$ ), после достижения которой накопленные  $\text{NO}_x$  десорбируются с поверхности NSR (без переключения в режим «богатой» смеси) и восстанавливаются аммиаком на СКВ катализаторе. Таким образом, NSR компонент должен обладать высокой адсорбционной емкостью по  $\text{NO}_x$ , а образованные на его поверхности  $-\text{N}_x\text{O}_y$  соединения (как правило, нитраты) – приемлемой термической устойчивостью, чтобы исключить возможность «проскока» оксидов азота через непрогретый в достаточной степени СКВ катализатор.

Впервые система на основе пассивного адсорбера  $\text{NO}_x$  ( $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) была запатентована компанией Ford в 2001 году [171]. Цзи и др. (Ji *et al.*) в работе [172] показали, что добавка 1 мас. % лантана к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Pt}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$ ) дает возможность увеличить количество центров для адсорбции, однако эффективность десорбции накопленных оксидов азота у образца  $\text{Pt}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  ниже, чем у  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку поверхностные нитрит-нитратные структуры, образованные на La-содержащих активных центрах, обладают большей термической устойчивостью и начинают десорбироваться только при температуре выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .

$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  системы, исследуемые в ряде работ [173–177], также показали неплохие результаты. Так, на катализаторе, содержащем 1 мас. % Ag [173–175], в присутствии 1000 м.д.  $\text{H}_2$  можно адсорбировать приблизительно 0,2 ммоль  $\text{NO}_x/\text{г}$  ( $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$ ), накопленные при этом нитрит-нитратные соединения стабильны вплоть до  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ , однако их разложение существенным образом облегчается при наличии в газовой фазе  $\text{NO}$  или  $\text{H}_2$ . Схожие результаты были получены на системах с высоким содержанием серебра [177].

Высокой эффективностью в накоплении и хранении  $\text{NO}_x$  при низких температурах отличаются смешанные оксиды  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  и  $\text{Mn}_x\text{-Sn}_y\text{-Ce}_{1-x-y}\text{-O}_{2\pm\mu}$  [178, 179], способные хранить значительное количество  $\text{NO}_x$  (0,12 и 0,57 ммоль  $\text{NO}_x/\text{г}$ , соответственно) при температуре до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [180] в качестве перспективных адсорбентов для оксидов азота были предложены оксиды Mn–Zr ( $\text{MnO}_y\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Pt-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Показано, что такие оксиды сохраняют 0,2–0,4 ммоль  $\text{NO}_x/\text{г}$  (при температурах  $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ ) и высвобождают накопленное

при температуре выше 300 °С. К сожалению, данное исследование проводилось в отсутствие паров воды.

Цеолиты, промотированные переходными металлами, также обладают высокой адсорбционной емкостью по отношению к оксидам азота. Например, Co/ZSM-5 позволяет хранить около 0,2–0,3 ммоль NO<sub>x</sub>/г посредством связывания молекул NO с катионами Co<sup>2+</sup> с образованием динитрозильных поверхностных комплексов при 100–200 °С [181, 182]. Шмейссер *и др.* (Schmeisser *et al.*) [183] показали, что Cu-содержащие цеолиты позволяют эффективно адсорбировать NO<sub>x</sub> в течение первых минут после запуска двигателя. Перспективными системами по своим адсорбционным характеристикам также являются Se-содержащие материалы. Адсорбция NO на CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, а также на их модификациях платиной или палладием описана в ряде работ [184–186].

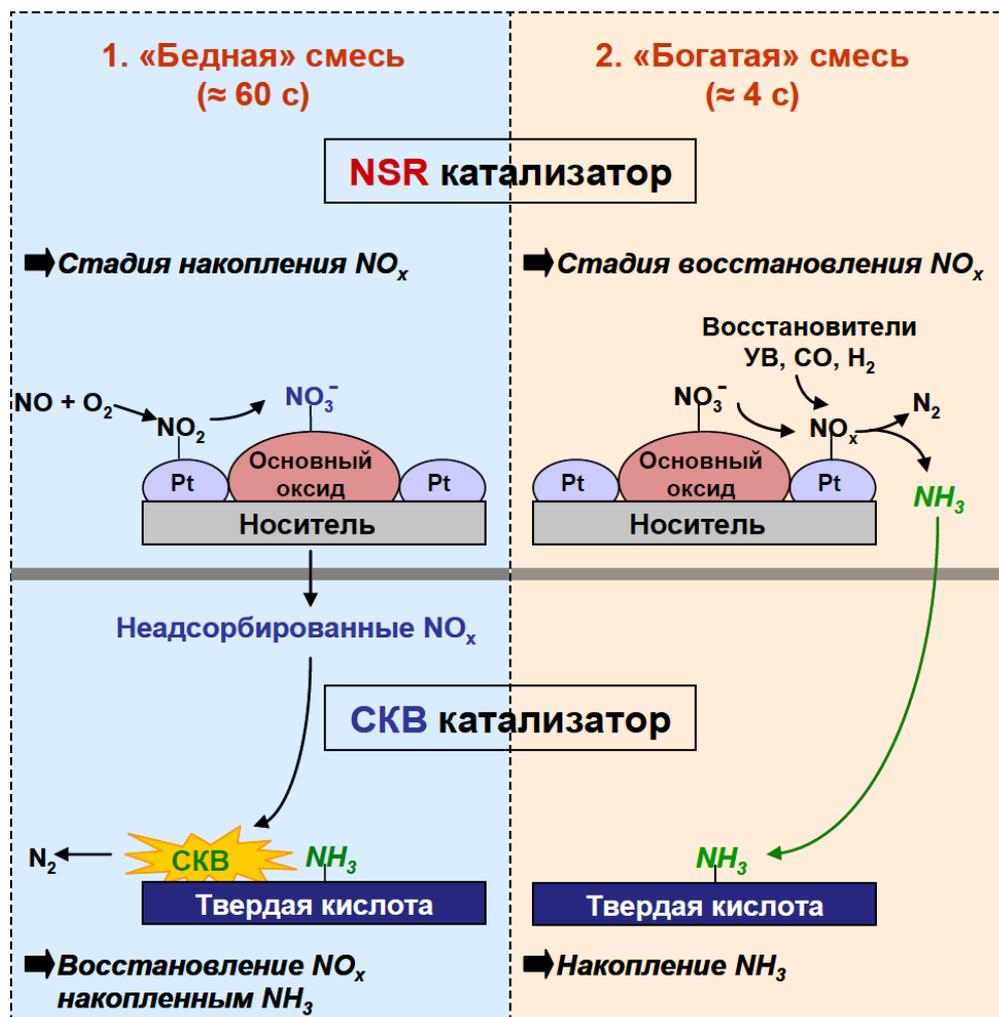
### ***Комбинированная NSR+СКВ система с активным использованием NSR***

Основная идея создания таких комбинированных систем заключается в том, что аммиак, образующийся на катализаторах накопления/восстановления в режиме «богатой» смеси (реакции 1.8 и 1.9), накапливается на поверхности обладающего кислотными свойствами материала (например, на поверхности цеолита), а затем в режиме «бедной» смеси восстанавливает неуспевшие адсорбироваться на ВаО оксиды азота (Рисунок 1.6) [187–189]. Применение такого подхода позволяет не только повысить эффективность удаления NO<sub>x</sub>, но и снизить вероятность «проскока» аммиака [33, 190–192].

С экономической точки зрения объединение двух систем также выгодно, т.к. дает возможность заменить часть катализатора NSR, содержащего дорогостоящие благородные металлы, на более дешевую СКВ систему на основе цеолита. Кроме того, в связи с тем, что оксиды азота восстанавливаются компонентами отходящих газов (УВ, СО, Н<sub>2</sub> и генерируемый NH<sub>3</sub>), нет необходимости в установке дополнительного оборудования для хранения и дозирования восстановителя.

Послойное нанесение NSR (верхний слой) и СКВ катализатора (нижний слой) на монолит было впервые запатентовано компанией Ford в 2004 году [193]. В качестве NSR слоя, как правило, используют оксиды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, модифицированные Pt, Rh, Pd, а в качестве СКВ катализатора – содержащие Cu, Fe или Се цеолиты, алюмосиликаты или TiO<sub>2</sub>. Принцип действия таких систем заключается в следующем. Аммиак, образующийся на слое NSR, во время переключения работы двигателя в режим «богатой» смеси, адсорбируется на СКВ катализаторе, а затем, в режиме «бедной» смеси, взаимодействует с NO<sub>x</sub> с образованием N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Различные варианты комбинированных

NSR+СКВ систем были запатентованы фирмами: Engelhardt [194], BASF [195, 196], Johnsson–Matthey [197] и др.



**Рисунок 1.6** – Схематическое изображение процесса восстановления  $\text{NO}_x$  на комбинированной NSR+СКВ системе с активным использованием NSR. Адаптировано из [188]

Помимо послойного нанесения на монолит, исследователями предлагалось использовать установленные друг за другом блоки NSR и СКВ или их механические смеси [187, 192, 198], а также наносить NSR компонент непосредственно на цеолитную подложку [199]. Наибольшей активностью обладают системы, представляющие собой механические смеси, следовательно, можно предположить, что максимальная эффективность генерации аммиака и его последующего использования в реакции восстановления  $\text{NO}_x$ , достигается лишь при наличии тесного контакта между NSR и СКВ компонентами [188].

\* \* \*

К основным недостаткам комбинированных систем обоих типов относится высокая чувствительность к сере и снижение эффективности удаления оксидов азота в диапазоне

высоких температур. Кроме того, количество адсорбированных  $\text{NO}_x$  заметно снижается в присутствии паров воды [200] и  $\text{CO}_2$  [201].

### 1.3.4.2 Катализаторы на основе оксидов переходных металлов

#### *Нанесенные оксидные катализаторы*

Согласно литературным данным каталитические системы на основе оксидов переходных металлов (Fe, V, Cr, Ni, Ce, Cu, Co и Mn) обладают высокой активностью в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}_x$  при температурах ниже  $250^\circ\text{C}$  [202–208]. Однако наибольшее внимание исследователей уделено Mn-содержащим композициям (оксиды марганца  $\text{MnO}_x$ , Mn-нанесенные катализаторы) [66, 209–217], а также их модификациям вторым и третьим металлом (Ce, Fe, Cu, Nb, Zr, Cr, Co, Ni, Zn, W) в виду их чрезвычайно высокой активности и селективности при температурах ниже  $200^\circ\text{C}$  [218–229].

#### *A) Катализаторы на основе $\text{MnO}_x$*

Оксиды марганца с разной степенью окисления, кристалличностью и площадью поверхности впервые были детально исследованы в работе [230]. Авторы обнаружили, что низкотемпературная СКВ активность  $\text{Mn}_x\text{O}_y$ , отнесенная к единице площади поверхности, убывает в ряду  $\text{MnO}_2 > \text{Mn}_5\text{O}_8 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{MnO}$ , т.е. чем выше степень окисления марганца в составе оксида, тем большей эффективностью в реакции восстановления  $\text{NO}_x$  он обладает. Несмотря на превосходство по активности,  $\text{MnO}_2$  уступает  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  по селективности [230, 231], что по мнению Тан *и др.* (Tang *et al.*) [231] обусловлено более низкой энергией связи Mn–O и, как следствие, способностью катализатора к активации бóльшего количества молекул  $\text{NH}_3$ , их взаимодействием с NO и образованием  $\text{N}_2\text{O}$  вместо молекулярного азота.

Кан *и др.* (Kang *et al.*) [212] оценили СКВ активность оксидов  $\text{MnO}_x$ , полученных осаждением различными реагентами: карбонатами или гидроксидами аммония, калия и натрия. Обнаружено, что использование карбонатов вместо гидроксидов позволяет получить образцы с бóльшей каталитической активностью и селективностью в интервале температур  $75\text{--}250^\circ\text{C}$  [212]. По мнению авторов более высокие каталитические характеристики  $\text{MnO}_x$ , осажденных карбонатами, могут быть обусловлены несколькими факторами: 1) присутствием карбонатных анионов, способствующих адсорбции  $\text{NH}_3$ ; 2) бóльшим количеством центров  $\text{Mn}^{4+}$ , на которых протекает ключевая стадия СКВ – окисление NO в  $\text{NO}_2$ ; 3) более высокой концентрацией поверхностного кислорода, ключевая роль которого заключается в активации молекул аммиака (см. далее «Механизм СКВ на оксидных катализаторах при низких температурах», с. 45).

Б) Катализаторы на основе смешанных оксидов марганца  $MnO_x-MO_y$

Оксиды марганца, как правило, имеют малую площадь поверхности, склонны к спеканию, неустойчивы по отношению к действию паров воды, а также чувствительны к отравлению соединениями серы. В связи с этим множество работ посвящено исследованию возможности устранения этих недостатков путем модификации  $MnO_x$  другими металлами. Так, Лун и др. (Long *et al.*) [232] удалось получить практически 100 % конверсию NO при температурах 100–180 °C на Fe–Mn оксидных системах (Fe–Mn, Fe–Mn–Zr и Fe–Mn–Ti). Эффективность в реакции СКВ авторы связывают с высокой активностью исследуемых оксидных систем в окислении NO до  $NO_2$ .

Особый интерес представляют Mn–Ce системы. Церий обладает уникальной способностью накапливать и отдавать кислород, что позволяет промотировать реакцию окисления NO в  $NO_2$  и, как следствие, в значительной степени повысить СКВ активность в низкотемпературной области [233]. В работах [233, 234] изучали смешанные оксиды  $MnO_x-CeO_2$  с различным молярным соотношением Mn/(Mn+Ce). Показано, что наилучшими каталитическими характеристиками в реакции СКВ обладают образцы с соотношением Mn/(Mn+Ce) = 0,3–0,4. Такие системы позволяют получить конверсию NO свыше 80 % уже при 80 °C.

В работах [178, 234–238] детально исследованы структура и физико-химические свойства  $MnO_x-CeO_2$ , при этом особое внимание уделено изучению характера изменений параметров кристаллической решетки, происходящих в процессе синтеза Mn–Ce смешанных оксидов. Авторы предположили, что высокая окислительная активность смешанных оксидов (например, в реакции окисления NO в  $NO_2$ ) может быть связана с образованием твердых растворов и кислородных вакансий. Так, при добавлении марганца наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки церия, что свидетельствует о встраивании ионов  $Mn^{3+}$  в решетку церия и образовании твердого раствора Mn–Ce. Поскольку ионы  $Mn^{3+}$  имеют меньший радиус (0,065 нм) и заряд по сравнению с  $Ce^{4+}$  (0,094 нм), образуется кислородная вакансия, которая может выступать центром адсорбции  $O_2$  в виде супероксида  $O_2^-$  и пероксида  $O_2^{2-}$  в соответствии с реакциями (1.50) и (1.51)



Чтобы увеличить низкотемпературную активность, термическую стабильность и устойчивость по отношению к  $SO_2$  в Mn–Ce оксидные композиции вводят третий металл. Ци и Ян (Qi, Yang) [233] обнаружили, что добавление Fe и Zr не только позволяет улучшить каталитические свойства Mn–Ce систем, но также способствует повышению их устойчивости к

воздействию паров воды и  $\text{SO}_2$ . Введение W также приводит к повышению низкотемпературной активности и селективности по  $\text{N}_2$  [229]. Кроме того, Mn-Ce-W образцы обладают устойчивостью к отравлению серосодержащими соединениями и более высокой гидротермальной стабильностью по сравнению с Mn-Ce системами.

Высокую конверсию NO и селективность по азоту удалось получить на промотированных оксидом ниобия  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  образцах [227, 239]. Введение оксида ниобия повышает кислотность (Nb-OH – кислотные центры Бренстеда, Nb=O – кислотные центры Льюиса [240]) и адсорбционную емкость по  $\text{NH}_3$ , а, кроме того, образование  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  снижает окислительную активность катализатора, позволяя, тем самым, снизить вероятность протекания реакции неселективного окисления аммиака. Однако в присутствии  $\text{SO}_2$  Nb-содержащие образцы полностью и необратимо дезактивируются [227].

Чэнь и др. (Chen *et al.*) [228] изучали влияние гидротермальной обработки (10 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ , 800 °C, 8 часов) на каталитическую активность Mn-Ce-Nb оксидных систем в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ. Высокотемпературная обработка Mn-Ce-Nb оксидных образцов в присутствии паров воды приводит к спеканию частиц и образованию  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  структур, и, как следствие, к уменьшению количества кислотных и окислительно-восстановительных центров и снижению каталитической активности образцов. Присутствие паров воды в газовом потоке негативно сказывается на каталитических свойствах свежих Mn-Ce-Nb систем. Следует отметить, что обнаруженный ингибирующий эффект сильнее всего проявляется в условиях реакции «стандартного» СКВ (0 об. %  $\text{NO}_2$ ), тогда как в условиях реакции «быстрого» СКВ (50 об. %  $\text{NO}_2$ ) он менее ярко выражен.

### ***Нанесенные оксидные катализаторы***

#### *А) Сравнение различных оксидных систем*

Среди нанесенных каталитических систем наилучшими характеристиками (активность-селективность) обладают  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{CrO}_x$ , CuO,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В качестве носителей, как правило, используются  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , углеродные подложки и цеолиты. Так, компания Shell запатентовала катализатор на основе  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , модифицированный Fe, Mo и Co, который позволяет достичь 90 % конверсии NO в интервале температур 140–250 °C [241]. Вон и Нобе (Wong and Nobe) [242], исследовав каталитические свойства оксидов переходных металлов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и смешанных оксидов ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ), нанесенных на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в реакции восстановления NO аммиаком, установили, что наибольшей каталитической активностью обладают V-содержащие образцы на основе  $\text{TiO}_2$ .

Пенья и др. (Peña *et al.*) [203] существенным образом расширили ряд исследуемых оксидов переходных металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) и обнаружили, что эффективность

нанесенных на  $\text{TiO}_2$  катализаторов в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}$  убывает в следующем порядке:  $\text{Mn} > \text{Cu} \gg \text{Cr} \gg \text{Co} > \text{Fe} \gg \text{V} \gg \text{Ni}$ . Поскольку носитель не обладает каталитическими свойствами, ключевую роль в протекании реакции СКВ играют нанесенные металлы, и наибольшей активностью обладает марганец.

#### *Б) Оксидные системы на основе Mn*

В работе [243] была изучена зависимость между содержанием Mn в образцах и их каталитическими свойствами. Высокие значения конверсии  $\text{NO}$  и селективности по  $\text{N}_2$  были получены на катализаторе, содержащем 10 мас. % Mn. Однако дальнейшее увеличение содержания марганца не является целесообразным, поскольку приводит к интенсификации образования  $\text{N}_2\text{O}$ .

Множество работ посвящено изучению природы активных центров Mn-содержащих катализаторов. Так, на основании результатов исследования образцов  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$  методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА), термической масс-спектрометрии и температурно-программированного восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -ТПВ) было сделано предположение, что высокая каталитическая активность связана с образованием  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  центров [212, 244, 245].

В работах [224, 246–248] показано, что эффективность удаления  $\text{NO}$  при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$  напрямую зависит от содержания  $\text{MnO}_2$ : чем выше концентрация поверхностных  $\text{Mn}^{4+}$  центров, тем большей активностью обладает катализатор. К такому же выводу в ходе изучения каталитических свойств серии катализаторов, приготовленных нанесением марганца на различные носители (FER,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiSiO}_4$  и монтмориллонит Mont-K10<sup>1)</sup>), пришли Султана *и др.* (Sultana *et al.*) [216]. Было показано, что преобладающей формой марганца в наиболее активных в реакции СКВ образцах (Mn/FER и Mn/Mont-K10) является оксид марганца (IV), в то время как для катализаторов Mn/ $\text{TiO}_2$  и Mn/ $\text{TiSiO}_4$ , менее эффективных в реакции удаления  $\text{NO}$ , помимо  $\text{MnO}_2$  характерно формирование поверхностных соединений состава  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

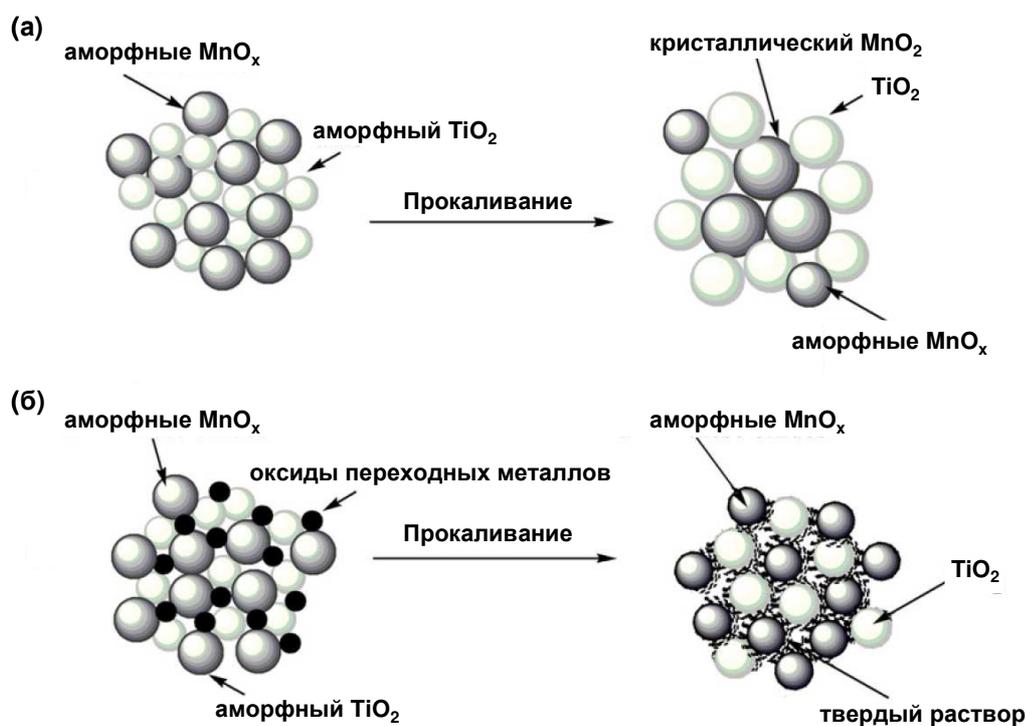
#### *В) Оксидные системы на основе Mn-M*

Как и в случае с ненанесенными оксидными системами, введение второго металла (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce или Zr) позволяет предотвратить спекание Mn-содержащих активных центров, а также повысить активность и селективность по  $\text{N}_2$  в области низких температур [213, 222, 224, 225]. Тирупати *и др.* (Thirupathi *et al.*) [224] показали, что СКВ активность Mn-M/ $\text{TiO}_2$  катализаторов и промотирующий эффект второго металла (M) при  $200^\circ\text{C}$  снижаются в

<sup>1)</sup> Монтмориллонит (Mont-K10) – глинистый минерал из подкласса слоистых силикатов с переменным химическим составом  $(\text{Ca}, \text{Na})_{0,3}(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{2n}\text{H}_2\text{O}$ .

следующем ряду:  $\text{Mn-Ni/TiO}_2 > \text{Mn-Cu/TiO}_2 > \text{Mn-Fe/TiO}_2 > \text{Mn-Ce/TiO}_2 > \text{Mn-Cr/TiO}_2 > \text{Mn/TiO}_2 \approx \text{Mn-Co/TiO}_2 > \text{Mn-Zn/TiO}_2 \approx \text{Mn-Zr/TiO}_2$ .

Для объяснения промотирующего эффекта в работе [213] была предложена модель, согласно которой переходные металлы выполняют роль «разделителя» между носителем  $\text{TiO}_2$  и  $\text{MnO}_x$ , предотвращая спекание активных центров. Так, на Рисунке 1.7а показано, что в образце  $\text{Mn/TiO}_2$  после сушки на воздухе аморфный оксид марганца равномерно распределен по поверхности носителя. Однако после прокаливания возможно спекание и образование крупных агломератов кристаллической фазы оксида марганца, наличие которых, по мнению авторов, снижает каталитическую активность. Оксид переходного металла под действием высоких температур на стадии прокаливания взаимодействует с  $\text{MnO}_x$  и  $\text{TiO}_2$ , образуя с ними твердые растворы (Рисунок 1.7б). Таким образом, частицы аморфных  $\text{MnO}_x$  оказываются окруженными твердым раствором, что не позволяет им образовывать малоактивные кристаллические агломераты.



**Рисунок 1.7** – Модель катализатора (а)  $\text{Mn/TiO}_2$  и (б)  $\text{Mn-M/TiO}_2$  до и после прокаливания. Адаптировано из [213]

Увеличение конверсии  $\text{NO}$  при введении второго металла также может объясняться формированием на поверхности катализатора большего количества окислительно-восстановительных центров, повышением способности катализатора накапливать и отдавать кислород, а также интенсификацией адсорбции аммиака, как в случае  $\text{Mn-Ce}$  систем на основе оксидных ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), цеолитных (ZSM-5, Beta) и углеродных носителей [83, 217, 223, 226, 249, 250]. Авторы работы [83] показали, что нанесение марганца и церия на

цеолит позволяет получить высокоактивную каталитическую систему, обеспечивающую эффективное удаление оксидов азота в широком интервале температур. Так, конверсия NO на катализаторах Mn-Ce/ZSM-5 достигала 75 % уже при 240 °C. Кроме того, было обнаружено, что Mn-Ce системы сохраняют свою активность даже в присутствии паров воды и SO<sub>2</sub>. Аналогичные результаты были получены Криворученко *и др.* [249] при изучении Mn/Beta и Mn-Ce/Beta. Авторы полагают, что увеличение низкотемпературной СКВ активности модифицированных Ce образцов во многом определяется высокими каталитическими свойствами Mn-Ce активных центров в реакции окисления NO в NO<sub>2</sub>, что позволяет реакции протекать по маршруту «быстрого» СКВ (см. подпункт 1.3.4.3, с. 47).

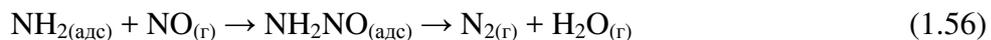
Каталитические характеристики Mn-Ce систем, нанесенных на керамический монолит, покрытый углеродным носителем (AC/C), и углеродные нанотрубки (CNT) были исследованы в работах [217, 226]. Тан *и др.* (Tang *et al.*) [217] показали, что модификация церием позволяет значительно повысить активность катализаторов на основе углеродного носителя: уже при 100 °C на образце Mn-Ce/AC/C была получена конверсия NO, превышающая 70 %. Недостатком данной системы является ее дезактивация в присутствии SO<sub>2</sub>. Чжан *и др.* (Zhang *et al.*) [226] посредством комплекса физико-химических методов анализа (РФЭС, H<sub>2</sub>-ТПВ, NH<sub>3</sub>-ТПД и др.) детально изучали катализаторы Mn-Ce/CNT. Синтезированные системы не только проявили высокую активность в реакции СКВ, но также оказались весьма стабильными по отношению к действию серы и H<sub>2</sub>O. Устойчивостью к отравлению SO<sub>2</sub> также обладают Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> катализаторы, исследуемые в работах [250, 251]. Было показано, что в присутствии церия замедляются процессы образования соединений типа (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>, блокирующих активную поверхность катализатора.

#### ***Механизм СКВ на оксидных катализаторах при низких температурах***

Большинство исследователей считают, что аммиак адсорбируется на льюисовских кислотных центрах (в виде -NH<sub>2</sub> [252–254] или NH<sub>3 адс</sub> [209, 255, 256]) и вступает в реакцию с NO и NO<sub>2</sub> из газовой фазы по механизму Ридила-Или. Так, авторы работ [252, 253], изучая механизм реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предположили, что аммиак адсорбируется на поверхности катализатора в виде NH<sub>2</sub> и менее реакционноспособных при низких температурах NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. NH<sub>2</sub> взаимодействует с NO из газовой фазы по механизму Ридила-Или, а также с поверхностными нитритными группами (мостиковыми или монодентатными) по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Кислород, по мнению авторов, необходим для активации адсорбированного NH<sub>3</sub> и поверхностных нитритных групп NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

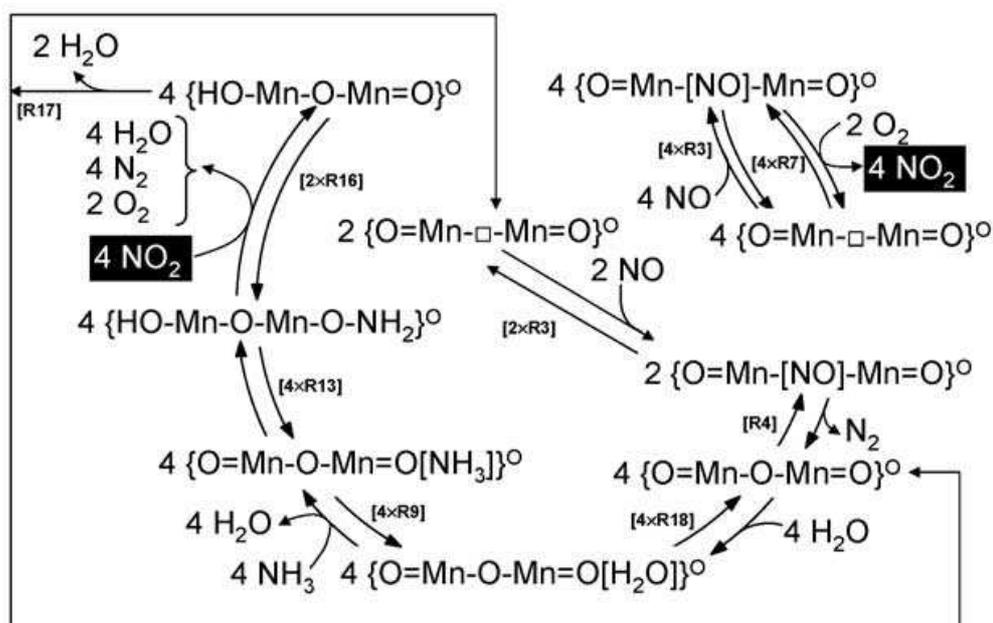
Аналогичный механизм (1.52–1.58) был предложен для описания реакции СКВ на MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> в работе Ци *и др.* (Qi *et al.*) [254]:





Согласно данному механизму аммиак адсорбируется на поверхности катализатора в виде  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_2$ . Реакция между  $\text{NH}_2$  и  $\text{NO}$  из газовой фазы протекает через стадию образования промежуточного продукта нитрозамина ( $\text{NH}_2\text{NO}$ ), в результате разложения которого получают молекулярный азот и вода. Азот также является продуктом реакции между поверхностными нитритами ( $\text{NO}_{2(\text{адс})}$ ) и адсорбированным аммиаком. Образование  $\text{N}_2\text{O}$  авторы объясняют взаимодействием  $\text{NH}_{3(\text{адс})}$  с поверхностными нитратами.

Марбан *и др.* (Marbán *et al.*) [209, 255] изучали реакцию СКВ на каталитических системах, представляющих собой  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , нанесенный на углеродную подложку. На основании результатов ТПД исследований поверхностных форм аммиака и  $\text{NO}$  авторами был предложен механизм (Рисунок 1.8), включающий следующие основные стадии: 1) адсорбция аммиака на атоме кислорода с образованием аминоксигрупп; 2) адсорбция  $\text{NO}$  на кислородных вакансиях в виде нитрозильных групп с их последующим окислением до  $\text{NO}_2$ ; 3) реакция между аминоксигруппами и  $\text{NO}_2$  из газовой фазы с образованием  $\text{N}_2$  и воды.



**Рисунок 1.8** – Механизм реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ в присутствии кислорода на катализаторах  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ /углеродный носитель [255]

Рихтер *и др.* (Richter *et al.*) [82], изучая механизм  $\text{NH}_3$ -СКВ на  $\text{MnO}_x/\text{NaY}$  катализаторе, предположили, что в результате взаимодействия  $\text{NO}$  с кислородом на поверхности катализатора помимо нитритных и нитратных комплексов формируются симметричные соединения  $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  (формально  $\text{N}_2\text{O}_3$ ).  $\text{NH}_3$  активируется на брэнстедовских (присоединяя протон с образованием  $-\text{NH}_4^+$ ) или льюисовских (диссоциируя с образованием  $-\text{NH}_2$ ) кислотных центрах, а затем взаимодействует с поверхностными  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  адс и  $\text{N}_2\text{O}_3$  соединениями.

\* \* \*

Несмотря на высокую активность в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ при температурах ниже  $250^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mn}$ -содержащие катализаторы пока не нашли широкого практического применения, и связано это в первую очередь с тем, что они активны в сравнительно узком температурном интервале и не позволяют проводить реакцию восстановления оксидов азота с достаточно высокой селективностью по молекулярному азоту. Несмотря на эти недостатки, катализаторы на основе марганца могут быть использованы в качестве одного из компонентов в составе систем нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

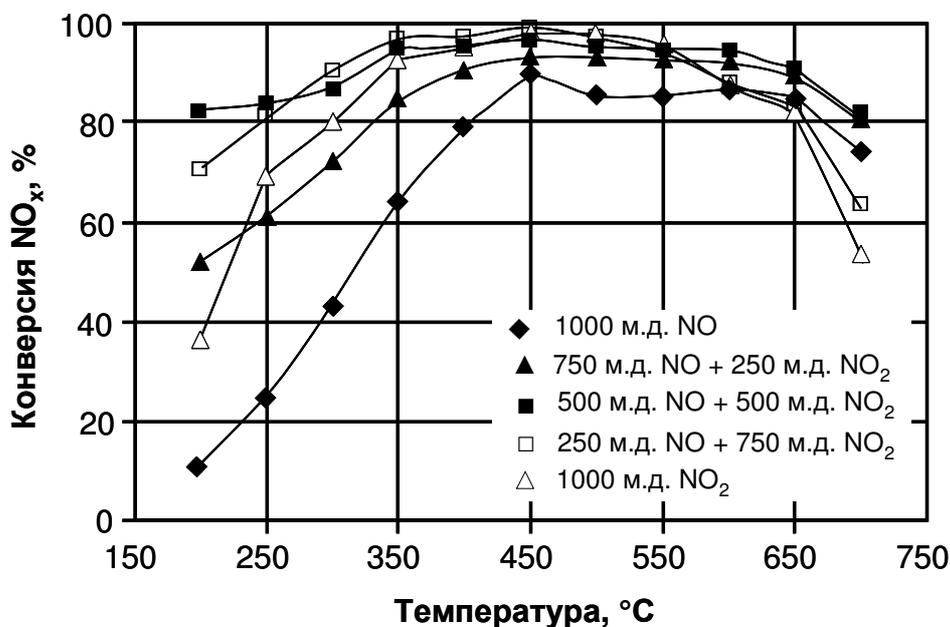
### 1.3.4.3 Проведение реакции по маршруту «быстрого» СКВ

Реакция «быстрого» селективного каталитического восстановления оксидов азота (1.18) открыта Касаока *и др.* (Kasaoka *et al.*) [257, 258]. Авторы, исследуя каталитические свойства серии нанесенных на  $\text{TiO}_2$  оксидных катализаторов ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ, обнаружили, что введение в газовый поток  $\text{NO}_2$  способствует значительному увеличению активности. Было установлено, что реакция восстановления эквимольной смеси  $\text{NO}+\text{NO}_2$  ( $\text{NO}_2/\text{NO} = 1$ ) протекает с бóльшей скоростью, чем СКВ  $\text{NO}$  (1.15) или  $\text{NO}_2$  (1.17) даже в отсутствие кислорода [257, 258]. Схожие результаты были получены в ряде работ, посвященных изучению каталитических свойств ненанесенных смешанных оксидов  $\text{Mn}-\text{Ce}-\text{Nb}$  [228] и  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  [259], а также нанесенных систем:  $\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  [66, 260–262],  $\text{WO}_3/\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$  [263],  $\text{Cu}-\text{Ni}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Cu}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [264]. Интересно, что носители также проявляют активность в реакции «быстрого» СКВ, например, авторы работы [265] обнаружили, что конверсия  $\text{NO}_x$  на  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и активированном угле резко возрастает в присутствии  $\text{NO}_2$ .

Активностью в реакции «быстрого» СКВ также обладают  $\text{H}$ -формы цеолитов. Варьируя соотношение  $\text{NO}_2/\text{NO}$ , Брандин *и др.* (Brandin *et al.*) [266] показали, что конверсия  $\text{NO}_x$  на образце  $\text{H}$ -морденита может быть увеличена с 10 до 75 % (при  $300^\circ\text{C}$ ) за счет введения в газовый поток эквимольного количества  $\text{NO}_2$ , при этом содержание кислорода (0 или 1,7 об. %) не влияло на характер протекания реакции. Аналогичные результаты были получены при исследовании в условиях реакции «быстрого» СКВ активности цеолитов  $\text{H}$ -Beta [267, 268],  $\text{H}$ -

ферриерита и H-морденита [78], а также H-ZSM-5 [269–271]. Однако в случае H-ZSM-5 с ультрамалым содержанием железа [270] и H-морденита [78] наблюдаемый промотирующий эффект  $\text{NO}_2$  оказался менее ярко выраженным.

Металлсодержащие цеолиты, например, Fe- [78, 140, 287, 267, 269, 272–274] и Cu-замещенные [258, 268, 272, 275, 276] образцы обладают большей эффективностью в реакции восстановления эквимольной смеси  $\text{NO} + \text{NO}_2$  по сравнению с H-формами, что свидетельствует о существенном вкладе катионов металлов в протекание данной реакции. Так, замена 50 %  $\text{NO}$  на  $\text{NO}_2$  позволяет в значительной степени повысить конверсию  $\text{NO}_x$  на Fe-ZSM-5 (Рисунок 1.9), в особенности в интервале температур 180–450 °C [269]. Тот же эффект наблюдается на Cu-Beta и Cu-SSZ-13 [268, 275] с содержанием меди до 2 мас. %. Катализаторы с содержанием меди, превышающем 2 мас. %, наоборот, в присутствии  $\text{NO}_2$  проявляют более высокую активность в побочных реакциях (окисление аммиака и образование  $\text{N}_2\text{O}$ ), что приводит к снижению конверсии  $\text{NO}_x$  и селективности по  $\text{N}_2$  при температурах выше 300 °C [78, 269].



**Рисунок 1.9** – Зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  от температуры в ходе реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на Fe-ZSM-5, нанесенном на монолит. Влияние содержания  $\text{NO}_2$ . Адаптировано из [269]

Образование  $\text{N}_2\text{O}$ , по мнению Девадас *и др.* (Devadas *et al.*) [117, 269], главным образом, связано с распадом промежуточных соединений мостикового типа  $\text{NO}_2(\text{NH}_4^+)_2$ , а также с разложением при температурах выше 200 °C образовавшегося на поверхности  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в соответствии с уравнением реакции (1.59) [59].

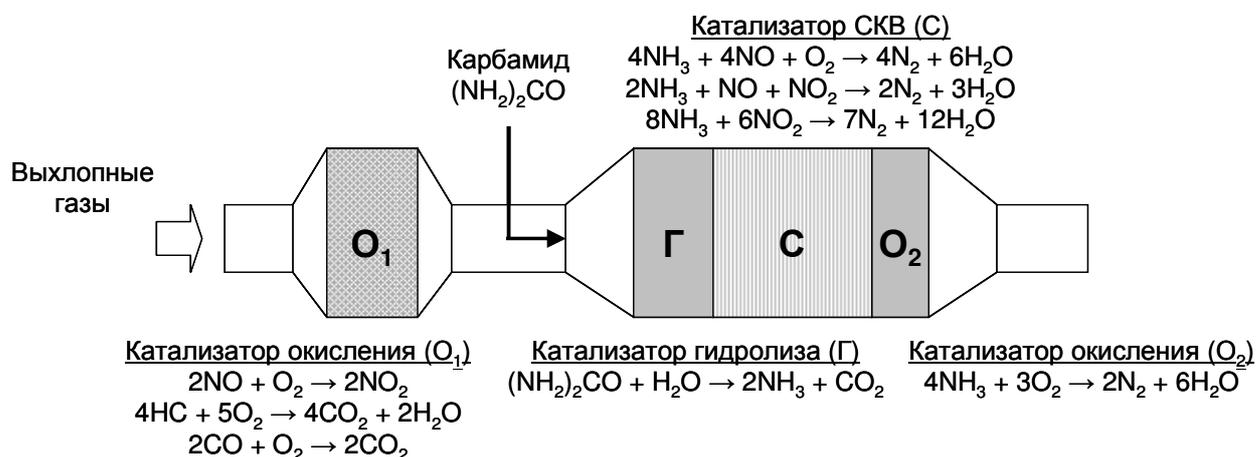


Кроме того, накопление нитрата аммония на поверхности катализатора при температурах ниже 180 °С приводит к блокированию активных центров и, как следствие, к снижению конверсии NO<sub>x</sub> [59].

Возможными решениями описанных выше проблем являются [277]:

- повышение температуры реакции (установка нагревательных элементов);
- снижение концентрации NH<sub>3</sub> в газовом потоке при температурах ниже 180 °С;
- регулирования кислотно-основных свойств катализатора с целью увеличения степени связывания NH<sub>3</sub> с поверхностью во избежание его взаимодействия с поверхностными нитратными комплексами.

Поскольку содержание NO<sub>2</sub> в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, как правило, не превышает 10 %, то одним из способов получения эквимольной смеси NO+NO<sub>2</sub> непосредственно на борту автомобиля является установка перед системой СКВ катализатора окисления, как показано на Рисунке 1.10 [60, 278, 279].

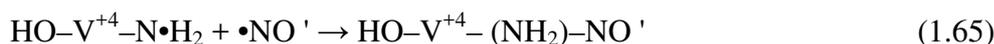
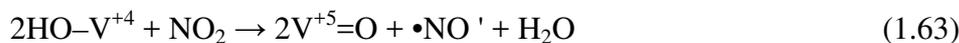
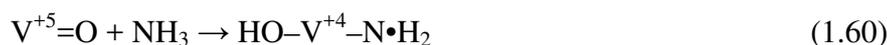


**Рисунок 1.10** – Схематическое изображение системы NH<sub>3</sub>-СКВ с установленным перед ней катализатором окисления. Адаптировано из [278]

### **Механизм реакции «быстрого» СКВ на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>**

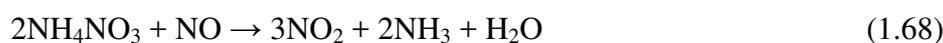
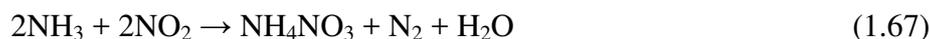
Коэбел *и др.* (Koebel *et al.*) [60, 261, 262, 280] изучали реакцию «быстрого» СКВ, используя в качестве катализатора как порошковые, так и монолитные V-содержащие системы. Результаты исследования V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> методом спектроскопии комбинационного рассеяния позволили авторам предположить, что высокая скорость реакции при низких температурах связана с интенсификацией стадии реокисления активных центров за счет того, что в качестве окислителя вместо кислорода выступает NO<sub>2</sub>, обладающий большей окислительной способностью (1.63). Таким образом, механизм реакции «быстрого» СКВ на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализаторах, предложенный в работе [262], аналогичен механизму «стандартного» СКВ,

установленному Рамис *и др.* (Ramis *et al.*) [94] (см. подпункт 1.3.3.1, с. 26), за исключением стадии (1.63):

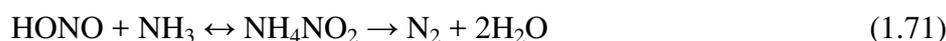
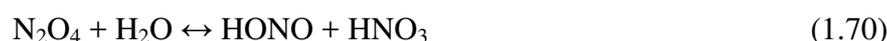


где  $\cdot NO' = \cdot NO$ , образующийся из  $NO_2$  по реакции (1.63).

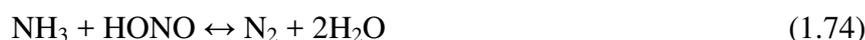
Предложенный механизм хорошо описывает рассматриваемую реакцию, однако не учитывает роль промежуточных поверхностных соединений в ее протекании. Так, Тронкони *и др.* (Tronconi *et al.*) [281, 282] обнаружили, что нитрат аммония, образующегося в результате взаимодействия между  $NO_2$  и  $NH_3$  (1.67), восстанавливается монооксидом азота (1.69) со скоростью сопоставимой со скоростью реакция «быстрого» СКВ (1.68). Суммированием (1.67) и (1.69), действительно, можно получить уравнение реакции «быстрого» СКВ (1.18).



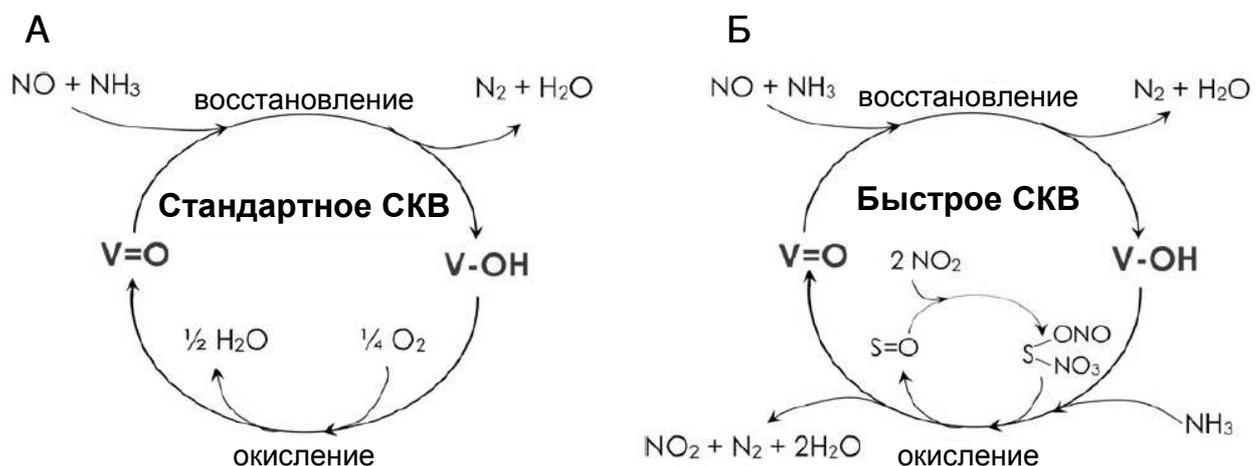
Механизм образования нитрата аммония (1.67) и его восстановления монооксидом азота (1.68) был детально проработан в работах [102, 282, 283] и представлен в виде ряда последовательных превращений (1.69–1.72):



Равновесие реакции (1.72) по мере повышения температуры и накопления нитратов аммония на поверхности катализатора смещается в сторону реагентов, которые, в свою очередь, вступают в реакции образования поверхностных нитритов (1.73) и их последующего восстановления аммиаком до молекулярного азота и воды (1.74) [74, 277, 284].



Более высокая скорость реакции «быстрого» СКВ по сравнению с реакцией «стандартного» СКВ по мнению Тронкони *и др.* (Tronconi *et al.*) [106] связана с тем, что в низкотемпературной области поверхностные нитраты реокисляют активные центры катализатора  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  (1.75 и 1.76) эффективнее, чем  $O_2$  (Схема 1.7).



**Схема 1.7** – Окислительно-восстановительный цикл реакций «стандартного» (А) и «быстрого» (Б) селективного каталитического восстановления NO аммиаком на  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ .  
Адаптировано из [106]



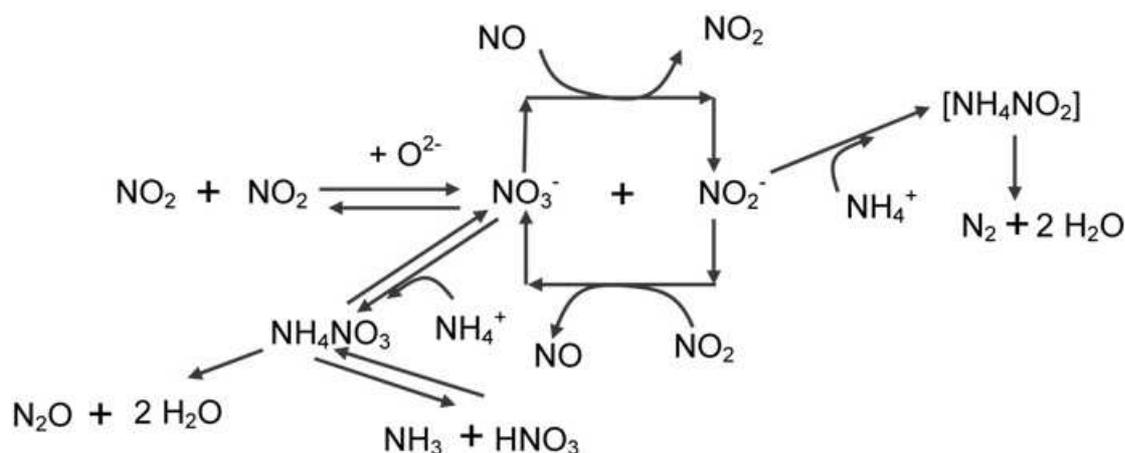
Описанный выше механизм хорошо объясняет причину низкой эффективности катализаторов в реакции между  $NO_2$  и  $NH_3$  («медленное» СКВ, 1.17). Поскольку в отсутствие NO реакция (1.73) не протекает, нитраты накапливаются на поверхности, блокируя активные центры, а при повышении температуры разлагаются с образованием  $N_2O$  (1.59).

#### **Механизм реакции «быстрого» СКВ на цеолитных катализаторах**

Реакция «быстрого» СКВ на цеолитах протекает по тому же механизму, что и в случае V-содержащих катализаторов. В ряде работ было показано, что реакция «быстрого» СКВ на H- и металлсодержащих цеолитах протекает через стадии диспропорционирования  $NO_2$  [143, 285, 286], образования поверхностных нитратных комплексов ( $HNO_3$  и  $NH_4NO_3$ ) [119, 143, 269, 287] и их восстановления монооксидом азота до нитритов с их последующим разложением до  $N_2$  и воды [143]. Аналогичная схема была предложена Тронкони *и др.* (Tronconi *et al.*) [112, 119] на основании результатов исследования поверхностных реакций ( $NH_3 + O_2$ ,  $NO + O_2$ ,  $NO_2 + O_2$ ,  $NH_3 + NO + O_2$ ,  $NH_3 + NO_2 + O_2$ ,  $NH_3 + NO + NO_2 + O_2$ ) в изотермическом режиме (Схема 1.8).

Форзатти *и др.* (Forzatti *et al.*) [288, 289] удалось подтвердить предположение о том, что поверхностные нитратные комплексы играют ключевую роль в реакции «быстрого» СКВ. Так, ими было обнаружено, что введение в газовый поток водного раствора нитрата аммония способствует увеличению каталитической активности цеолита Fe-ZSM-5 в области низких температур. Показано, что реакционная способность  $NH_4NO_3$  характеризуется такими же

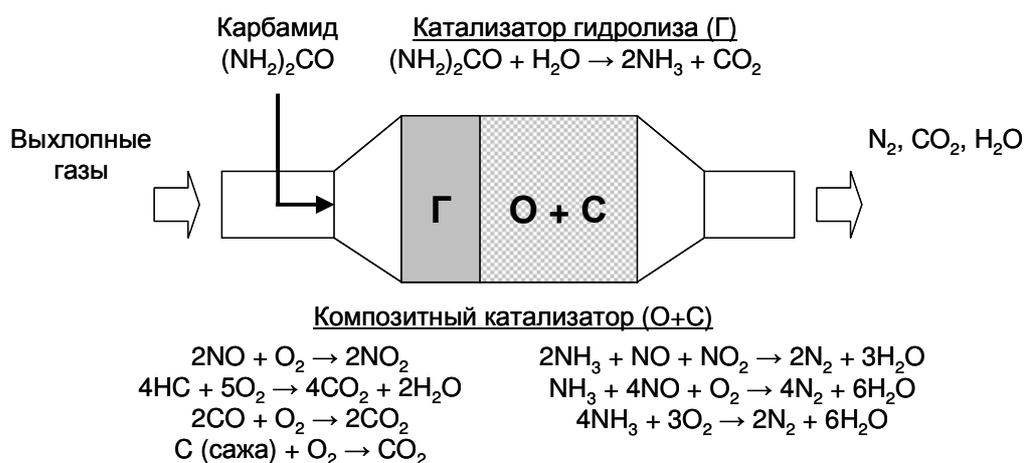
конверсией  $\text{NO}_x$  и скоростью взаимодействия с  $\text{NO}$  и  $\text{NH}_3$ , что и в случае протекания реакции «быстрого» СКВ.



**Схема 1.8** – Протекание реакции  $\text{NO}/\text{NO}_2\text{-NH}_3$  СКВ на Fe-ZSM-5 в низкотемпературной области [119]

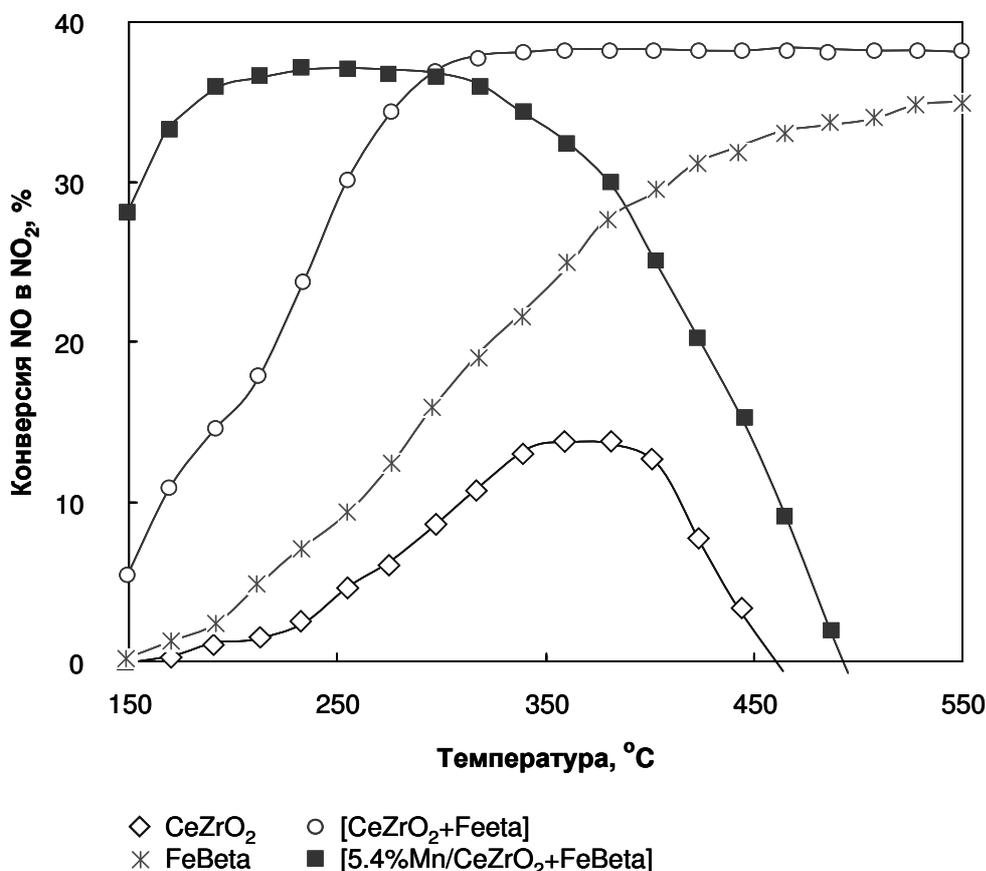
#### 1.3.4.4 Композитные катализаторы [оксидный компонент+цеолитный компонент]

Новый подход к созданию катализаторов для низкотемпературного селективного каталитического восстановления оксидов азота был предложен в работе [290]. Идея заключалась в комбинировании в одном блоке катализатора окисления и катализатора СКВ, что позволило бы достичь высокой эффективности удаления  $\text{NO}_x$  за счет предварительного окисления части  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  и проведения процесса восстановления оксидов азота по «быстрому» маршруту (см. подпункт 1.3.4.3, с. 47). Полученный таким образом композитный катализатор (Рисунок 1.11) по своей сути является более компактной версией системы, показанной на Рисунке 1.10.



**Рисунок 1.11** – Схематическое изображение системы очистки выхлопных газов автомобилей на основе композитных катализаторов

В работе [290] показано, что одним из наиболее эффективных способов создания подобного рода комбинаций является механическое смешение окислительного и СКВ компонентов. Конверсия  $\text{NO}_x$  на композитных катализаторах, представляющих собой механическую смесь  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  с FeBeta, заметно превосходит значения, полученные на оксиде и цеолите в отдельности за счет эффекта синергизма, возникающего между ними (Рисунок 1.12). Дальнейшая модификация  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  марганцем позволяет не только дополнительно увеличить каталитическую активность композитной системы, но и сместить ее рабочий интервал в область более низких температур (150–450 °С) (Рисунок 1.12). Кроме того, обнаружено, что системы типа [оксидный компонент+цеолитный компонент] эффективны в реакции окисления сажи [290].



**Рисунок 1.12** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  на катализаторах  $\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2$ , FeBeta, а также на композитных системах  $[\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2 + \text{FeBeta}]$  и  $[5.4\% \text{Mn}/\text{Ce}_{0.67}\text{Zr}_{0.33}\text{O}_2 + \text{FeBeta}]$ . Адаптировано из [290]

Композитные системы на основе оксидного и цеолитного компонентов благодаря их высокой каталитической активности в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}_x$ , все чаще становятся предметом патентования. За последние 5 лет предложен целый ряд композиций, использование которых позволяет эффективно восстанавливать оксиды азота в безвредный молекулярный азот и воду [291–294]. Однако научные исследования композитных катализаторов до сих пор носят в основном прикладной характер, в то время как фундаментальным аспектам (природе эффекта

синергизма, возникающего между оксидным и цеолитным компонентами, механизму СКВ на композитном катализаторе) посвящено лишь несколько работ [290, 295, 296].

Грюнерт *и др.* (Grünert *et al.*) [295, 296] исследовали композиции на основе  $MnO_x$ , смешанных оксидов Ce-Zr или X-Mn (где X = Ce, Cr, Cu) в качестве оксидного компонента и Fe-ZSM-5 в качестве цеолитного компонента. Показано, что одним из важнейших факторов, необходимых для достижения максимально возможного эффекта синергизма в композитной системе, является высокая степень контакта между оксидным и цеолитным компонентами [296]. Полученные данные позволили авторам сделать вывод, что не только  $NO_2$ , как предположили в [290], но и короткоживущие поверхностные комплексы (например,  $HNO_2$ ) могут играть ключевую роль в реакции  $NH_3$ -СКВ на композитных системах.

Прийти к единому мнению в вопросах природы промежуточных соединений и возможного пути протекания реакции СКВ на композитных катализаторах к настоящему моменту не удалось. Сложность исследования подобных систем заключается в том, что на компонентах, входящих в их состав, может протекать ряд параллельных реакций. Так, Fe-цеолиты проявляют активность не только в реакции «быстрого» СКВ, но и в реакции «стандартного» СКВ. В свою очередь, Mn- и Ce-содержащие оксидные системы помимо реакции окисления NO, как правило, катализируют реакции окисления  $NH_3$  и образования  $N_2O$ . Оксидные системы на основе марганца и церия также обладают заметной индивидуальной активностью в реакции «стандартного» СКВ (см. подпункт 1.3.4.2, с. 40), вклад которой в общую активность композитных систем на их основе может оказаться существенным.

До сих пор остается невыясненным вопрос, какие именно функции выполняет каждый из компонентов композитного катализатора. Возможно, оксидный компонент не только отвечает за образование ключевых промежуточных соединений ( $NO_2$  и/или поверхностные нитрат-нитритных структур), но и принимает непосредственное участие в их восстановлении до молекулярного азота и воды, а роль цеолитного компонента может заключаться лишь в накоплении и хранении аммиака.

## Заключение

Анализ литературных данных показал, что селективное каталитическое восстановление аммиаком является эффективным способом очистки отходящих газов электростанций и выхлопных газов автомобилей от оксидов азота. Однако, несмотря на широкое применение этого процесса на практике, задача обеспечения высокой активности катализаторов в особенности в области низких температур ( $T_{реакц} < 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) до сих пор не решена. С этой точки зрения представляет интерес разработка композитных систем на основе оксидного и цеолитного компонентов. Основным преимуществом таких систем является их высокая

активность, обусловленная возникновением между компонентами эффекта синергизма, а также возможность комбинирования в одном блоке нескольких каталитических функций (например, окисление сажи и восстановление  $\text{NO}_x$ ). К сожалению, исследованию композитных катализаторов посвящено небольшое количество работ, носящих в основном прикладной характер. Такие важные вопросы, как природа эффекта синергизма, маршрут протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}_x$  на подобных каталитических системах, до сих пор не изучены.

## Глава 2 Экспериментальная часть

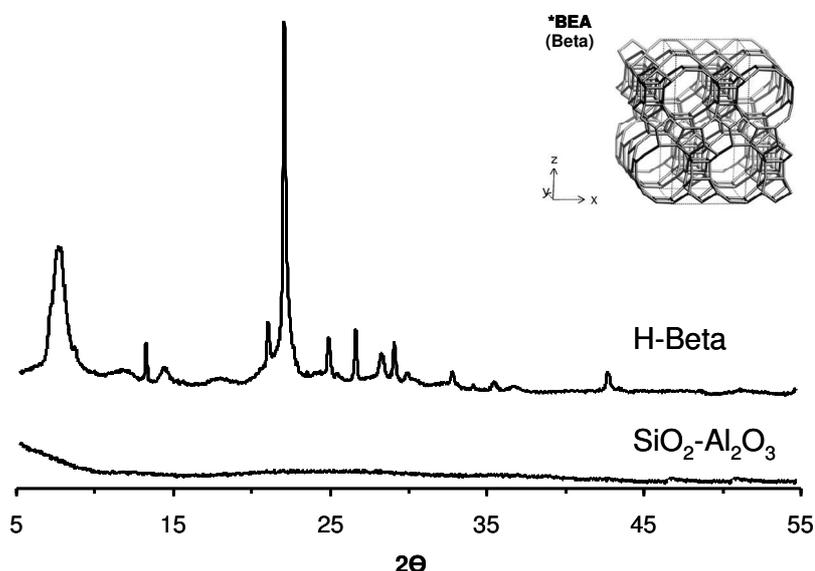
### § 2.1 Индивидуальные компоненты и композитные катализаторы на их основе

#### 2.1.1 Индивидуальные компоненты

В качестве цеолитных компонентов композитных катализаторов были использованы коммерческие образцы (Рисунок 2.1):

- цеолитов с кристаллической структурой типа BEA: NH<sub>4</sub>-Beta («Zeolyst»; Si/Al=12,5; удельная площадь поверхности – 657 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,37 см<sup>3</sup>/г; размер частиц – 0,5 мкм) и FeBeta (Si/Al=12,5; «Zeolyst»), полученный методом ионного обмена из образца NH<sub>4</sub>-Beta;
- аморфный алюмосиликат SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> («Sasol»; Si/Al=0,36; удельная площадь поверхности – 450 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,90 см<sup>3</sup>/г, размер частиц – 35 мкм);

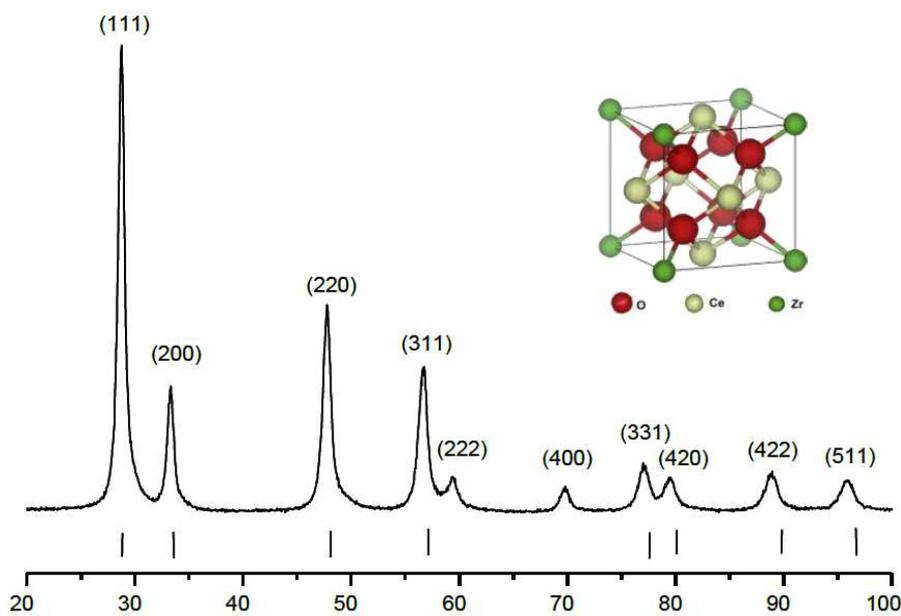
Кроме того, был использован образец цеолита H-Beta (Si/Al=11,5), синтезированный с применением особо чистых реагентов (с ультрамалым содержанием железа) по методике, описанной в работе [297].



**Рисунок 2.1** – Дифрактограммы образцов H-Beta (NH<sub>4</sub>-Beta после прокаливания при 550°C, 4 ч) и SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В качестве оксидного компонента композитных катализаторов был использован коммерческий образец смешанного оксида церия и циркония Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> («Ecoalliance»; удельная площадь поверхности – 103 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,31 см<sup>3</sup>/г; размер частиц – 35,6 мкм), имеющий кубическую кристаллическую решетку типа флюорит (Рисунок 2.2).

Дополнительная модификация оксидного компонента марганцем (8 %Mn/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>) проводилась методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата марганца (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, «Aldrich», ≥ 97 %). Образец 8 %Mn-8 %Ce/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> приготовлен совместной пропитки Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> водным раствором нитратов марганца и церия (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, «Aldrich», 99.999 %). Полученные образцы были высушены на воздухе при комнатной температуре (12 ч).



**Рисунок 2.2** – Дифрактограмма свежеприготовленного образца Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>. Штрихами отмечено положение рефлексов, характерных для кубической фазы Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> (ICDD 00-028-0271).

Описанные выше цеолитные и оксидные компоненты были прокалены в токе сухого воздуха (≈ 300 мл/мин) при 550 °С (4 ч), после чего спрессованы в таблетки (80 кгс/см<sup>2</sup>, 3 мин) и измельчены до фракции 0,2–0,4 мм, пригодной для проведения индивидуальных каталитических тестов. Список образцов и их условные обозначения приведены в Таблице 2.1.

**Таблица 2.1** – Индивидуальные компоненты и их условные обозначения

Образец	Условное обозначение
<i>Цеолитные компоненты</i>	
FeBeta	FeBeta
H-Beta	HFeBeta
H-Beta с ультрамалым содержанием железа	H(Fe)Beta
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiAl
<i>Оксидные компоненты</i>	
Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
8%Mn/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	Mn/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
8%Mn-8%Ce/Ce <sub>0,75</sub> Zr <sub>0,25</sub> O <sub>2</sub>	Mn-Ce/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>

### 2.1.2 Композитные катализаторы

Композитные катализаторы [оксидный компонент+цеолитный компонент] приготовлены путем тщательного перетирания в ступке или перемешивания в шаровой мельнице («Fritsch Pulverisette 23» в течение 5, 10 и 15 мин; 40 колебаний/с) порошков оксидного и цеолитного компонентов из Таблицы 2.1 в объемном соотношении, варьируемом в пределах от 30/1 до 1/3, до получения однородной смеси. Полученные образцы спрессованы в таблетки и измельчены до фракции 0,2–0,4 мм. Список образцов и их условные обозначения приведены в Таблице 2.2.

**Таблица 2.2** – Композитные катализаторы и их условные обозначения

Цеолитный компонент	Объемное соотношение компонентов оксид/цеолит	Массы компонентов, мг		Условное обозначение
		оксид	цеолит	
<i>Композитные катализаторы на основе <math>Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2</math></i>				
FeBeta	3/1	74	8	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +FeBeta] (3/1)
	1/3	25	25	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (1/3)
	1/1	49	17	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (1/1)
H-Beta	3/1	74	8	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (3/1)
	6/1	84	5	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (6/1)
	30/1	95	1	[CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (30/1)
<i>Композитные катализаторы на основе <math>Mn/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2</math></i>				
H-Beta	3/1	74	8	[Mn/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (3/1)
<i>Композитные катализаторы на основе <math>Mn-Ce/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2</math></i>				
FeBeta	3/1	74	8	[Mn-Ce/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +FeBeta] (3/1)
H-Beta	3/1	74	8	[Mn-Ce/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +HFeBeta] (3/1)
H-Beta с ультрамалым содержанием железа	3/1	74	8	[Mn-Ce/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +H(Fe)Beta] (3/1)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3/1	74	8	[Mn-Ce/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> +SiAl] (3/1)

В экспериментах с послойным расположением компонентов были использованы те же навески CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta (фракции 0,2–0,4 мм), что и в составе композитного катализатора [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1), т.е. 74 мг и 8 мг, соответственно. Во избежание перемешивания слои CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta разделялись слоем кварцевой ваты высотой около 3 мм.

Для экспериментов по установлению влияния степени контакта между компонентами на каталитические свойства композитных катализаторов оксидный (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) и цеолитный (HFeBeta) компоненты смешаны в объемном соотношении 3/1 тремя различными способами (в скобках указаны условные обозначения):

1. смешением полученных прессованием гранулированных частиц исходных компонентов (фракция 0,2–0,4 мм) – [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (фракц.);

2. смешением порошков компонентов при помощи шпателя, без растирания в ступке с последующим спрессовыванием в таблетки и измельчением до фракции 0,2–0,4 мм – [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (пор.);

3. перетиранием порошков компонентов в ступке до получения однородной массы – [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (станд.).

Для измерения каталитической активности композитного катализатора в присутствии сажи порошки катализатора [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> + FeBeta] (3/1) и PrintexU (синтетическая модельная сажа, содержащая 92,2 % углерода) в массовом соотношении 10/1 тщательно перетерли в ступке для достижения тесного контакта между компонентами [298]. Полученную однородную механическую смесь спрессовали в таблетку и измельчили до фракции 0,2–0,4 мм. Факт полного окисления сажи в условиях реакции устанавливали по разнице масс загрузки катализатора до и после каталитического теста.

## **§ 2.2 Исследование каталитических свойств образцов**

### **2.2.1 Каталитическая установка**

Исследование каталитических свойств композитных катализаторов и индивидуальных компонентов в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ, а также в реакциях окисления NH<sub>3</sub> и NO проводили на установке проточного типа (Рисунок 2.3) в кварцевом реакторе (внутренний диаметр 4 мм), помещенном в цилиндрическую печь. Нагрев печи осуществляли посредством четырехканального программного регулятора температуры «Термодат-17Е3». Температура контролировалась двумя термопарами, одна из которых помещалась в карман над слоем катализатора, а вторая устанавливалась в реакторе под слоем катализатора, фиксируя положение кварцевой ваты.

Потоки компонентов газовой смеси (NO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, воздух), подаваемых из баллонов («Линде Газ Рус»), регулировались с помощью электронных регуляторов массового расхода «Bronkhorst F-201CV». Подача воды на вход в реактор осуществлялась посредством автоматической бюретки «Crison 1S». Во избежание конденсации паров H<sub>2</sub>O и образования нитрата аммония все газовые линии обогревались (80 °C).

Исходную газовую смесь и продукты реакции анализировали с использованием аналитической системы, состоящей из ИК-Фурье газоанализатора «Gasmeter» (Temet Instruments DX-4000) и хемилюминесцентного NO/NO<sub>x</sub> газоанализатора «Eco Physics» (Eco Physics CLD M822h).

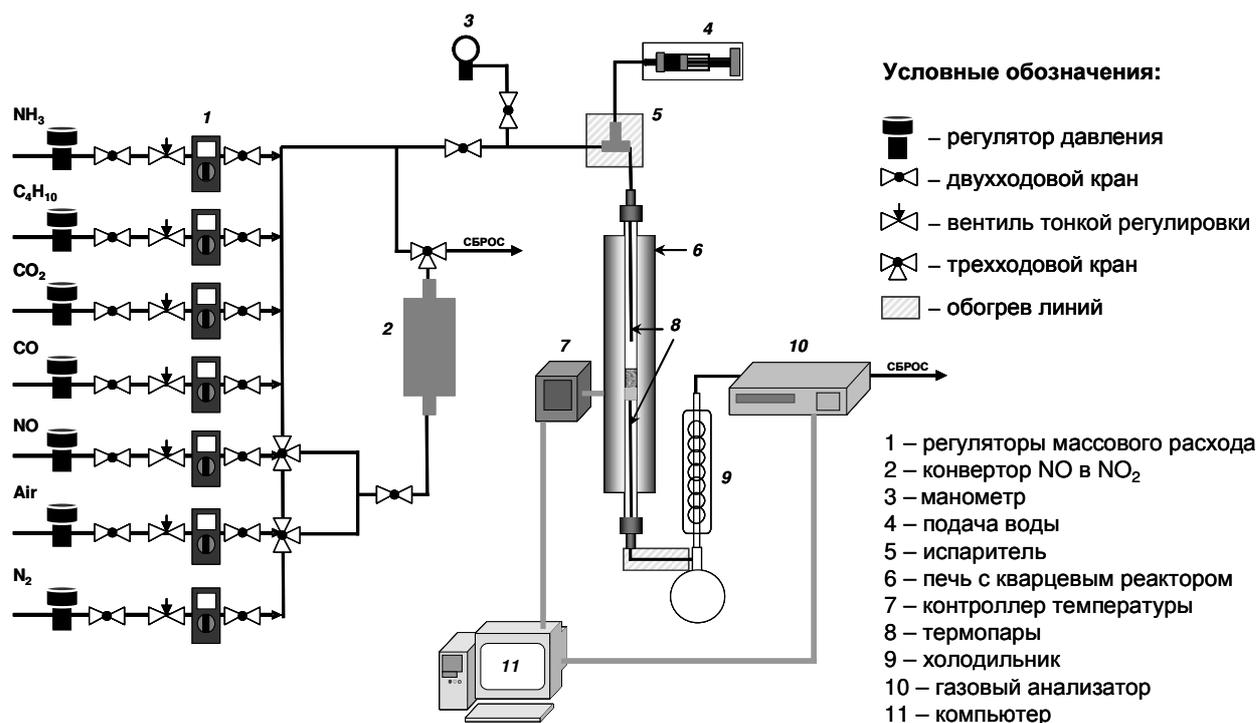


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной установки

## 2.2.2 Проведение каталитического теста

Каталитические тесты проводили при атмосферном давлении в режиме снижения температуры от 500 до 100 °С со скоростью 2 °С/мин<sup>1)</sup>. Поскольку для индивидуальных тестов использовалось такое же количество оксидного и цеолитного компонентов, как в составе композитного катализатора, объемная скорость составляла: 270 000 ч<sup>-1</sup> для композитного катализатора, 360 000 ч<sup>-1</sup> для оксидного компонента и 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для цеолитного компонента. Скорость газового потока составляла 300 мл/мин.

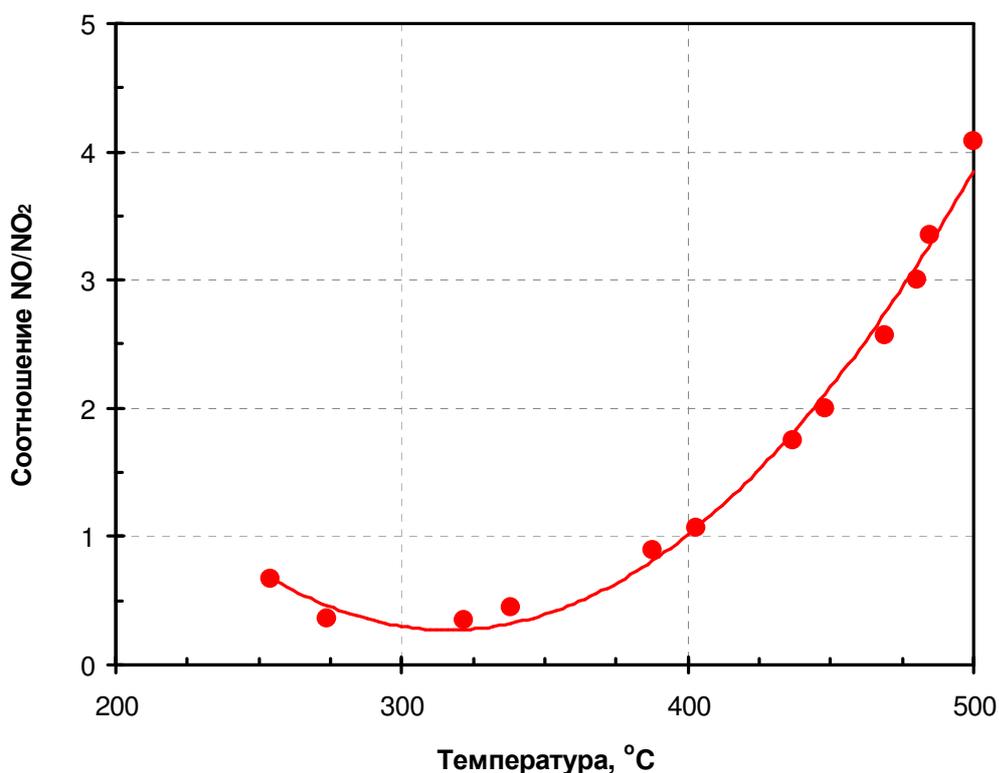
### *Составы газовых смесей, используемых для проведения каталитических тестов:*

- реакция «стандартного» СКВ: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>;
- реакция «быстрого» СКВ «стехиометрическое» соотношение NO/NO<sub>2</sub> = 1/1  
600 м.д. NH<sub>3</sub>, 250 м.д. NO<sub>2</sub>, 250 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>;
- реакция «быстрого» СКВ «нестехиометрическое» соотношение NO/NO<sub>2</sub> = 3/1  
600 м.д. NH<sub>3</sub>, 125 м.д. NO<sub>2</sub>, 375 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>;
- реакция окисления NH<sub>3</sub>: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>;
- реакция окисления NO: 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>;
- смесь, моделирующая состав выхлопных газов дизельных двигателей:

<sup>1)</sup> За исключением серии экспериментов по измерению каталитической активности композитных катализаторов в присутствии сажи. Эта серия проводилась в режиме повышения температуры от 100 до 500 °С.

600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 500 м.д.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 5 об. %  $\text{CO}_2$ , 200 м.д.  $\text{CO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .

Диоксид азота получали путем окисления части  $\text{NO}$  кислородом воздуха в каталитическом конвертере (5 мас. %  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), установленном перед реактором. Соотношение  $\text{NO}/\text{NO}_2$  в реакционной смеси регулировали путем изменения температуры печи конвертера в соответствии с экспериментальными данными, приведенными на Рисунке 2.4. Так, для экспериментов со «стехиометрическим» соотношением  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1/1$  диоксид азота получали в конвертере при температуре 390–400 °С, а для экспериментов с «нестехиометрическим» соотношением  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$  – при температуре 475–485 °С.



**Рисунок 2.4** – Температурная зависимость соотношения  $\text{NO}/\text{NO}_2$  на выходе из конвертера предварительного окисления  $\text{NO}$

Избыток аммиака ( $\text{NH}_3/\text{NO} > 1$ ) в ходе реакции СКВ использовался для того, чтобы иметь возможность контролировать протекание побочной реакции окисления  $\text{NH}_3$  по его остаточной концентрации на выходе из реактора.

### 2.2.3 Обработка экспериментальных данных

Активность индивидуальных компонентов и композитных катализаторов на их основе оценивали по конверсиям  $\text{NO}_x$  ( $X_{\text{NO}_x}$ ) и  $\text{NH}_3$  ( $X_{\text{NH}_3}$ ), рассчитанным по формулам:

$$X_{\text{NO}_x} = \frac{C_{\text{ex.NO}} - (C_{\text{вых.NO}} + C_{\text{вых.NO}_2} + 2C_{\text{вых.N}_2\text{O}})}{C_{\text{ex.NO}}} \quad (2.1)$$

$$X_{NH_3} = \frac{C_{ex,NH_3} - C_{вых,NH_3}}{C_{ex,NH_3}}, \quad (2.2)$$

где  $C_{вх}$  и  $C_{вых}$  – концентрации соответствующих газов на входе и выходе из реактора.

Дополнительно были рассчитаны константы скорости и определены величины наблюдаемых энергий активации ( $E_a$ ) реакций  $NH_3$ -СКВ и окисления NO на индивидуальных компонентах и их механических смесях. Оценка кинетических параметров проводилась в условиях неполного превращения NO (конверсия не превышала 20 %).

Поскольку в ряде работ было показано, что при температурах ниже 300 °C  $NH_3$ -СКВ [159, 299, 300] и окисление NO [111] могут рассматриваться как реакции первого порядка по монооксиду азота, то их константы скорости  $k$  ( $см^3/(г \cdot с)$ ) были рассчитаны по формуле:

$$k = -\frac{F_{NO}}{C_{NO,ex}^t m_{кат}} \ln(1 - \chi), \quad (2.3)$$

где  $F_{NO}$  – скорость потока NO (моль NO/с);

$C_{NO,ex}^t$  – концентрация NO на входе в реактор при температуре реакции, рассчитанная по формуле 2.4 (моль/см<sup>3</sup>);

$m_{кат}$  – масса катализатора (г),  $\chi$  – конверсия NO.

$$C_{NO,ex}^t = \frac{C_{NO,ex} V_m P}{1000R(t + 273,15)}, \quad (2.4)$$

где  $C_{NO,ex}$  – концентрация NO на входе в реактор при 25 °C (моль/см<sup>3</sup>);

$V_m$  – молярный объем при 25 °C (24,453 л/моль);

$P$  – давление в реакторе (101325 Па);

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));

$t$  – температура реакции (°C).

Величины  $E_a$  определяли графическим методом, используя логарифмическую форму зависимости скорости реакции от температуры (уравнение Аррениуса), представленную в координатах  $\ln k - 1/T$ :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (2.5)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_a$  – наблюдаемая энергия активации (Дж/моль);

$T$  – температура реакции (К).

$$E_a = tg \alpha \cdot R, \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  – угол между прямой (2.5) и осью  $x$ .

Значения TOF (turnover frequency – частота оборотов) рассчитывались по формуле 2.7 в

приближении, что все активные центры<sup>1)</sup> катализаторов принимают участие в каталитическом процессе.

$$TOF = \frac{N(NO_x)_{\text{прореаг.}}}{N_{\text{а.ц.}}}, \quad (2.7)$$

$N(NO_x)_{\text{прореаг.}}$  – количество молекул  $NO_x$ , прореагировавших в единицу времени (моль/с);

$N_{\text{а.ц.}}$  – количество активных центров (моль).

## **§ 2.3 Методики проведения физико-химических исследований**

### **2.3.1 Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения**

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с полевой эмиссией на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Оптимизация условий аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [301]. Перед съёмкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на них проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40) толщиной 7 нм методом магнетронного распыления. Съёмку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 4–5 мм. Морфологию образцов исследовали с учётом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [302].

### **2.3.2 Температурно-программированная десорбция аммиака**

Кислотность образцов определяли методом температурно-программированной десорбции аммиака ( $NH_3$ -ТПД) на установке проточного типа, оснащенной ИК-Фурье газоанализатором «Gasmeter» (Temet Instruments DX-4000). Навеску образца массой 100 мг (фракция 0,2–0,4 мм) помещали в кварцевый реактор, прокачивали при 500 °С в токе  $N_2$  (1 ч, 222,5 мл/мин), а затем охлаждали. Адсорбцию аммиака (500 м.д.  $NH_3$  в  $N_2$ , 222,5 мл/мин) проводили при 90 °С в течение 1 ч, после чего продували систему от физически-адсорбированного  $NH_3$  азотом (40 мин). Кривые ТПД регистрировали в токе  $N_2$  (222,5 мл/мин) от 90 до 600 °С при линейной скорости подъема температуры 10 °С/мин.

### **2.3.3 Температурно-программированное восстановление водородом**

Исследование образцов методом температурно-программированного восстановления водородом ( $H_2$ -ТПВ) проводили на проточной установке с детектором по теплопроводности. Перед восстановлением образец (100 мг) выдерживали в токе Ag при 325 °С (1 ч), охлаждали до

---

<sup>1)</sup> TOF рассчитывались для цеолитов FeBeta и HFeBeta, активными центрами в которых выступает Fe, в связи с этим под  $N_{\text{а.ц.}}$  понималась концентрация железа в образце.

комнатной температуры. Восстановление проводили в токе газовой смеси 5 об. %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (30 мл/мин), нагревая образец со скоростью 10 °С/мин до 820 °С. Для удаления из газового потока паров воды, образующихся в результате восстановления, между реактором и детектором помещали ловушку, охлаждавшуюся смесью сухого льда и этанола до минус 70 °С. Для калибровки детектора использовали данные температурно-программированного восстановления  $\text{CuO}$  (Aldrich-Chemie GmbH, 99 %) массой от 0,8 до 11 мг. Разложение ТПВ пиков на составляющие выполняли с помощью программы «Экохром».

#### **2.3.4 Атомно-абсорбционная спектроскопия**

Определение содержания железа в исходных образцах проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Analytik Jena ContrAA 700. Перед проведением анализа пробы цеолитов растворяли в 10 мл смеси концентрированных плавиковой и азотной кислот, взятых в соотношении 3/1, и подвергали разложению в микроволновой системе Analytik Jena Topwave (200 °С, 1 ч). После охлаждения полученные растворы разбавляли до 100 мл деионизированной водой и анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре Analytik Jena ContrAA 700 на содержание в них железа.

## Глава 3 Результаты и их обсуждение

### § 3.1 Эффект синергизма в композитных катализаторах [оксидный компонент+цеолитный компонент]

Эффект синергизма, приводящий к существенному увеличению активности композитных катализаторов [оксидный компонент+цеолитный компонент] в реакции селективного восстановления оксидов азота аммиаком, был исследован на образце [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] с объемным соотношением компонентов 3/1. Выбор данной системы обусловлен тем, что композиции [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] обладают комплексом каталитических характеристик, необходимых для создания комбинированных автомобильных каталитических систем [активный сажевый фильтр+катализатор СКВ]. Так, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> проявляет высокую каталитическую активность в окислении сажи [290], а FeBeta – в реакции селективного восстановления оксидов азота [290].

На данном этапе исследования было необходимо решить две основные задачи:

1. количественно оценить величину синергетического эффекта путем сопоставления активностей индивидуальных компонентов и композитного катализатора на их основе;
2. установить характер процессов, которые могут протекать (помимо NH<sub>3</sub>-СКВ) на индивидуальных компонентах и композитных катализаторах на их основе путем детального анализа продуктов реакции.

Вклад каждого из компонентов в общую активность композитной системы в реакции селективного каталитического восстановления определяли путем сравнения каталитических характеристик индивидуальных компонентов CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и FeBeta с характеристиками композитного катализатора [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1). Для корректной оценки компоненты в индивидуальных каталитических тестах использовались в тех же количествах, что и в составе композитного катализатора. В связи с этим объемная скорость составляла: 270 000 ч<sup>-1</sup> для [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1), 360 000 ч<sup>-1</sup> для CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для FeBeta.

Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub> при протекании реакции на индивидуальных компонентах (FeBeta, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) и композитном катализаторе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) на их основе сопоставлены на Рисунке 3.1. Результаты детального анализа продуктов реакции приведены на Рисунке 3.2.

#### *Каталитические характеристики компонента FeBeta*

Цеолит FeBeta обладает высокой активностью в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ, однако в данном случае конверсия NO<sub>x</sub> на нем не превышает ≈ 70 %. Это связано с тем, что при проведении каталитического теста объемная скорость составляла 1 075 000 ч<sup>-1</sup> (Рисунок 3.1).

Детальный анализ продуктов реакции, приведенный на Рисунке 3.2А, показывает, что при  $T_{\text{реакц}} < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$   $\text{NO}_x$  и  $\text{NH}_3$  вступают в реакцию «стандартного» СКВ (3.1) в стехиометрическом соотношении 1/1:



При повышении температуры более  $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$  концентрация аммиака снижается несколько быстрее, чем концентрация  $\text{NO}_x$ . Это позволяет заключить, что на FeBeta начинается протекать реакция окисления  $\text{NH}_3$ . Поскольку в продуктах реакции отсутствует  $\text{N}_2\text{O}$ , можно сделать вывод, что аммиак на цеолите селективно окисляется до  $\text{N}_2$  (3.2). Однако, следует отметить, что вклад реакции (3.2) в исследуемом интервале температур невелик: даже при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  до молекулярного азота окисляется не более 5 %  $\text{NH}_3$  (в расчете на 600 м.д., содержащихся в газовой смеси, подаваемой в систему).



Полученные результаты находятся в хорошем согласии с работами [112, 113, 303–306]. Так, Недялкова *и др.* (Nedyalkova *et al.*) [306], используя изотопно-меченые реагенты ( $^{15}\text{NO}$  и  $^{14}\text{NH}_3$ ), показали, что наблюдаемый перерасход аммиака, действительно, связан с тем, что  $\text{NH}_3$  вступает в реакцию селективного окисления, причем в присутствии  $\text{NO}$  этот процесс начинает протекать на Fe-цеолитах уже при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### *Каталитические характеристики компонента $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$*

Образец  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  практически не активен, более того, при  $T_{\text{реакц}} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  конверсия  $\text{NO}_x$ , рассчитанная по формуле (2.1), приобретает отрицательные значения. В то же время с ростом температуры наблюдается увеличение степени превращения  $\text{NH}_3$  (Рисунок 3.1).

Анализ продуктов показал, что при температурах выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  протекает реакция окисления аммиака с образованием  $\text{NO}$  (3.3):



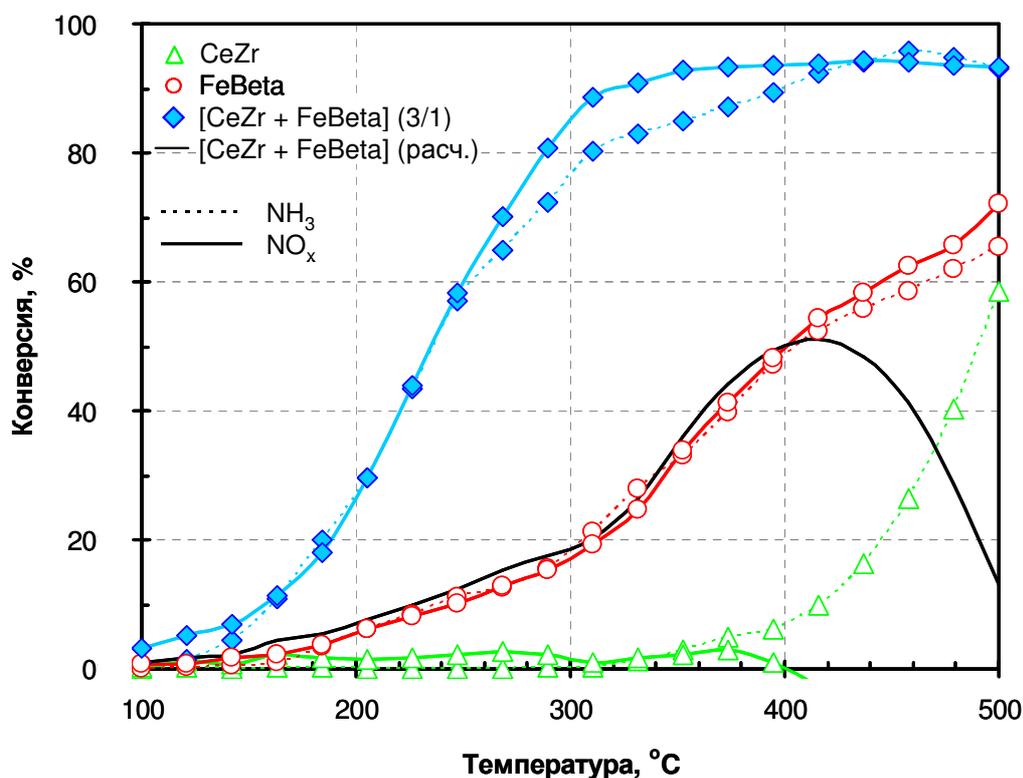
Таким образом, концентрация монооксида азота на выходе из реактора становится выше, чем на входе (Рисунок 3.2Б), что и приводит к получению отрицательных значений конверсии  $\text{NO}_x$ . Кроме того, в интервале температур  $200\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  происходит окисление монооксида азота (3.4) до диоксида, на что указывает снижение концентрации  $\text{NO}$ , сопровождаемое образованием эквивалентного количества  $\text{NO}_2$  (Рисунок 3.2Б):



#### *Каталитические характеристики $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$*

Сравнение результатов каталитических тестов компонентов ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и FeBeta) и композитного катализатора на их основе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1), показывает, что, несмотря на то, что индивидуальная активность  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и FeBeta невелика, на  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) достигается высокая конверсия  $\text{NO}_x$  (Рисунок 3.1). Для оценки величины синергетического

эффекта, экспериментальные каталитические данные сопоставлялись с расчетными значениями (Рисунок 3.1, сплошная линия без символов), полученными путем алгебраического суммирования величин конверсий  $\text{NO}_x$  на индивидуальных компонентах. Конверсия оксидов азота на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{FeBeta}]$  (3/1) превышает расчетные значения во всем исследуемом интервале температур. Например, при температуре 250 °C вместо ожидаемых 10 % на катализаторе восстанавливается аммиаком около 60 % оксидов азота.



**Рисунок 3.1** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  (сплошная линия) и  $\text{NH}_3$  (пунктирная линия), полученные на компонентах  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , FeBeta и композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость: 1 075 000  $\text{ч}^{-1}$  для FeBeta, 360 000  $\text{ч}^{-1}$  для  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , 270 000  $\text{ч}^{-1}$  для  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{FeBeta}]$  (3/1)

Кроме того, детальное изучение распределения продуктов реакции (Рисунок 3.2B) позволяет заключить, что реакция восстановления  $\text{NO}_x$  на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{FeBeta}]$  (3/1) отличается высокой селективностью по  $\text{N}_2$ . Так, несмотря на то, что преобладающим компонентом композитного катализатора является  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , проявляющий высокую активность в реакции окисления  $\text{NO}$ , в продуктах реакции полностью отсутствует  $\text{NO}_2$ .

С практической точки зрения особый интерес представляет сравнение каталитических свойств композитного катализатора и коммерческого образца FeBeta (Рисунок 3.3) при одной и

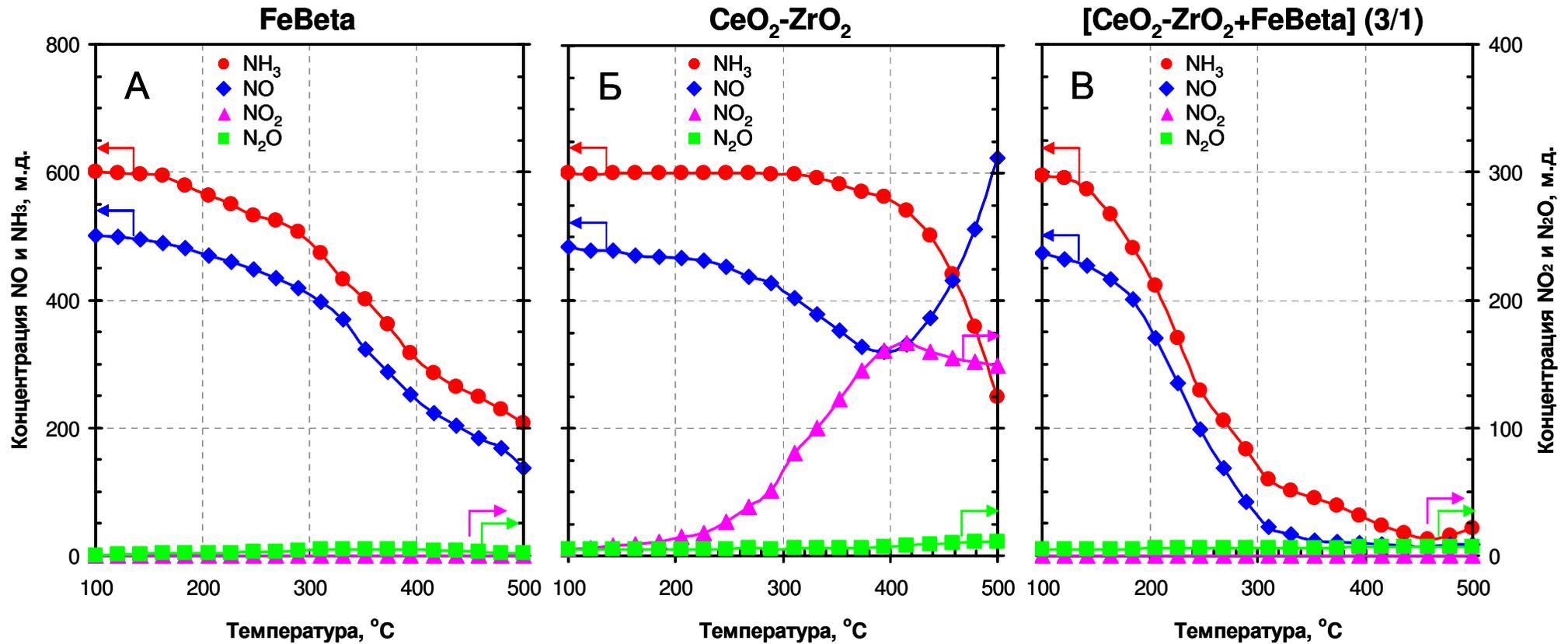
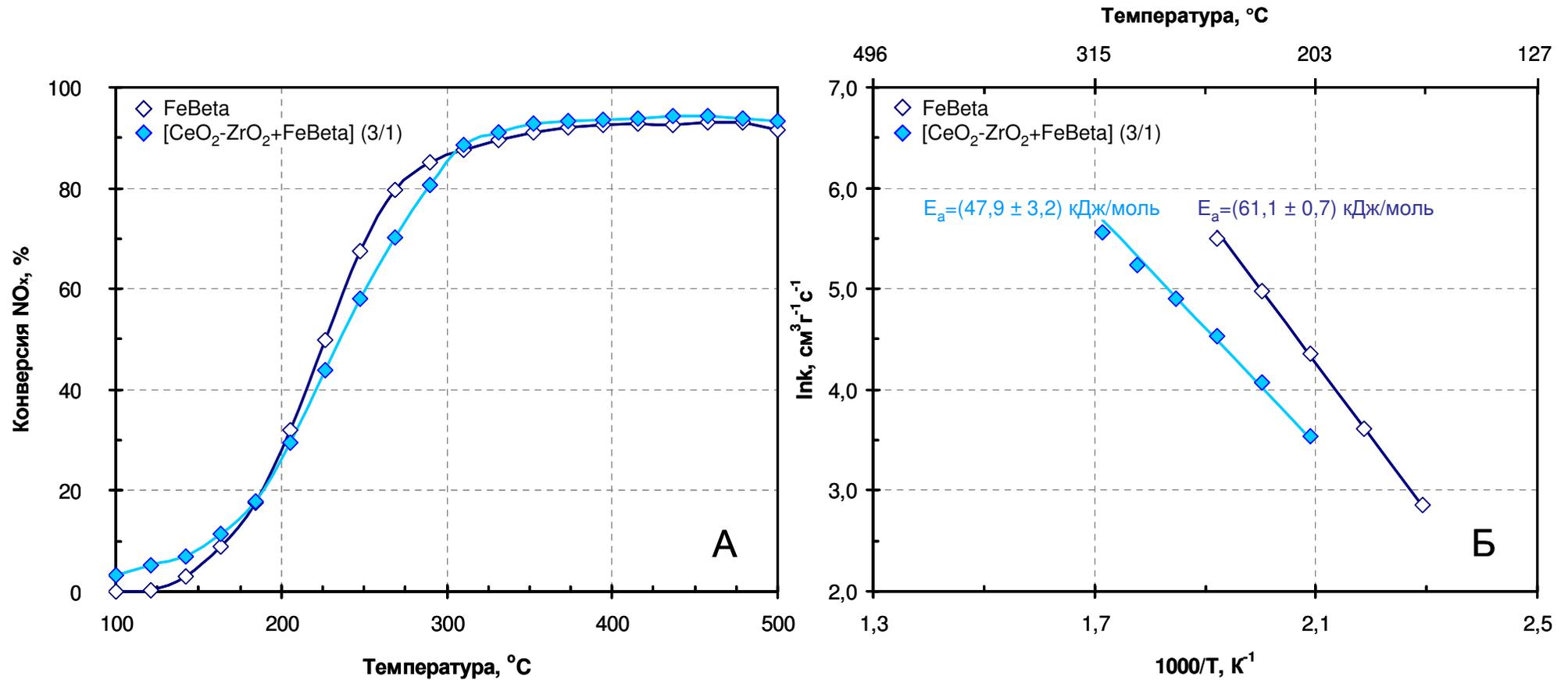


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на А) FeBeta, Б)  $\text{CeO}_2$ -ZrO<sub>2</sub>, В)  $[\text{CeO}_2$ -ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость: 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для FeBeta, 360 000 ч<sup>-1</sup> для  $\text{CeO}_2$ -ZrO<sub>2</sub>, 270 000 ч<sup>-1</sup> для  $[\text{CeO}_2$ -ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1)



**Рисунок 3.3** – Сравнение композитного катализатора [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) и коммерческого катализатора FeBeta по активности в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ: А) Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub>; Б) Аррениусовские зависимости константы скорости реакции «стандартного» СКВ от температуры.

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость – 270 000 ч<sup>-1</sup>

той же объемной скорости ( $270\ 000\ \text{ч}^{-1}$ ). Как показано на Рисунке 3.3А,  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) не уступает по активности FeBeta, несмотря на то, что содержит по объему в 4 раза меньше цеолита. Важно отметить, что на образце  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) реакция  $\text{NH}_3\text{-СКВ NO}_x$  протекает с более низкой наблюдаемой энергией активации по сравнению с FeBeta (Рисунок 3.3Б):  $(47,9\pm 3,2)$  кДж/моль вместо  $(61,1\pm 0,7)$  кДж/моль. Это может быть связано со сменой маршрута реакции восстановления.

Сопоставление полученных результатов позволяет сделать следующие заключения:

1. Конверсия  $\text{NO}_x$  на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) в 5–6 раз выше, чем суммарная конверсия на индивидуальных компонентах ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и FeBeta), входящих в его состав. Это свидетельствует о возникновении выраженного эффекта синергизма между  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и FeBeta компонентами при их механическом смешении.
2. Еще одним проявлением синергетического эффекта является исчезновение  $\text{NO}_2$ , образующегося на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  компоненте, из продуктов реакции на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$ . Кроме того, в ходе реакции на композитном катализаторе происходит подавление реакции неселективного окисления аммиака до  $\text{NO}$ , что может быть связано с расходом  $\text{NH}_3$  в другой, более быстрой реакции.
3. Реакция  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) отличается более низкой энергией активации, чем в случае FeBeta, что может быть обусловлено сменой маршрута ее протекания.

Возможным объяснением наблюдаемого эффекта синергизма является вовлечение  $\text{NO}_2$ , образующегося на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , в реакцию «быстрого» СКВ (3.5), протекающую с высокой скоростью на цеолитном компоненте (см. подпункт 1.3.4.3, с. 47):

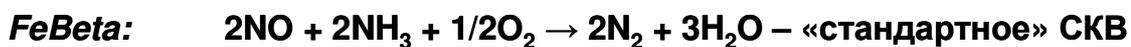


В таком случае можно предположить, что восстановление оксидов азота на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$  (3/1) протекает по двум маршрутам (Схема 3.1): 1) по маршруту «стандартного» СКВ на цеолитном компоненте и 2) по двухстадийному маршруту, включающему в себя окисление  $\text{NO}$  на оксидном компоненте с последующим восстановлением смеси  $\text{NO+NO}_2$  на цеолитном компоненте по реакции «быстрого» СКВ. При этом скорость реакции по двухстадийному маршруту в 4–5 раз превышает скорость реакции по «стандартному» маршруту.

Для проверки выдвинутой гипотезы необходимо оценить относительные вклады «стандартного» и двухстадийного маршрутов в общий ход реакции селективного восстановления  $\text{NO}_x$  на композитных катализаторах. С этой целью в данной работе была предпринята попытка исключить или свести к минимуму вклад реакции «стандартного» СКВ. Для этого было необходимо выбрать цеолит, который в отличие от FeBeta был бы неактивным в

реакции «стандартного» СКВ, однако обладал бы схожими с FeBeta каталитическими свойствами в реакции «быстрого» СКВ. Исследование закономерностей протекания реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на модельной композитной системе, полученной на основе такого цеолита, позволит пролить свет на природу эффекта синергизма, возникающего между компонентами.

### **Маршрут 1 – стандартный**



### **Маршрут 2 – двухстадийный**

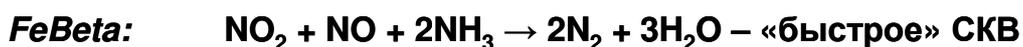
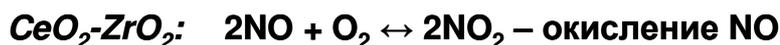
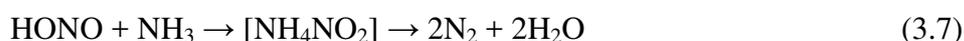


Схема 3.1 – Маршруты протекания процесса восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком на композитном катализаторе

## **§ 3.2 Выбор цеолитного компонента для создания модельного композитного катализатора**

Для того чтобы выбрать цеолит, неактивный (или малоактивный) в реакции «стандартного» СКВ, но обладающий высокой активностью в реакции «быстрого» СКВ, необходимо понять, какова природа центров, на которых протекают исследуемые реакции. Если в случае реакции «стандартного» СКВ этот вопрос изучен достаточно детально (см. подпункт 1.3.3.2, с. 31), то для реакции «быстрого» СКВ он до сих пор остается открытым.

В литературе обсуждается несколько противоречивых гипотез. С одной стороны, существует мнение, что в отличие от «стандартного» СКВ, для протекания которого необходима предварительная окислительная активация NO, в реакции «быстрого» СКВ активность катализатора в окислении не требуется [269, 307]. Это позволяет предположить, что восстановление NO<sub>x</sub> аммиаком может протекать без участия катионов железа [143, 308]. В таком случае NO<sub>2</sub> может вступать в реакцию диспропорционирования (3.6) и затем взаимодействовать с NH<sub>3</sub> с образованием нитрита аммония (3.7) [309]. Разложение NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> на N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (3.7) возможно даже в отсутствие катализатора (при температурах выше 100 °C) [308], однако, как было показано в ряде работ [117, 308], на кислотных центрах Бренстеда эта реакция протекает при более низких температурах.



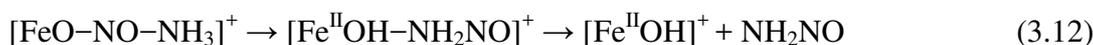
С другой стороны, Швиддер *и др.* (Schwidder *et al.*) обнаружили, что H-ZSM-5 уступает по активности в реакции «быстрого» СКВ катализатору Fe-ZSM-5, несмотря на более высокую

концентрацию центров Бренстеда по сравнению с Fe-содержащим образцом [310]. Авторы пришли к выводу, что важную роль в исследуемом процессе играют катионы Fe, однако наличие кислотных центров может способствовать увеличению дисперсности активного компонента. Аналогичные результаты были получены в работе Ши *и др.* (Shi *et al.*) [273].

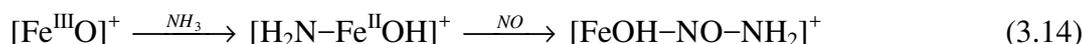
Авторы работы [311] обнаружили, что катионы железа ускоряют процесс образования поверхностных нитратов (3.6 и 3.8) – промежуточных соединений реакции «быстрого» СКВ (см. подпункт 1.3.4.3, с. 47). Восстановление образовавшихся на поверхности катализатора соединений  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{HNO}_3$  монооксидом азота является скорость-определяющей стадией в реакции «быстрого» СКВ (3.9 и 3.10), а протекание этой стадии возможно только в присутствии центров, обладающих окислительно-восстановительными свойствами [106].



В ряде теоретических работ также показано, что для протекания реакции «быстрого» СКВ необходимы Fe-содержащие активные центры. Ли *и др.* (Li *et al.*) [312] методом функционала плотности (DFT) подтвердили, что формирование промежуточных соединений (в частности,  $\text{NH}_2\text{NO}$ ) на  $\text{Fe}^{\text{III}}$  активных центрах является энергетически более выгодным (3.11 и 3.12), чем в отсутствие катализатора (3.13).



Аналогичные результаты были получены Брюггеманн *и др.* (Brüggemann *et al.*) [313], с той лишь разницей, что, по их мнению, на  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}]^+$  активных центрах сначала адсорбируется аммиак, а затем – NO (3.14):



Как показали расчеты [312, 313], каталитический цикл замыкает реокисление активных центров  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}]^+$  до  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}]^+$  под действием  $\text{NO}_2$ , а не  $\text{O}_2$  или  $\text{NO}+\text{O}_2$ .

Причина возникновения столь противоречивых гипотез, возможно, заключается в том, что в работах, посвященных исследованию каталитических свойств H-форм цеолитов, как правило, не учитывался тот факт, что коммерческие образцы всегда содержат остаточное количество Fe, вносимого в процессе синтеза ( $\leq 0,1$  мас. %). Однако согласно последним данным, скорость реакции «быстрого» СКВ настолько высока, что, в отличие от «стандартного» СКВ (см. подпункт 1.3.3.2, с. 31), для ее протекания достаточно и следовых концентраций железа. Так, в работе Грюнерт *и др.* (Grünert *et al.*) [140] было показано, что конверсия NO в ходе «стандартного» СКВ на образце H-ZSM-5, содержащем  $\sim 0,05$  мас. %, не

превышала 10 %, однако в реакции «быстрого» СКВ H-форма цеолита обладала значительной активностью: около 70–80 %  $\text{NO}_x$  восстанавливалось аммиаком до молекулярного азота при температурах выше 300 °С.

Анализ литературы позволяет заключить, что катионы железа могут играть ключевую роль как в «стандартном», так и в «быстром» маршруте протекания реакции СКВ. Однако для обеспечения приемлемой скорости восстановления  $\text{NO}$  по «стандартному» маршруту необходимы относительно высокие концентрации железа (0,1–1 %) [314], в то время как «быстрый» маршрут, по-видимому, может катализироваться даже следовым количеством железа (~ 0,05 мас. % и меньше) [140]. Можно предположить, что существует возможность регулирования соотношения между активностями цеолитов в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ путем варьирования содержания в них железа. Для проверки этой гипотезы в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ были детально исследованы образцы цеолитов Beta с различным содержанием Fe (Таблица 3.1).

**Таблица 3.1** – Исследуемые образцы

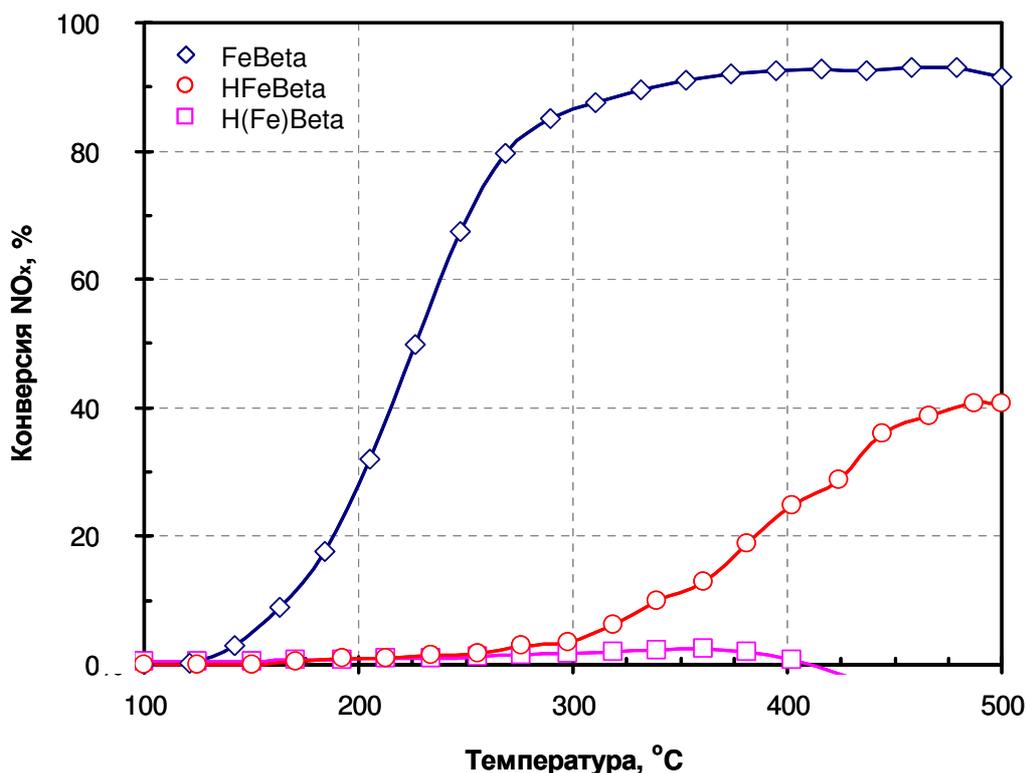
Образец	Si/Al	Содержание Fe, %	Примечание:
FeBeta	12,5	0,9	Коммерческий образец (“Zeolyst”)
HFeBeta	12,5	0,02	Коммерческий образец (“Zeolyst”)
H(Fe)Beta	11,5	0,002	Синтезирован с применением особо чистых реагентов по методике, описанной в работе [138]

Примечание – Содержание железа в образцах FeBeta и HFeBeta установлено методом ААС.

### 3.2.1 Активность цеолитов Beta с различным содержанием Fe в реакции «стандартного» СКВ

Результаты каталитических тестов, проведенных с использованием реакционной смеси, содержащей 500 м.д.  $\text{NO}$ , 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в токе  $\text{N}_2$ , приведены на.

Наилучшими каталитическими характеристиками в реакции «стандартного» СКВ обладает образец FeBeta, содержащий 0,9 мас. % Fe. Реакция восстановления оксидов азота на нем протекает с заметной скоростью уже при температуре ~ 140–150 °С, а при 330–350 °С конверсия  $\text{NO}_x$  достигает 90 %. Цеолит HFeBeta, содержащий 0,02 мас. % железа, малоактивен в реакции «стандартного» СКВ. Измеримая конверсия  $\text{NO}_x$  на нем наблюдается лишь при температурах выше 300 °С и не превосходит 40 % даже при 500 °С (Рисунок 3.4).



**Рисунок 3.4** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$ , полученные на цеолитах Beta с различным содержанием железа в ходе реакции «стандартного» СКВ. Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость –  $270\,000\ \text{ч}^{-1}$

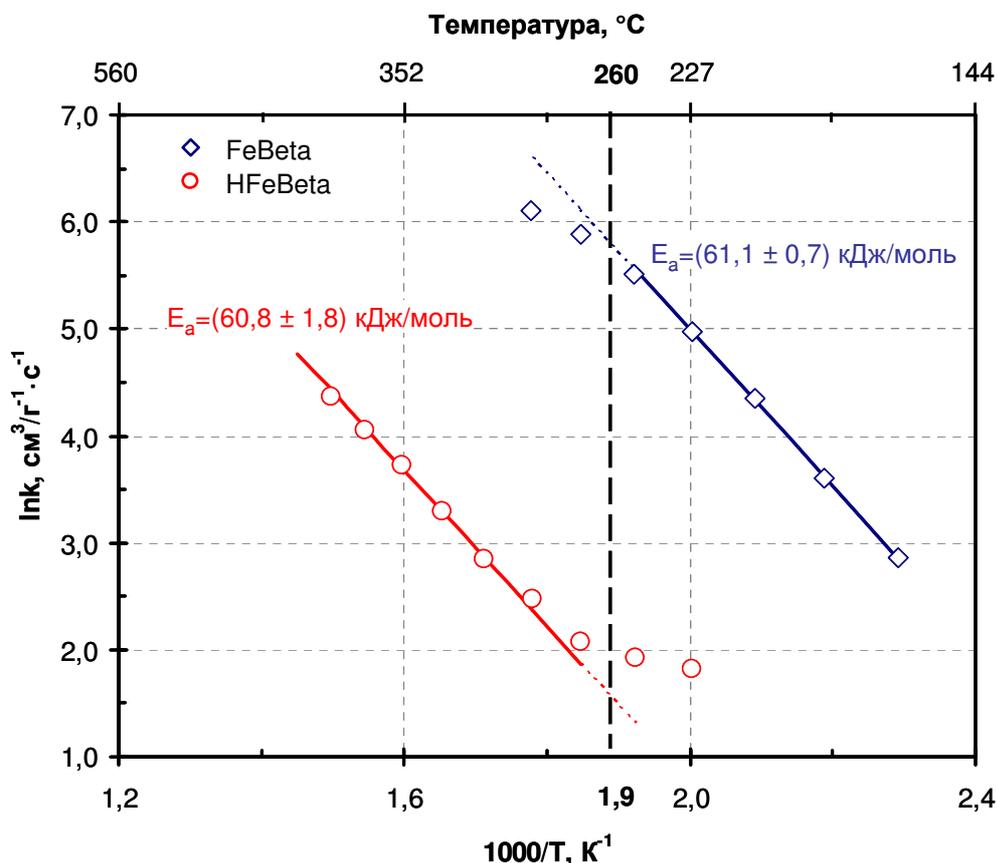
Представляет интерес количественно сравнить цеолиты FeBeta и HFeBeta по активности в «стандартном» СКВ. Поскольку реакция восстановления  $\text{NO}$  протекает на этих образцах в разных температурных интервалах, для более корректного сравнения были рассчитаны константы скорости и построены зависимости  $\ln k = f(1/T)$  (Рисунок 3.5). Путем экстраполяции экспериментальных данных (для FeBeta в область высоких температур, а для HFeBeta в область низких температур) были определены константы скорости реакции при температуре  $260\ ^\circ\text{C}$ . Дополнительно были рассчитаны величины частоты оборотов (Turnover frequency, TOF) при той же температуре.

**Таблица 3.2** – Сравнение цеолитов Beta с различным содержанием железа по их активности в реакции «стандартного» СКВ

Образец	Содержание Fe, %	Конверсия, %	Константа скорости, $\text{см}^3\ \text{г}^{-1}\ \text{с}^{-1}$	TOF $\times 10^2, \text{с}^{-1}$
FeBeta	0,9	73	369.8	1.3
HFeBeta	0,02	3	5.3	1.7

Сопоставление приведенных в Таблице 3.2 данных позволило выявить следующие закономерности:

- 1) Значение TOF практически не зависит от содержания железа, что свидетельствует об одинаковой активности катионов Fe в обоих образцах.
- 2) Чем больше железа содержится в цеолите Beta, тем выше константа скорости реакции «стандартного» СКВ.



**Рисунок 3.5** – Аррениусовские зависимости константы скорости реакции «стандартного» СКВ от температуры для цеолитов FeBeta и HFeBeta

На образце H(Fe)Beta, содержащем 0,002 мас. %, скорость реакции «стандартного» СКВ ниже измеримого уровня. Более того, при температурах выше 400 °C на H(Fe)Beta наблюдалась «отрицательная» конверсия NO<sub>x</sub>, что, по-видимому, связано с протеканием реакции неселективного окисления аммиака (3.3) с образованием дополнительного количества NO.

В соответствии с данными по каталитической активности в реакции «стандартного» СКВ исследуемые цеолиты Beta могут быть расположены в следующий ряд:



В той же последовательности увеличивается содержание железа в образцах. Таким образом, можно сделать вывод, что активность цеолитов в реакции «стандартного» СКВ прямо

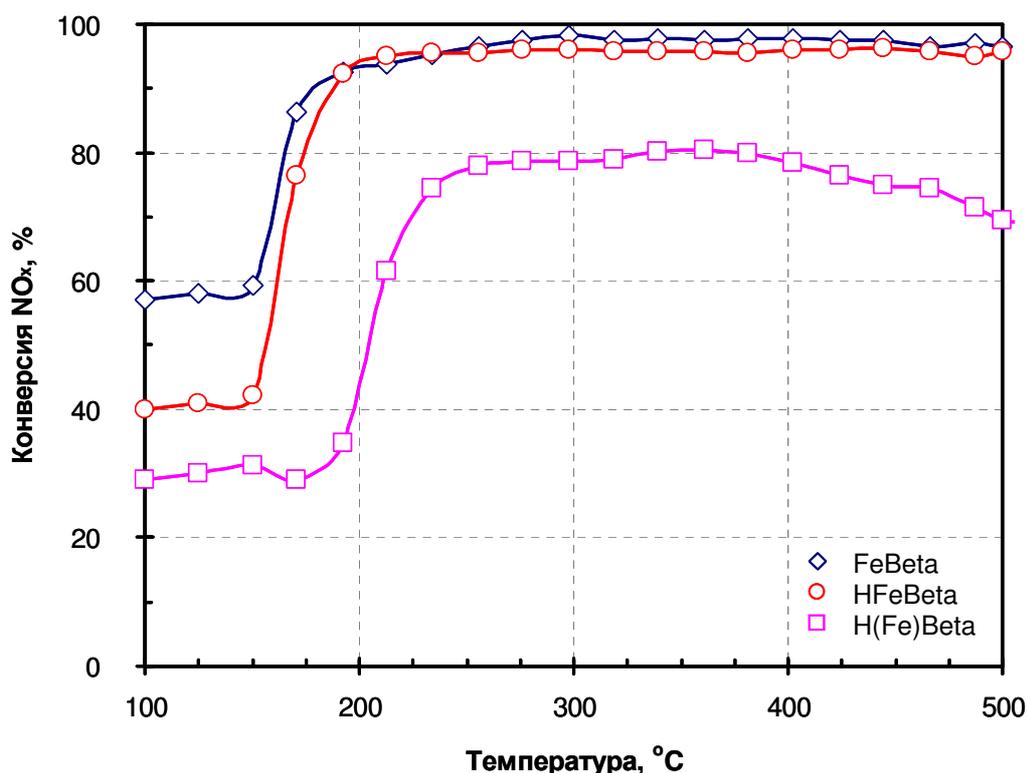
пропорциональна концентрации Fe. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, опубликованными ранее, например, в работе [139].

### 3.2.2 Активность цеолитов Beta с различным содержанием Fe в реакции «быстрого» СКВ

#### *Использование «стехиометрического» соотношения $NO/NO_2 = 1/1$*

Традиционно активность катализаторов в реакции «быстрого» СКВ измеряют, используя газовые смеси с эквимольным соотношением компонентов NO и NO<sub>2</sub> ( $NO/NO_2 = 1/1$ ), поскольку это соотношение является наиболее оптимальным для эффективного протекания данного процесса.

Результаты каталитических тестов цеолитов Beta с различным содержанием железа с использованием эквимольной смеси (250 м.д. NO, 250 м.д. NO<sub>2</sub>, 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в токе N<sub>2</sub>) приведены на Рисунке 3.6. Полученные данные показали, что FeBeta и HFeBeta идентичны по активности в реакции «быстрого» СКВ: на обоих образцах высокая конверсия (95–96 %) достигается при температурах выше 190 °С.

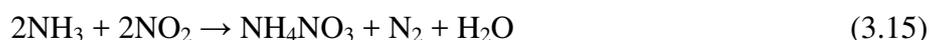


**Рисунок 3.6** – Сравнение температурных зависимостей конверсии NO<sub>x</sub>, полученных на цеолитах Beta с различным содержанием железа в ходе реакции «быстрого» СКВ в условиях соотношения  $NO/NO_2=1/1$ .

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 250 м.д. NO, 250 м.д. NO<sub>2</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость – 270 000 ч<sup>-1</sup>

Цеолит H(Fe)Beta обладает заметно меньшей каталитической активностью по сравнению с образцами FeBeta и HFeBeta, о чем свидетельствует смещение конверсионной кривой в область высоких температур. Максимальная конверсия  $\text{NO}_x$ , достигаемая на H(Fe)Beta, не превышает 80 %.

Анализ продуктов реакции (Рисунок 3.7) позволил заключить, что невысокая конверсия  $\text{NO}_x$  на исследуемых образцах в области до 150 °С (на FeBeta и HFeBeta) или до 170 °С (на H(Fe)Beta), связана с тем, что большая часть  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2$  вместо реакции «быстрого» СКВ участвует в образовании нитрата аммония (3.15), который, накапливаясь на поверхности цеолитов, блокирует их активные центры [59]. На это указывает эквимольное расходование  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2$  ( $\approx 200$  м.д.), в то время как концентрация  $\text{NO}$  в ходе реакции практически не меняется.



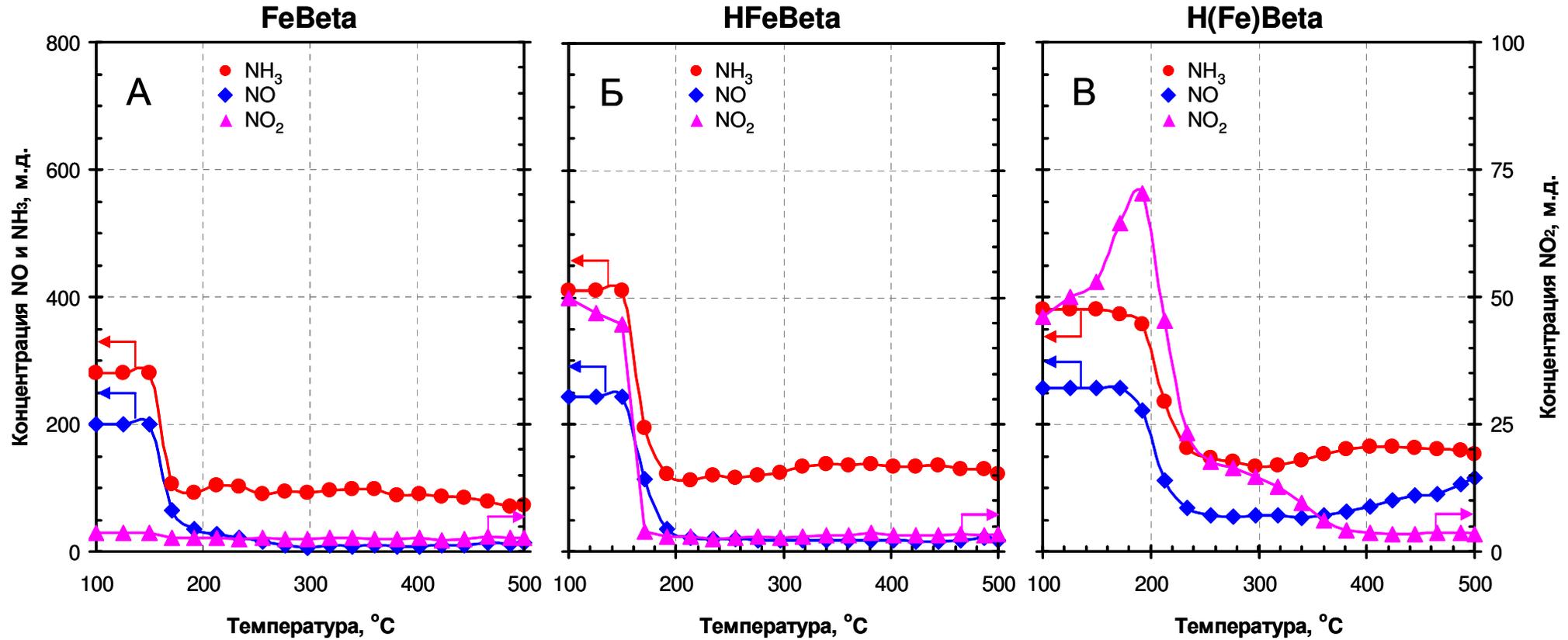
*Фиксирование остаточной концентрации («проскока»)  $\text{NO}_2$*

Цеолиты FeBeta, HFeBeta и H(Fe)Beta были также сравнены по активности в реакции «быстрого» СКВ с использованием в качестве основного критерия остаточной концентрации  $\text{NO}_2$  на выходе из реактора («проскока»  $\text{NO}_2$ ).

На образцах FeBeta (Рисунок 3.7А) и HFeBeta (Рисунок 3.7Б) диоксид азота практически полностью расходуется в исследуемой реакции. «Проскок»  $\text{NO}_2$  был обнаружен лишь при 100–170 °С и не превышал 5 м.д. (FeBeta) или 50 м.д. (HFeBeta). На H(Fe)Beta восстановление смеси  $\text{NO}+\text{NO}_2$  аммиаком протекает менее эффективно: диоксид азота в этом случае наблюдается в продуктах реакции в более широком температурном интервале (100–380 °С), при этом максимальная остаточная концентрация достигает  $\approx 70$  м.д (Рисунок 3.7В). Снижение содержания  $\text{NO}_2$  в газовом потоке при  $T_{\text{реакц}} > 380$  °С, сопровождающееся увеличением концентрации  $\text{NO}$ , связано с разложением диоксида азота до монооксида азота и кислорода вследствие смещения равновесия реакции (3.4) в сторону реагентов.

*Использование «нестехиометрического» соотношения  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$*

В связи с тем, что на Fe-содержащих цеолитах реакция восстановления эквимольной смеси  $\text{NO}+\text{NO}_2$  может протекать как по «быстрому», так и по «стандартному» маршрутам одновременно, представляет интерес разделить эти два маршрута. В настоящей работе для решения этой задачи каталитические тесты проводились с использованием реакционной смеси с «нестехиометрическим» соотношением  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$ . В этом случае конверсия оксидов азота по «быстрому» маршруту ограничена концентрацией  $\text{NO}_2$ , следовательно, не может превышать 50 % [59, 103, 274]. Экспериментальное наблюдение более высокой конверсии  $\text{NO}_x$  ( $> 50$  %)



**Рисунок 3.7** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов<sup>1)</sup>, полученные в ходе реакции «быстрого» СКВ (NO/NO<sub>2</sub>=1/1) на А) FeBeta, Б) HFeBeta, В) H(Fe)Beta.

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 250 м.д. NO, 250 м.д. NO<sub>2</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость – 270 000 ч<sup>-1</sup>

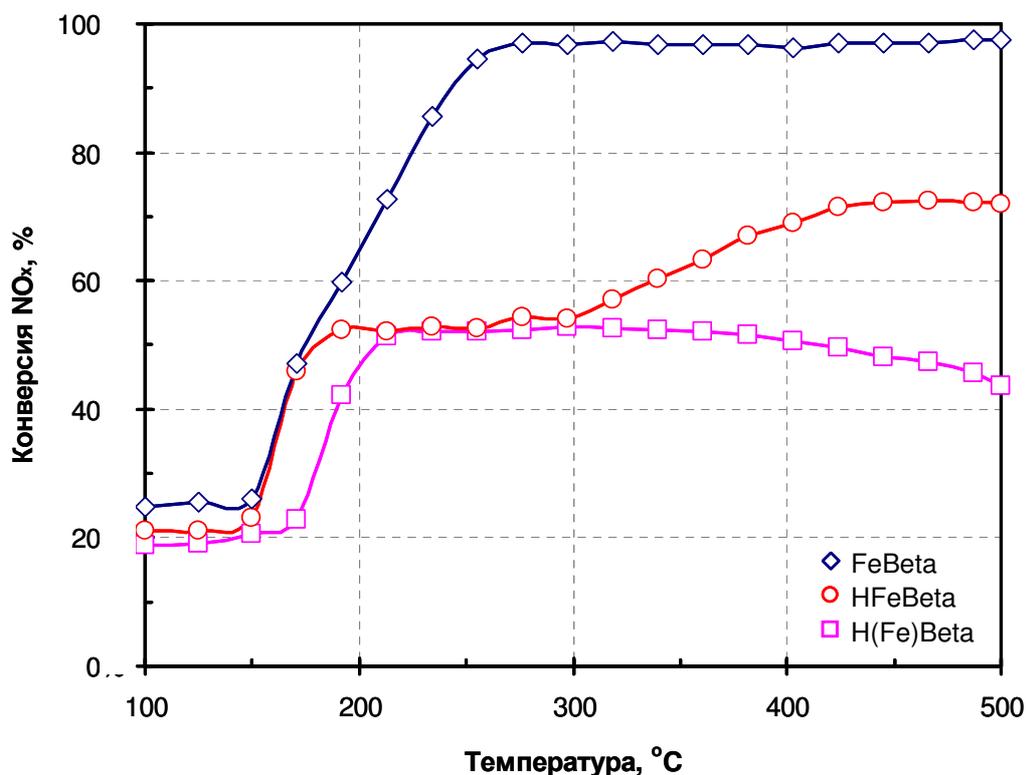
<sup>1)</sup> Концентрация N<sub>2</sub>O не регистрировалась, поскольку анализ продуктов проводился с помощью хемилюминесцентного NO/NO<sub>x</sub> газоанализатора «Eco Physics» (Eco Physics CLD M822h)

будет свидетельствовать о том, что на исследуемом образце реакция восстановления параллельно протекает по «стандартному» пути.

Результаты измерений каталитической активности цеолитов с различным содержанием железа в реакции «быстрого» СКВ при использовании реакционной смеси с «нестехиометрическим» соотношением  $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$  (125 м.д.  $\text{NO}_2$ , 375 м.д.  $\text{NO}$ , 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в токе  $\text{N}_2$ ) приведены на Рисунке 3.8.

На образце HFeBeta удастся корректно разграничить два режима протекания процесса  $\text{NH}_3$ -СКВ:

- 1) «Быстрый» маршрут (200–300 °С). Конверсия  $\text{NO}_x$  практически не меняется по мере повышения температуры и составляет 50 %, поскольку она ограничена содержанием  $\text{NO}_2$  в газовом потоке.
- 2) «Быстрый» + «стандартный» маршруты (300–500 °С). По мере повышения температуры наблюдается увеличение конверсии  $\text{NO}_x$  по сравнению с расчетным значением. Этот факт указывает на то, что при  $T_{\text{реакц}} > 300$  °С на HFeBeta с заметной скоростью начинает протекать реакция «стандартного» СКВ. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по активности катализатора в реакции «стандартного» СКВ, приведенными на Рисунке 3.4.



**Рисунок 3.8** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$ , полученные на цеолитах Beta с различным содержанием железа в ходе реакции «быстрого» СКВ ( $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$ ). Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 375 м.д.  $\text{NO}$ , 125 м.д.  $\text{NO}_2$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость – 270 000  $\text{ч}^{-1}$

В случае цеолита FeBeta, обладающего существенно более высокой активностью в реакции «стандартного» СКВ (Рисунок 3.4), «быстрый» и «стандартный» маршруты в значительной степени перекрываются (Рисунок 3.8). Однако при температурах ниже 200 °С процесс восстановления оксидов азота протекает преимущественно по «быстрому» пути, в связи с чем конверсия NO<sub>x</sub> не превышает расчетное значение 50 %.

На образце H(Fe)Beta с ультранизким содержанием железа реакция селективного восстановления «нестехиометрической» смеси NO+NO<sub>2</sub> во всем исследуемом температурном интервале протекает исключительно по «быстрому» маршруту, поскольку этот цеолит неактивен в реакции «стандартного» СКВ (Рисунок 3.4). В этом случае конверсия NO<sub>x</sub> ограничена только концентрацией NO<sub>2</sub> в газовом потоке и составляет 50 %.

С учетом того, что при 100–150 °С (а для катализатора H(Fe)Beta 100–170 °С) активные центры цеолитов оказываются заблокированными нитратом аммония, а при температурах выше 200 °С восстановление смеси NO+NO<sub>2</sub> может протекать параллельно по «стандартному» и «быстрому» маршрутам, наиболее корректно сопоставить образцы по их каталитическим свойствам в реакции «быстрого» СКВ можно лишь в интервале 150–200 °С. Сравнение значений конверсий NO<sub>x</sub> в выбранном интервале температур (Рисунок 3.8) позволяет сделать вывод, что цеолиты FeBeta и HFeBeta практически идентичны по активности в реакции «быстрого» СКВ, в то время как образец H(Fe)Beta заметно менее активен, на что указывает смещение конверсионной кривой в сторону более высоких температур примерно на 20 °С.

Анализ результатов экспериментов по измерению активности в реакции «быстрого» СКВ с использованием «стехиометрического» и «нестехиометрического» соотношения NO/NO<sub>2</sub> позволил сделать вывод, что между активностью цеолитов в реакции «быстрого» СКВ и содержанием в них железа, действительно, существует корреляция. Однако эта корреляция менее ярко выражена, чем в случае реакции «стандартного» СКВ. По-видимому, скорость восстановления NO<sub>x</sub> по «быстрому» маршруту настолько высока, что даже следовых количеств Fe достаточно для его эффективного протекания. Так, впервые было показано, что образцы Beta, содержащие 0,9 и 0,02 мас. % железа, обладают идентичными каталитическими свойствами, в то время как цеолит с остаточной концентрацией Fe 0,002 мас. % менее активен в реакции «быстрого» СКВ.



\* \* \*

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что для создания модельной системы [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+цеолитный компонент] наиболее подходящим цеолитным компонентом является HFeBeta. С одной стороны, этот цеолит не уступает по активности в

реакции «быстрого» СКВ FeBeta. С другой стороны, его активностью в реакции «стандартного» СКВ в интервале температур до 100–400 °С можно пренебречь.

Создание модельной композитной системы на основе такого цеолита позволит с высокой степенью точности оценить вклад двухстадийного маршрута (см. 3.1, с. 65) в общий ход процесса селективного восстановления  $\text{NO}_x$  на композитных катализаторах, поскольку вклад «стандартного» маршрута СКВ сведен к минимуму.

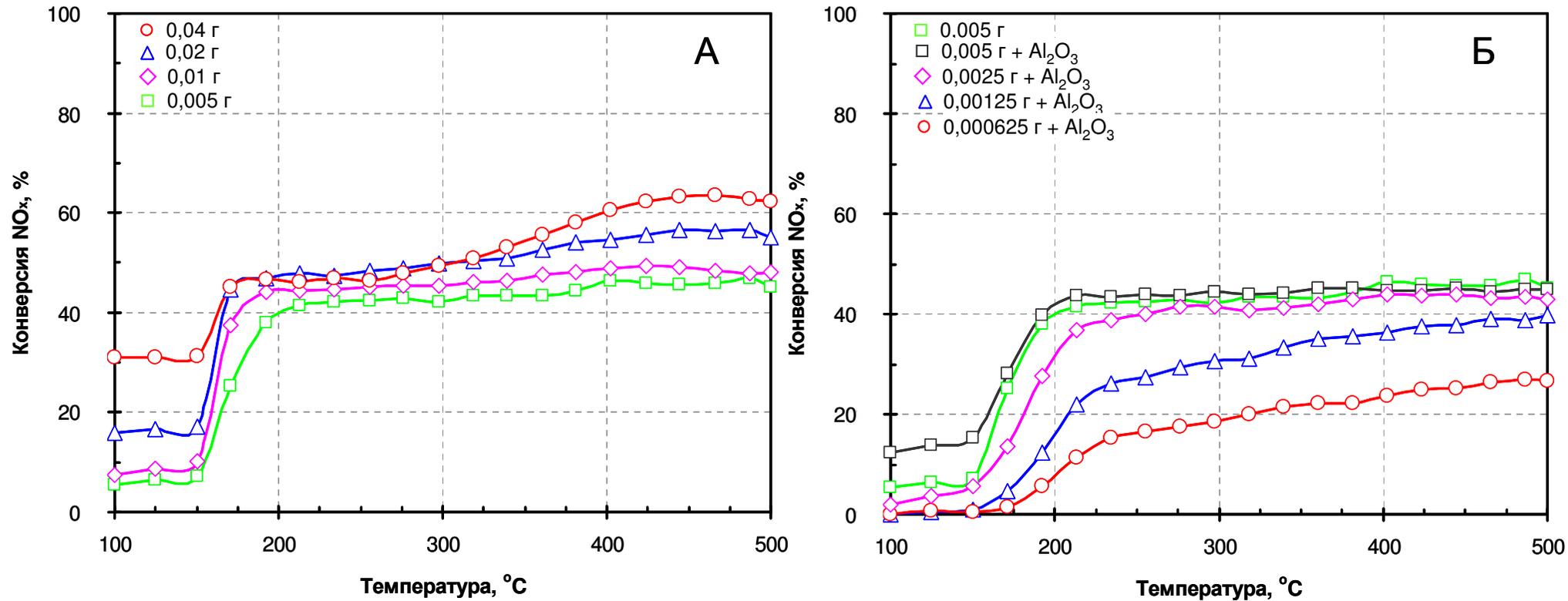
### 3.2.3 Активность HFeBeta в реакции «быстрого» СКВ

Согласно предложенному двухстадийному маршруту протекания  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах восстановление  $\text{NO}_x$  до молекулярного азота происходит на цеолитном компоненте катализатора по механизму «быстрого» СКВ на второй стадии процесса. Таким образом, активность цеолитного компонента в этой реакции является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность композитного катализатора.

Измерение активности HFeBeta, который был выбран в качестве цеолитного компонента модельного композитного катализатора, проводили, варьируя объемную скорость в широком диапазоне: от 270 000 до 17 280 000  $\text{ч}^{-1}$ . Каталитические тесты проводили с использованием реакционной смеси с «нестехиометрическим» соотношением  $\text{NO}/\text{NO}_2=3/1$ , что позволило оценивать зависимость активности HFeBeta от объемной скорости как в реакции «быстрого СКВ», так и в реакции «стандартного СКВ».

На первом этапе количество цеолита, загружаемого в реактор, уменьшали от 0,04 г (объемная скорость – 270 000  $\text{ч}^{-1}$ ) до 0,005 г (объемная скорость – 2 160 000  $\text{ч}^{-1}$ ). Как показано на Рисунке 3.9А, увеличение объемной скорости до 1 080 000  $\text{ч}^{-1}$  практически не приводит к снижению конверсии  $\text{NO}_x$  в диапазоне температур 180-300 °С. Это позволяет сделать вывод, что конверсия  $\text{NO}_x$  в данном температурном интервале ограничивается количеством  $\text{NO}_2$  в соответствии со стехиометрией реакции «быстрого СКВ», а не активностью катализатора. Снижение конверсии  $\text{NO}_x$  наблюдается лишь при температурах 300–500 °С. Однако стоит отметить, что в данной области температур реакция СКВ на HFeBeta протекает одновременно по «стандартному» и «быстрому» маршрутам (см. пункт 3.2.2, с. 76), в связи с этим можно предположить, что снижение конверсии оксидов азота связано с недостаточно высокой активностью цеолита в реакции «стандартного» СКВ.

Чтобы скомпенсировать дальнейшее уменьшение объема катализатора и снизить вероятность «проскока» смеси, на втором этапе исследования навески HFeBeta разбавляли инертным в условиях реакции «быстрого» СКВ оксидом алюминия. Это позволило провести измерение активности цеолита при чрезвычайно высоких объемных скоростях (до 17 280 000  $\text{ч}^{-1}$ ). Из приведенных на Рисунке 3.9Б данных видно, что существенное снижение конверсии  $\text{NO}_x$  наблюдается лишь в том случае, когда навеску цеолита уменьшали до 0,00125 г



**Рисунок 3.9** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$ , полученные на различных навесках цеолита HFeBeta в ходе реакции «быстрого» СКВ ( $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/1$ ): А) без разбавления инертным материалом и Б) с разбавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 375 м.д.  $\text{NO}$ , 125 м.д.  $\text{NO}_2$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость варьировалась от 270 000 до 17 280 000  $\text{ч}^{-1}$

(8 640 000 ч<sup>-1</sup>) и менее. Однако стоит отметить, что даже при загрузке 0,00625 г HFeBeta (17 280 000 ч<sup>-1</sup>) конверсия NO<sub>x</sub> достигала 20 %.

Таким образом, было показано, что цеолит HFeBeta обладает чрезвычайно высокой активностью в реакции «быстрого» СКВ, и даже небольшого его количества достаточно для того, чтобы обеспечить высокую скорость второй стадии двухстадийного маршрута протекания реакции восстановления оксидов азота.

### **§ 3.3 Каталитические свойства модельной композитной системы [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta]**

Основной целью данной части работы было исследование каталитических свойств модельной композитной системы [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1). Поскольку CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta неактивны в реакции «стандартного» СКВ, активность композитного катализатора будет полностью определяться эффектом синергизма, возникающим между компонентами при их смешении. Таким образом, сопоставление каталитических свойств CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, HFeBeta и [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) в реакции «стандартного» СКВ, а также в реакциях окисления NO и NH<sub>3</sub>, позволит детально изучить природу наблюдаемого эффекта.

#### **3.3.1 Активность в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ**

Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub> и NH<sub>3</sub>, полученные в ходе реакции «стандартного» СКВ на индивидуальных компонентах и их механической смеси, сопоставлены на Рисунке 3.10, распределение продуктов приведено на Рисунке 3.11.

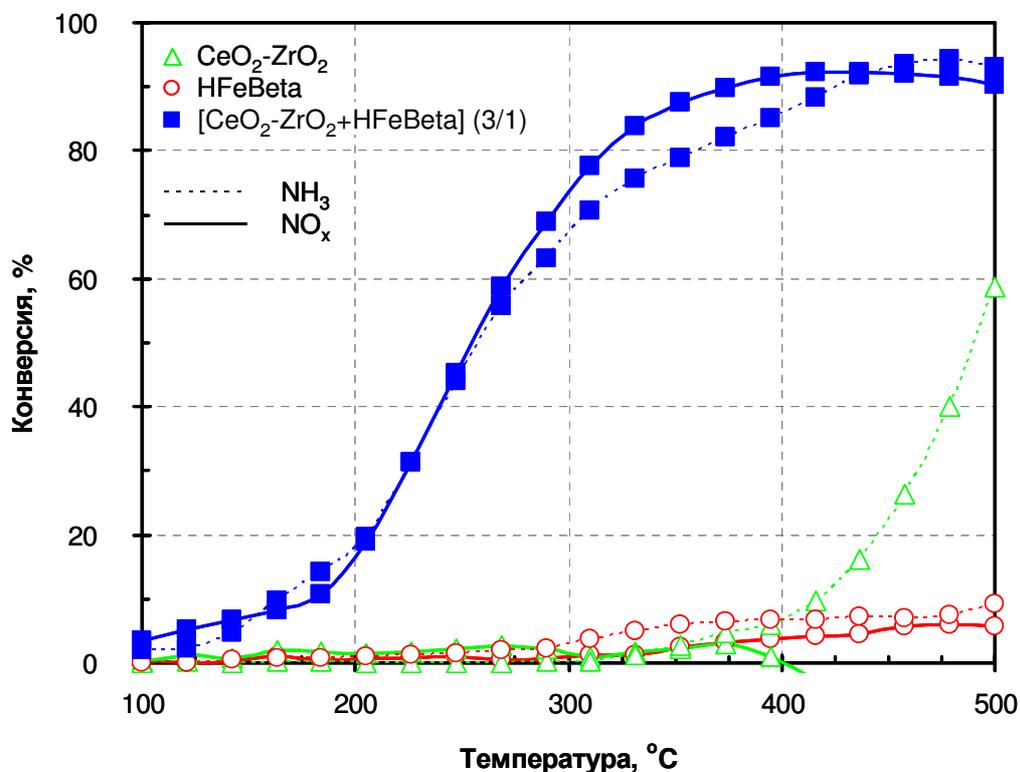
HFeBeta практически не проявляет активности в реакции «стандартного» СКВ: незначительная конверсия NO<sub>x</sub> (~6 %<sup>1</sup>) наблюдается лишь при температурах выше 300 °C (Рисунок 3.10). Однако, как и в случае FeBeta, на HFeBeta протекает реакция окисления NH<sub>3</sub>. На это указывает тот факт, что концентрация аммиака при температурах выше 300 °C снижается быстрее, чем концентрация монооксида азота. Важно отметить, что обе реакции (восстановление NO и окисление NH<sub>3</sub>) характеризуются высокой селективностью и приводят к образованию только молекулярного азота, о чем свидетельствует отсутствие каких-либо побочных продуктов (Рисунок 3.11А).

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> практически неактивен в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ (Рисунок 3.10), однако обладает каталитической активностью в реакциях окисления. Так, снижение концентрации NH<sub>3</sub> и интенсивное образование дополнительного количества NO (Рисунок 3.11Б) при температурах

---

<sup>1</sup>) Более низкая конверсия NO<sub>x</sub> на HFeBeta связана с тем, что в отличие от экспериментов, описанных в подразделе 3.2.1 (с. 71), здесь и далее в индивидуальных тестах использованы те же количества цеолитного компонента, что и в составе композитного катализатора на их основе (см. раздел 3.1, с. 62). В связи с этим объемная скорость была увеличена с 270 000 ч<sup>-1</sup> до 1 075 000 ч<sup>-1</sup>.

выше 400 °С свидетельствуют о том, что аммиак вступает в реакцию окисления (3.3). Наличие  $\text{NO}_2$  в продуктах реакции в интервале температур 200–500 °С (Рисунок 3.11Б) связано с протеканием реакции окисления  $\text{NO}$  (3.4), о чем более подробно будет изложено в подпункте 3.3.4 (с. 91).



**Рисунок 3.10** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  (сплошная линия) и  $\text{NH}_3$  (пунктирная линия), полученные на компонентах  $\text{HFeBeta}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .  
 Объемная скорость: 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для  $\text{HFeBeta}$ , 360 000 ч<sup>-1</sup> для  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и 270 000 ч<sup>-1</sup> для  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1)

Несмотря на то, что ни на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , ни на  $\text{HFeBeta}$  реакция селективного каталитического восстановления оксидов азота не протекает в заметной степени, их механическое смешение приводит к значительному увеличению конверсии оксидов азота в широком диапазоне температур (Рисунок 3.10). Следовательно, высокая каталитическая активность композитного катализатора может быть обусловлена только лишь наличием эффекта синергизма между компонентами.

Как показано на Рисунке 3.11В, при смешении  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{HFeBeta}$  из продуктов полностью исчезает  $\text{NO}_2$ , образующийся на оксидном компоненте (Рисунок 3.11Б). Полученные данные служат убедительными аргументами в пользу предположения о том, что основным направлением протекания реакции восстановления  $\text{NO}_x$  на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1) является предложенный нами двухстадийный маршрут (Схема 3.1).

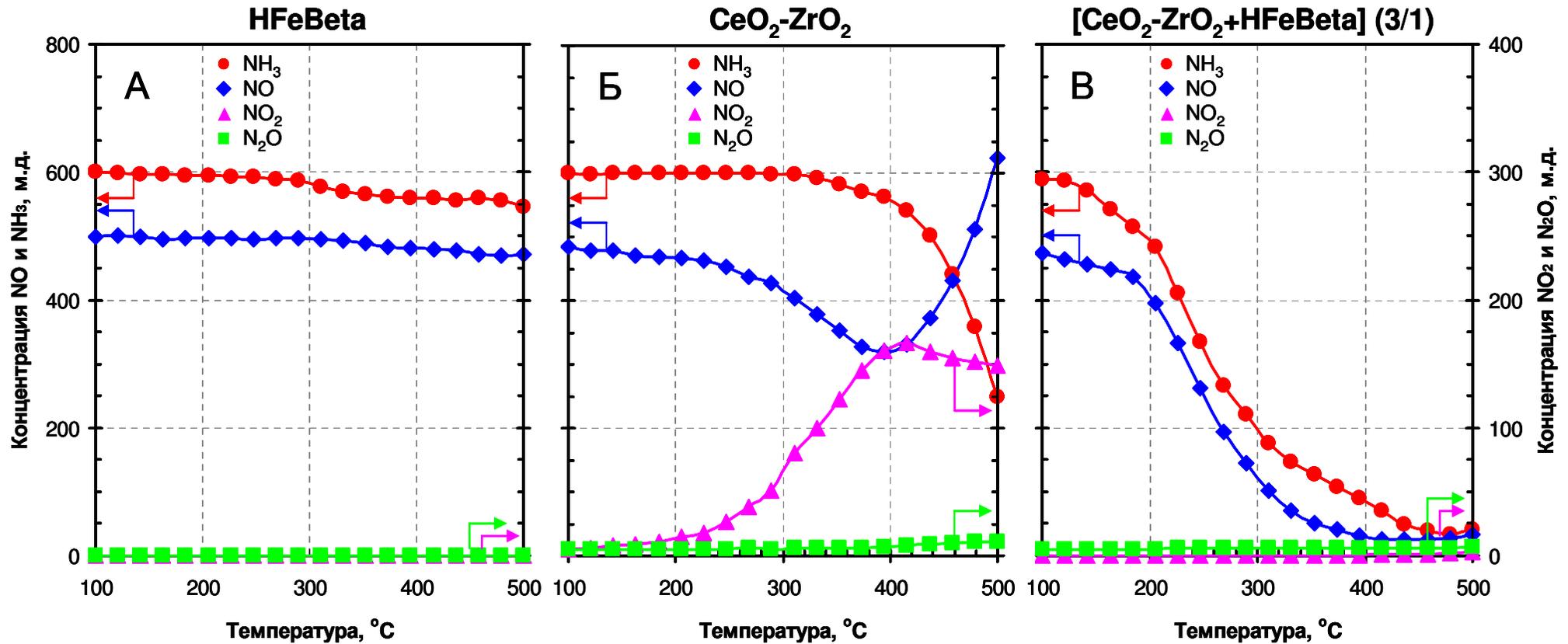


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на А) HFeBeta, Б)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , В)  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .

Объемная скорость:  $1\,075\,000\ \text{ч}^{-1}$  для HFeBeta,  $360\,000\ \text{ч}^{-1}$  для  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $270\,000\ \text{ч}^{-1}$  для  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1)

### 3.3.2 Сопоставление модельной системы [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] с системой [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] по активности в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ

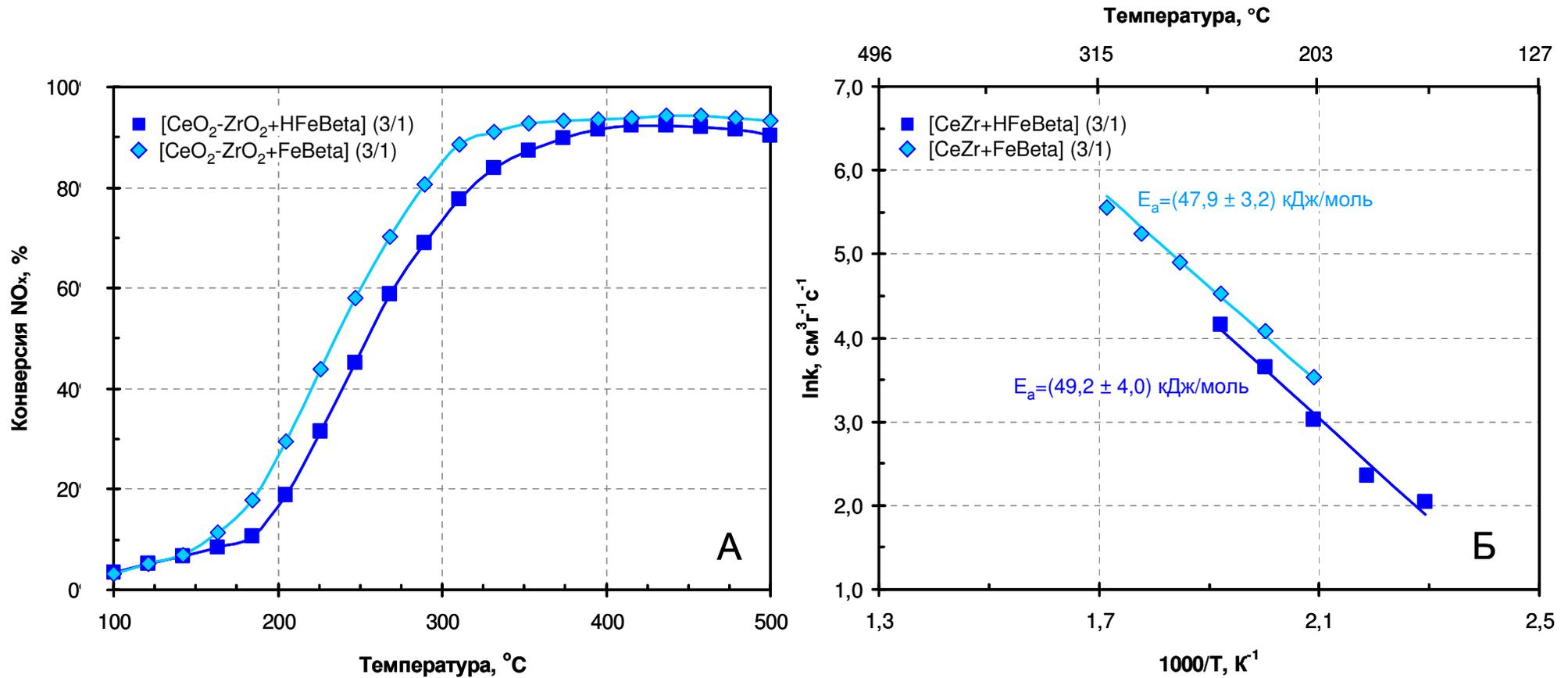
Как уже было показано выше, каталитические свойства модельного композитного катализатора на основе неактивного в реакции «стандартного» СКВ цеолита HFeBeta полностью определяются эффектом синергизма. Представляет интерес выяснить, насколько существенный вклад может вносить активность цеолитного компонента в реакции «стандартного» СКВ. Для оценки этого вклада в общий ход реакции восстановления оксидов азота аммиаком проведено сравнение композитных систем на основе цеолитов FeBeta и HFeBeta, отличающихся по активности в реакции «стандартного» СКВ, но обладающих одинаковыми каталитическими свойствами в реакции «быстрого» СКВ (см. пункт 3.2.1, с. 73).

На Рисунке 3.12А сопоставлены температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub>, полученные на образце [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1), каталитические свойства которого подробно описаны в § 3.1 (с. 65), и модельной системы [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1). Несмотря на то, что цеолит FeBeta обладает более высокой активностью в реакции «стандартного» СКВ по сравнению с HFeBeta (см. пункт 3.2.1, с. 73), обе композитные системы проявляют практически одинаковые каталитические свойства. Необходимо отметить, что наблюдаемая энергия активация ( $E_a$ ) реакции NH<sub>3</sub>-СКВ при ее протекании на композитном катализаторе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) и модельной системе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) практически идентичны и составляют (47,9±3,2) кДж/моль и (49,2±4,0) кДж/моль, соответственно (Рисунок 3.12Б). Полученные величины  $E_a$  значительно ниже, чем в случае использования в качестве катализатора цеолита FeBeta ((61,1±0,7) кДж/моль, см. § 3.1, с. 65). Этот факт служит дополнительным аргументом в пользу того что, на композитных катализаторах реакция восстановления оксидов азота протекает по маршруту, отличающемуся от «стандартного».

Полученные данные позволяют сделать вывод, что преобладающим направлением протекания реакции восстановления NO<sub>x</sub> на композитных катализаторах, действительно, является двухстадийный маршрут (Схема 3.1), а вклад реакции «стандартного» СКВ не значителен.

### 3.3.3 Активность в реакции окисления NH<sub>3</sub>

Необходимость исследования каталитических характеристик композитного катализатора и его компонентов в реакции окисления NH<sub>3</sub> вызвана двумя причинами. С одной стороны, окисление аммиака до NO (3.3), протекающее параллельно основному процессу NH<sub>3</sub>-СКВ, может негативно сказываться на основной реакции в результате нецелевого расходования NH<sub>3</sub> и образования дополнительного количества NO [60]. С другой стороны, существует

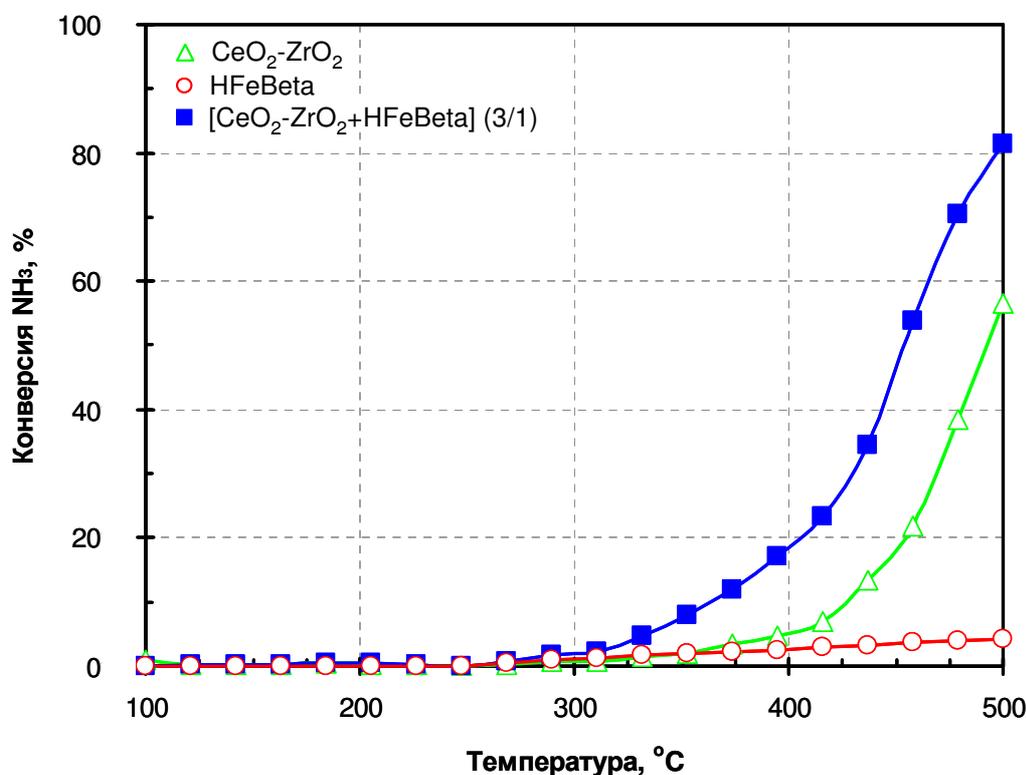


**Рисунок 3.12** – Сравнение композитных катализаторов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) и [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) по активности в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ: А) Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub>; Б) Аррениусовские зависимости константы скорости реакции «стандартного» СКВ от температуры.

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость – 270 000 ч<sup>-1</sup>

необходимость удалять избыточное (сверхстехиометрическое) количество аммиака, которое вводится в выхлопные газы для обеспечения полного восстановления оксидов азота. Традиционно эта задача решается установкой дополнительного катализатора, способного селективно окислять избыточный  $\text{NH}_3$  до  $\text{N}_2$  (3.2) [59]. В связи с этим возможность проведения реакций  $\text{NH}_3$ -СКВ и селективного окисления избыточного  $\text{NH}_3$  на одном катализаторе представляет значительный интерес, поскольку позволяет сделать систему очистки выхлопных газов более компактной и снизить ее стоимость.

Как показано на Рисунке 3.13, реакция окисления аммиака на индивидуальных компонентах протекает при температурах выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Значительной активностью обладает  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , на котором конверсия  $\text{NH}_3$  достигает  $\approx 60\%$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Как показано на Рисунке 3.14Б, основным продуктом этой реакции является  $\text{NO}$ , при этом часть его окисляется до  $\text{NO}_2$  вследствие высокой каталитической активности оксидного компонента (см. 3.3.4, с. 91).



**Рисунок 3.13** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NH}_3$ , полученные на компонентах  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{HFeBeta}$  и композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .

Объемная скорость:  $1\,075\,000\text{ ч}^{-1}$  для  $\text{HFeBeta}$ ,  $360\,000\text{ ч}^{-1}$  для  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $270\,000\text{ ч}^{-1}$  для  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1)

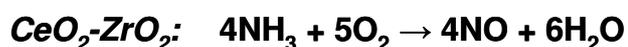
Цеолитный компонент  $\text{HFeBeta}$  мало активен в реакции окисления аммиака: конверсия  $\text{NH}_3$  на нем не превышает 5% даже при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом оксиды азота в продуктах реакции не были обнаружены (Рисунок 3.14А), следовательно, в результате взаимодействия  $\text{NH}_3$  с

кислородом в соответствии с реакцией (3.2) образуется молекулярный азот, что хорошо согласуется с литературными данными [112, 113, 303–306].

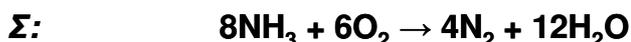
Сопоставление каталитических свойств композитного катализатора со свойствами индивидуальных компонентов (Рисунок 3.13) позволяет сделать вывод, что и в реакции окисления  $\text{NH}_3$  смешение компонентов также приводит к выраженному синергетическому эффекту. На это указывают два фактора:

- 1) Скорость реакции окисления  $\text{NH}_3$  на  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) в 2 раза превышает сумму скоростей на компонентах  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{HFeBeta}$ . В результате, конверсия  $\text{NH}_3$  при  $420^\circ\text{C}$  составила 23 % вместо ожидаемых 10 %, а при  $460^\circ\text{C}$  – 53 % вместо 26 % (Рисунок 3.13).
- 2) В продуктах реакции полностью отсутствуют  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , образующиеся на оксидном компоненте (Рисунок 3.14В), следовательно, единственным продуктом реакции является молекулярный азот.

Таким образом, можно предположить, что  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , образующиеся на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , вступают в реакцию «внутреннего» СКВ, протекающую по двухстадийному маршруту, в ходе которого они восстанавливаются эквивалентным количеством аммиака на цеолитном компоненте (Схема 3.2). Предложенная схема протекания процесса позволяет объяснить наблюдаемое удвоению конверсии  $\text{NH}_3$ , а также исчезновение оксидов азота из продуктов реакции.

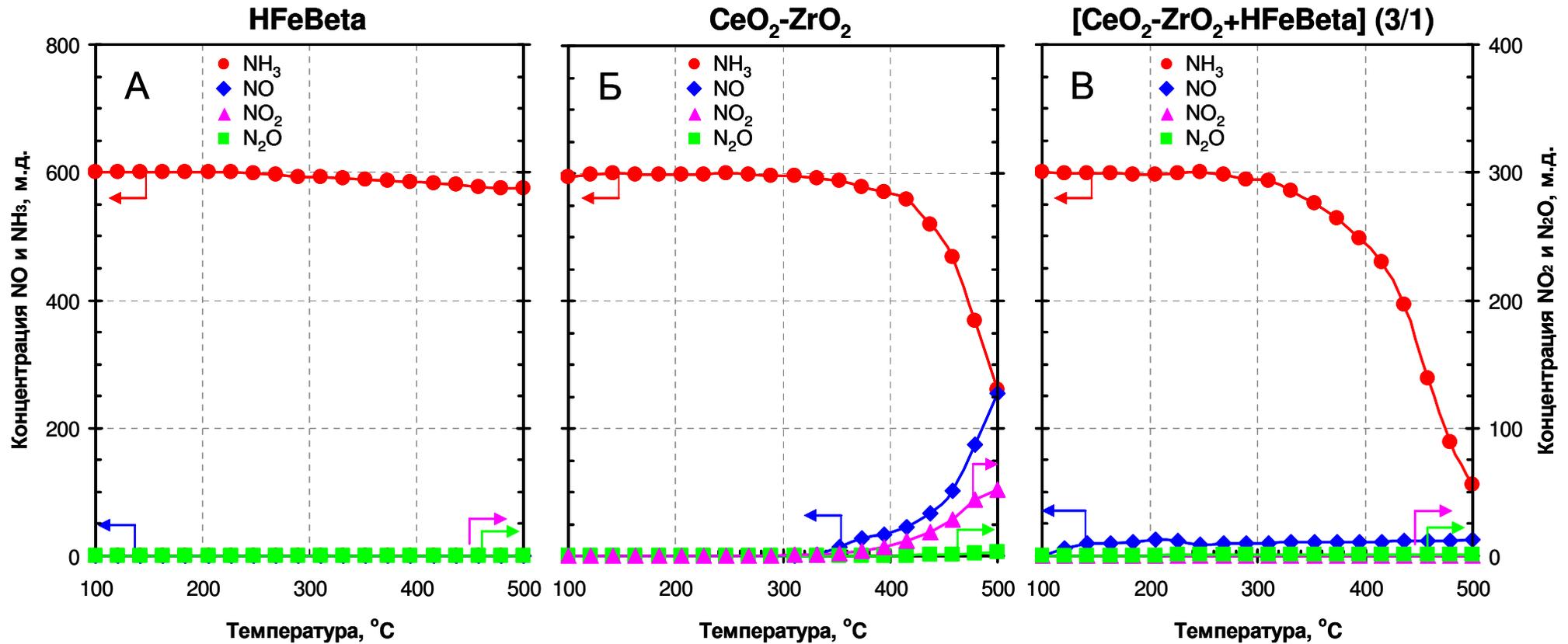


**Двухстадийный маршрут  
«внутреннего» СКВ**



**Схема 3.2** – Маршрут протекания процесса окисления аммиака на модельном композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1)

Полученные данные представляют значительный практический интерес, поскольку позволяют рассматривать композитные катализаторы [оксидный компонент+цеолитный компонент] в качестве перспективных систем, позволяющих одновременно удалять как оксиды азота, так и избыточный аммиак из выхлопных газов автомобилей (см. также § 3.6, с. 116).



**Рисунок 3.14** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции окисления NH<sub>3</sub> на А) HFeBeta, Б) CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, В) [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1).

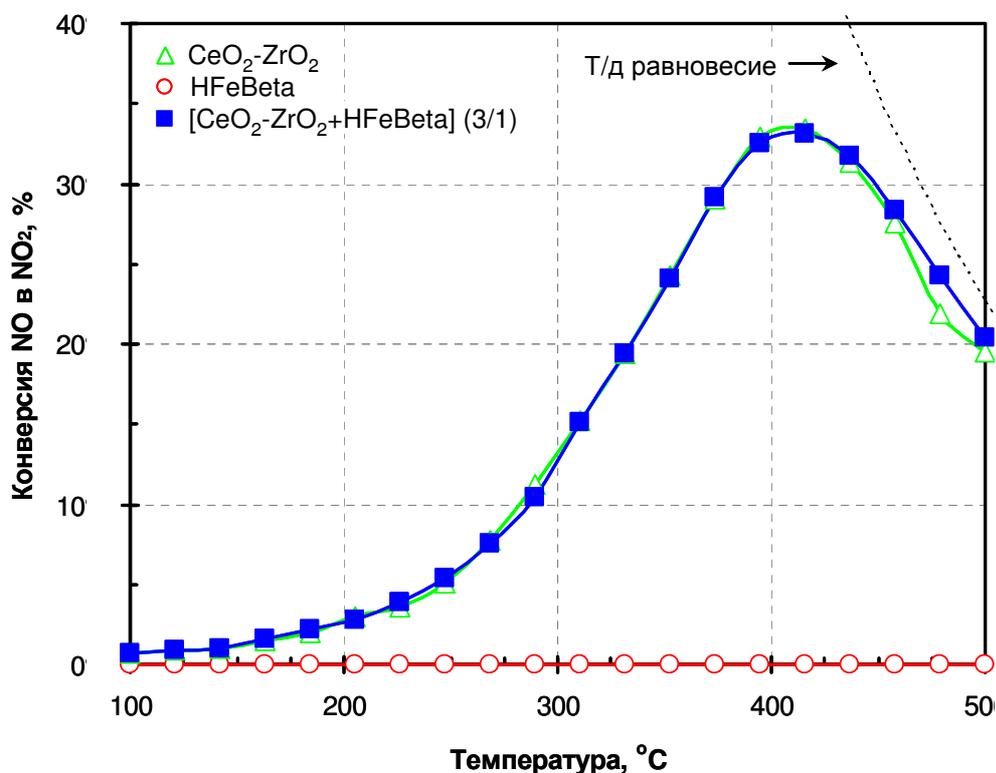
Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для HFeBeta, 360 000 ч<sup>-1</sup> для CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 270 000 ч<sup>-1</sup> для [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1)

### 3.3.4 Активность в реакции окисления NO

Поскольку исследования каталитических свойств цеолитного компонента показали, что его активность в реакции «быстрого» СКВ чрезвычайно высока, можно предположить, что скорость-определяющей стадией процесса восстановления оксидов азота на композитных катализаторах является реакция окисления NO в NO<sub>2</sub> на оксидном компоненте. Для проверки данного предположения реакцию окисления NO проводили на индивидуальных компонентах (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, HFeBeta) и на их механической смеси [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) с тем, чтобы оценить вклад этой реакции в общий ход процесса восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком на композитных катализаторах.

Зависимости конверсии NO в NO<sub>2</sub> от температуры, полученные на индивидуальных компонентах и их механической смеси, приведены на Рисунке 3.15. Эффективность протекания реакции окисления NO на композитном катализаторе полностью определяется активностью оксидного компонента, в то время как активность цеолитного компонента пренебрежимо мала. Конверсия NO в NO<sub>2</sub> на образцах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) увеличивается с ростом температуры, достигает максимума (33 % при 415 °C) и резко снижается вследствие смещения равновесия реакции (3.4) в сторону реагентов.

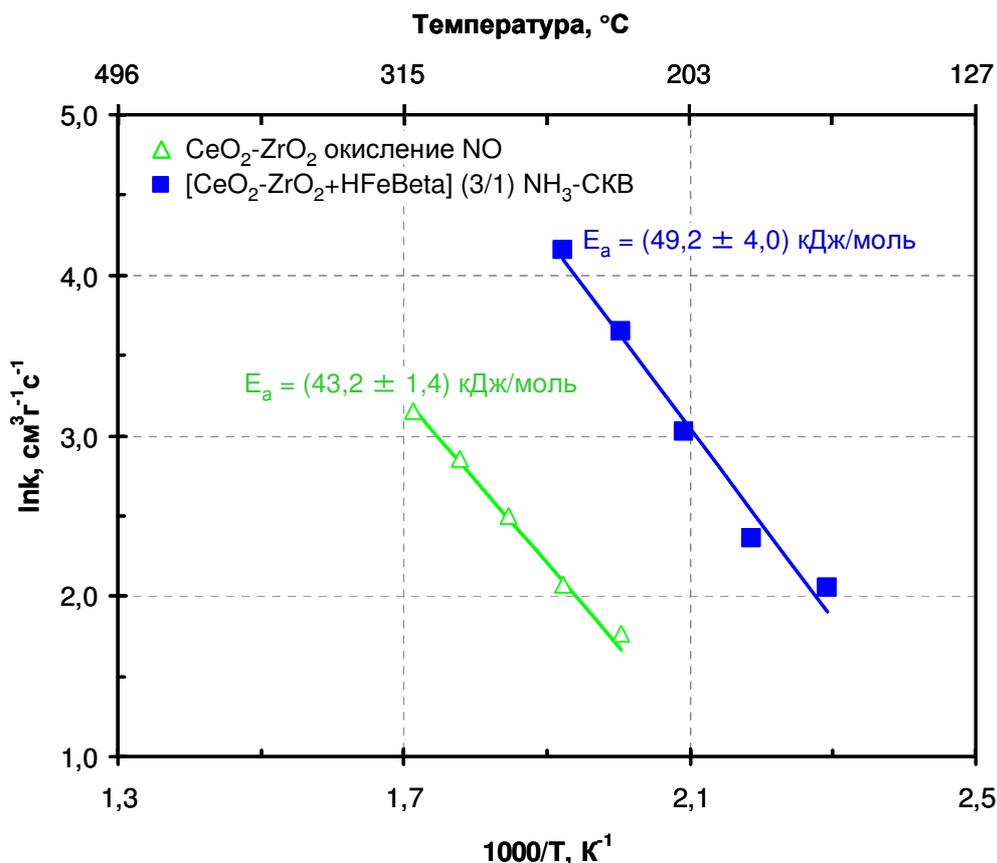


**Рисунок 3.15** – Температурные зависимости конверсии NO в NO<sub>2</sub>, полученные на компонентах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, HFeBeta и катализаторе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1).

Состав реакционной смеси: 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для HFeBeta, 360 000 ч<sup>-1</sup> для CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 270 000 ч<sup>-1</sup> для [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1).

Представляет интерес сравнить энергии активации реакции «стандартного» СКВ на композитной системе и реакции окисления NO на оксидном компоненте. Графики зависимости логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры приведены на Рисунке 3.16. Наблюдаемые энергии активации реакции окисления NO на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  на  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1) сопоставимы и равны  $(43,2 \pm 1,4)$  кДж/моль и  $(49,2 \pm 4,0)$  кДж/моль, соответственно. Этот факт позволяет сделать вывод, что реакция окисления NO в  $\text{NO}_2$  на оксидном компоненте, может рассматриваться, как лимитирующая стадия реакции восстановления оксидов азота аммиаком на композитном катализаторе.



**Рисунок 3.16** – Графики зависимости констант скоростей реакции «стандартного» СКВ на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1) и реакции окисления NO на оксидном компоненте  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  от температуры в координатах  $\ln k - 1/T$ .

Однако стоит отметить, что константа скорости  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  на композитном катализаторе ( $19 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$  при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) превосходит константу скорости реакции окисления NO на оксидном компоненте ( $3 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$  при  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в 6,3 раза. Возможным объяснением выявленного несоответствия может быть интенсификация стадии десорбции  $\text{NO}_2$  с поверхности  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (являющейся по мнению ряда авторов [59, 111, 315] скоростью-определяющей в реакции окисления NO) путем его вовлечения в реакцию «быстрого» СКВ на HFeBeta (Схема 3.1) при

наличии тесного контакта между компонентами композитного катализатора (см. пункт 3.4.2, с. 97).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

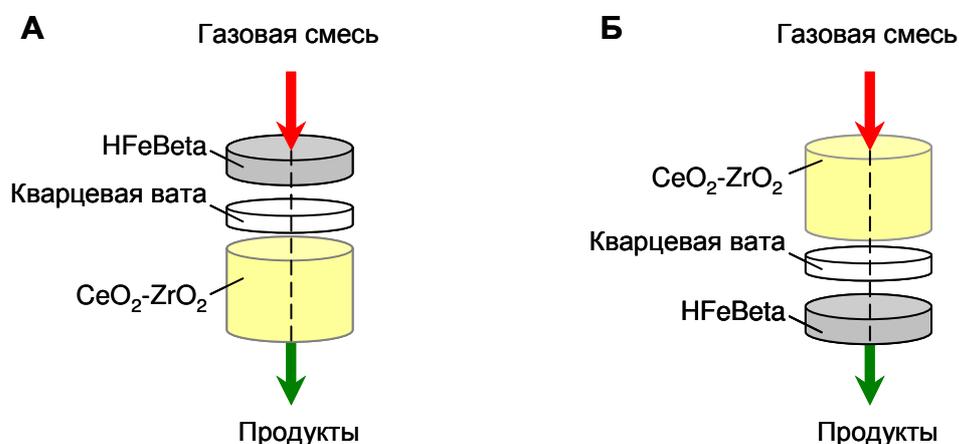
- 1) Реакция окисления NO протекает с заметной скоростью только на оксидном компоненте.
- 2) Наблюдаемые энергии активации реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на композитном катализаторе и реакции окисления NO на оксидном компоненте сопоставимы, что свидетельствует о том, что образование NO<sub>2</sub> на CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> может рассматриваться как скорость-определяющая стадия процесса восстановления оксидов азота на исследуемых системах.

Несоответствие между скоростями реакции окисления NO на CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>-СКВ на композитном катализаторе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) может быть объяснено вероятнее всего тем, что плотный контакт между компонентами способствует отводу NO<sub>2</sub> с поверхности оксидного компонента (за счет его взаимодействия с аммиаком по реакции «быстрого» СКВ на цеолитном компоненте), что, в свою очередь, приводит к интенсификации реакции окисления NO.

### **§ 3.4 Роль оксидного компонента в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на композитном катализаторе**

#### **3.4.1 Активность послойных загрузок катализаторов в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ**

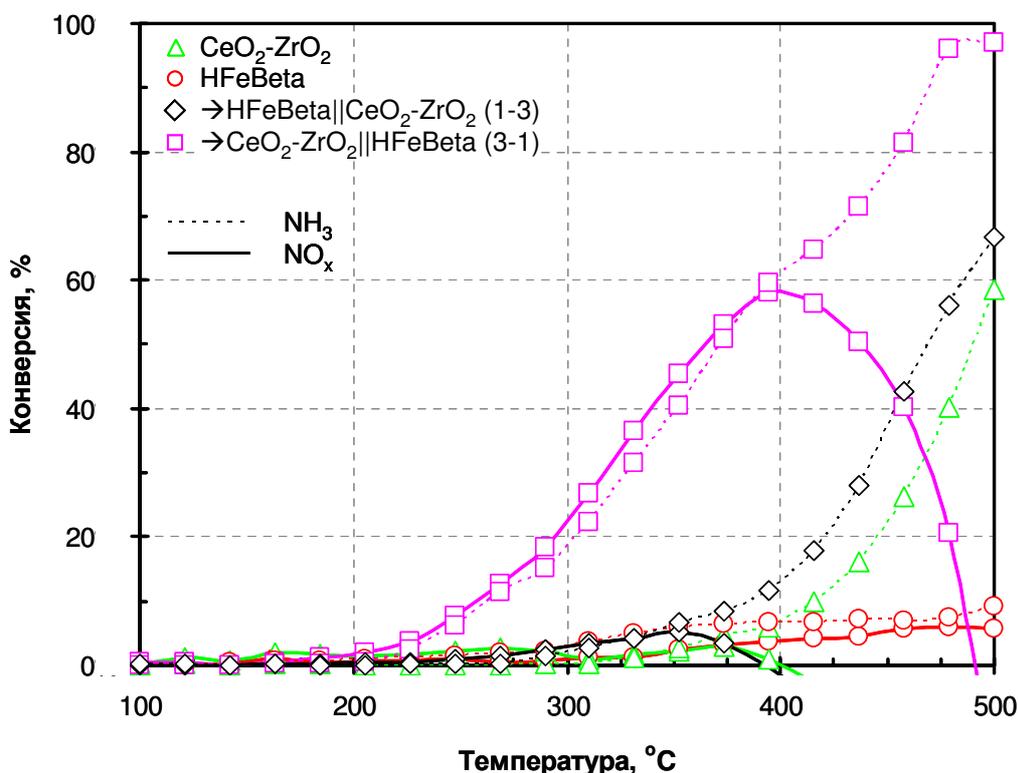
Для подтверждения предположения о том, что NO<sub>2</sub>, образующийся на оксидном компоненте, является ключевым промежуточным соединением в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на композитных катализаторах, была проведена серия экспериментов с послойным расположением CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta компонентов. Последовательность расположения слоев варьировалась, как показано на Рисунке 3.17. Слой кварцевой ваты между компонентами (высота слоя ≈ 3 мм) позволял пространственно разделить их между собой.



**Рисунок 3.17** – Варианты послойных загрузок компонентов в вертикальном реакторе:  
 А) →HFeBeta||CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (1-3) и Б) →CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>||HFeBeta (3-1)

Если процесс  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах, действительно, протекает по предложенному нами двухстадийному маршруту (Схема 3.1), то логично предположить, что при послойном расположении компонентов бóльшей каталитической активностью будет обладать система, в которой оксидный компонент располагается над цеолитом (Рисунок 3.17Б). Только при таком расположении слоев  $\text{NO}_2$  может беспрепятственно диффундировать через слой кварцевой ваты к поверхности цеолита и вступать в реакцию восстановления.

Температурные зависимости конверсий  $\text{NO}_x$  на послойных загрузках катализаторов сравнивались с данными, полученными на индивидуальных компонентах  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и HFeBeta (Рисунок 3.18). Система  $\rightarrow\text{HFeBeta}||\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (1-3) практически неактивна в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ: максимальная конверсия  $\text{NO}_x$  при таком расположении слоев компонентов не превышает 5 % (350 °C) и представляет собой алгебраическую сумму конверсий, полученных на HFeBeta и  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Кроме того, как и в случае с  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Рисунок 3.19А), при температурах выше 400 °C наблюдается отрицательная конверсия  $\text{NO}_x$ , обусловленная протеканием реакции окисления аммиака с образованием дополнительного количества  $\text{NO}$  (Рисунок 3.19Б). Хорошо видно, что  $\text{NO}_2$ , образующийся на оксидном компоненте, при таком расположении слоев в реакцию восстановления  $\text{NO}_x$  не вступает (Рисунки 3.19А и Б).



**Рисунок 3.18** – Температурные зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  (сплошная линия) и  $\text{NH}_3$  (пунктирная линия), полученные на компонентах  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , HFeBeta и их послойных загрузках.

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .  
 Объемная скорость: 1 075 000  $\text{ч}^{-1}$  для HFeBeta, 360 000  $\text{ч}^{-1}$  для  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и 270 000  $\text{ч}^{-1}$  для  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2||\text{HFeBeta}$  (3-1) и  $\rightarrow\text{HFeBeta}||\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (1-3)

Система  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\|\text{HFeBeta}$  (3-1) проявляет высокую активность в  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  в температурном интервале 200–500 °С (Рисунок 3.18). Конверсия  $\text{NO}_x$  увеличивается с ростом температуры, проходит через максимум (58 % при 400 °С) и резко снижается, приобретая отрицательные значения при температурах выше 490 °С. Существенно, что при таком варианте загрузки компонентов концентрация  $\text{NO}$  в ходе реакции значительно ниже, чем в случае индивидуального оксидного компонента (Рисунки 3.19А и В). Кроме того, в продуктах реакции (Рисунок 3.19В) практически полностью исчезает  $\text{NO}_2$  (только при 500 °С наблюдалось около 50 м.д.). Это свидетельствует о том, что диоксид азота вступает в реакцию «быстрого» СКВ на слое  $\text{HFeBeta}$ .

Экспериментальные данные по активности  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\|\text{HFeBeta}$  (3-1) хорошо согласуются с расчетными значениями, полученными путем удвоения конверсии  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>1)</sup> (Рисунок 3.20). Так, в интервале температур 200–350 °С скорость реакции восстановления  $\text{NO}_x$  на системе  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\|\text{HFeBeta}$  (3-1) полностью определяется скоростью образования  $\text{NO}_2$  на оксидном компоненте. Снижение конверсии оксидов азота, наблюдаемое при  $T_{\text{реакц}} > 400$  °С, связано с термодинамикой реакции окисления  $\text{NO}$  и взаимодействием аммиака с кислородом воздуха на входном слое  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  по реакции (3.3) (см. пункт 3.3.3, с. 86).

Как показано на Рисунке 3.20, несмотря на хорошие каталитические свойства система  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\|\text{HFeBeta}$  (3-1) значительно уступает по активности композитному катализатору  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1). Так, максимальная конверсия  $\text{NO}_x$ , полученная при послойной загрузке катализаторов, не превышает 60 %, в то время как на композитном катализаторе восстанавливается около 90–95 % оксидов азота. Основное отличие этих двух систем заключается в том, что компоненты  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (3/1) перемешаны и находятся в тесном контакте друг с другом, тогда как в системе  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\|\text{HFeBeta}$  (3-1) они пространственно разделены на слои. Таким образом, можно предположить, что для достижения максимальной эффективности протекания реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  необходим тесный контакт между оксидным и цеолитным компонентами композитного катализатора.

Таким образом, в ходе экспериментов по изучению каталитических свойств систем, состоящих из слоев  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{HFeBeta}$ , разделенных слоем кварцевой ваты, было установлено, что  $\text{NO}_2$ , действительно, является ключевым промежуточным соединением, а его образование на оксидном компоненте может выступать в качестве лимитирующей стадии процесса  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  на композитных катализаторах. Кроме того, было сделано предположение,

---

<sup>1)</sup> Такой способ расчета может быть использован, поскольку помимо  $\text{NO}_2$  в реакцию «быстрого» СКВ вступает эквимольное количество  $\text{NO}$  в соответствии с уравнением:  $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (3.5).

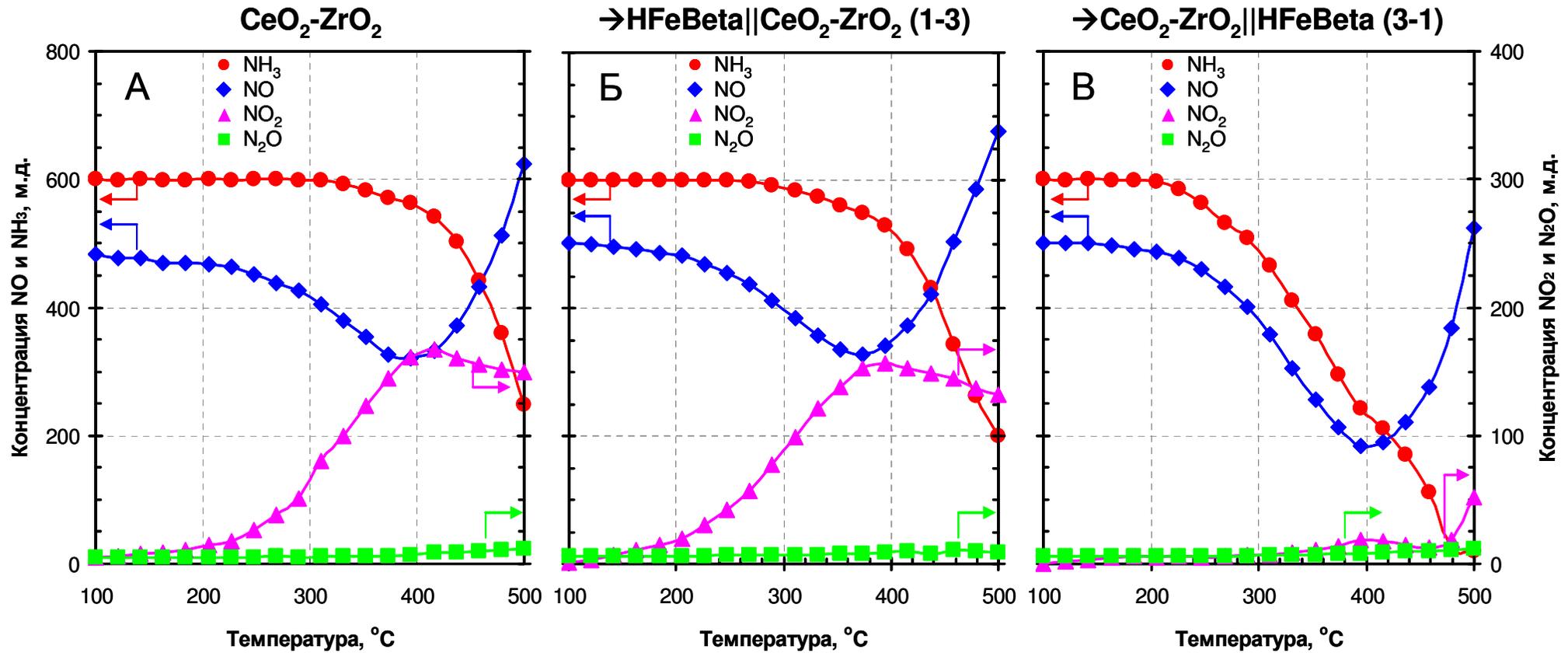
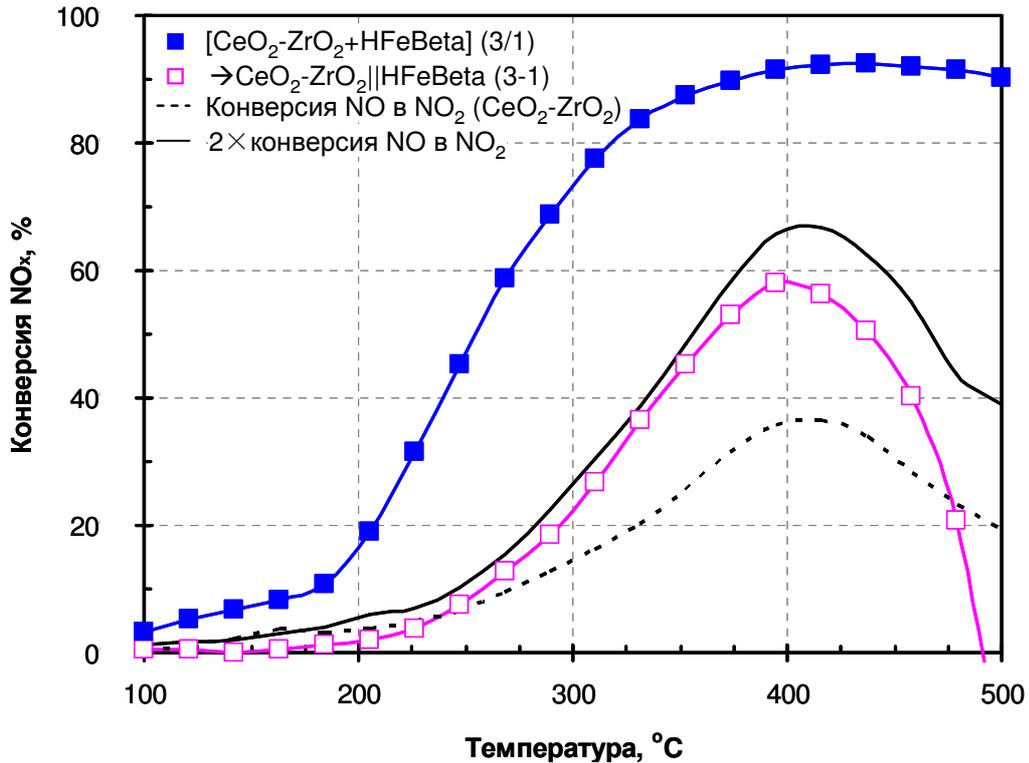


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на А) CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Б)  $\rightarrow\text{HFeBeta}||\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (1-3), В)  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2||\text{HFeBeta}$  (3-1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup> для  $\rightarrow\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2||\text{HFeBeta}$  (3-1) и  $\rightarrow\text{HFeBeta}||\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (1-3), 360 000 ч<sup>-1</sup> для CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

что для получения высокоактивной композитной системы необходим тесный контакт между ее компонентами.



**Рисунок 3.20** – Сопоставление экспериментально полученных значений конверсии NO<sub>x</sub> на послышной загрузке →CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>||HFeBeta (3-1) и механической смеси [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) с расчетными значениями (сплошная линия без символов), полученными путем удвоения конверсии NO в NO<sub>2</sub> на CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (пунктирная линия). Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>

### 3.4.2 Влияние степени контакта между оксидным и цеолитным компонентами на активность композитной системы в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ

С целью изучения влияния степени контакта между оксидным и цеолитным компонентами на активность композитной системы на их основе в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ была проведена серия экспериментов с использованием образцов катализаторов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta], приготовленных смешением исходных компонентов CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta в объемном соотношении 3/1 тремя способами, которые обеспечивают различную степень контакта между компонентами:

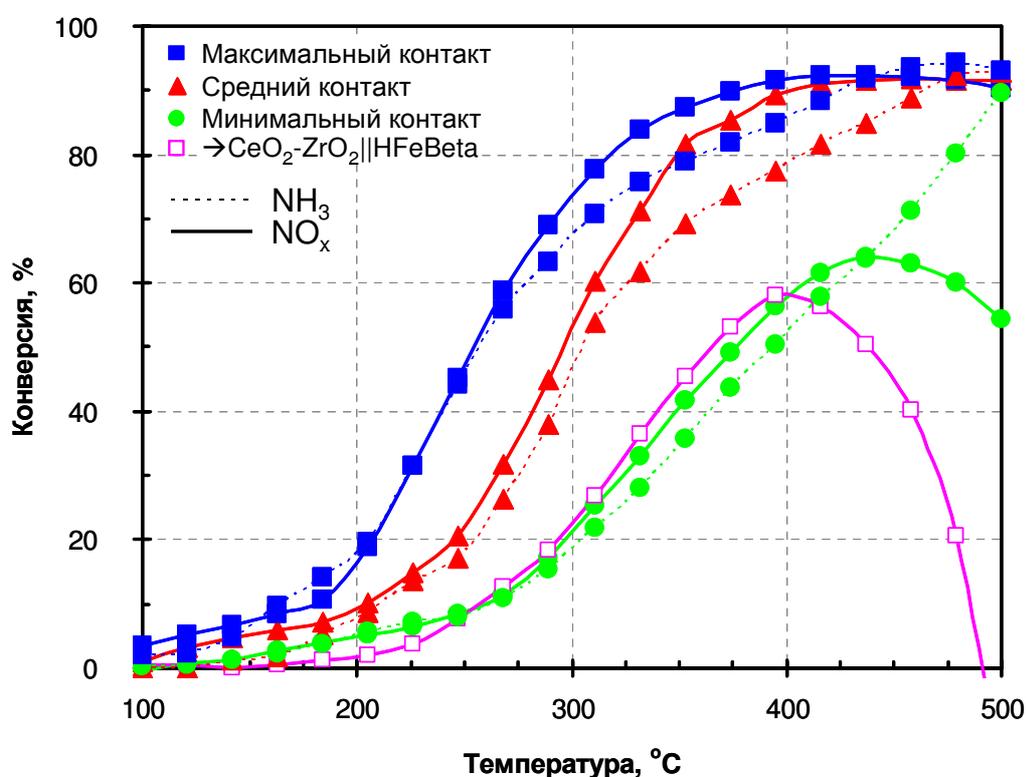
1. Смешением полученных прессованием гранулированных частиц исходных компонентов (фракция 0,2–0,4 мм) – [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (фракц.). При использовании этого способа между компонентами достигается *минимальная степень контакта*.

2. Смешением порошков компонентов при помощи шпателя (без растирания в ступке) с последующим спрессовыванием в таблетки и измельчением до фракции 0,2–0,4 мм –

[CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (пор.). В полученных таким образом образцах *средняя степень контакта* между компонентами.

3. Смешением порошков компонентов и их тщательным перетиранием в ступке с последующим спрессовыванием в таблетки и измельчением до фракции 0,2–0,4 мм – [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (станд.). При таком способе приготовления композитных систем удается достичь *максимальной степени контакта* между компонентами.

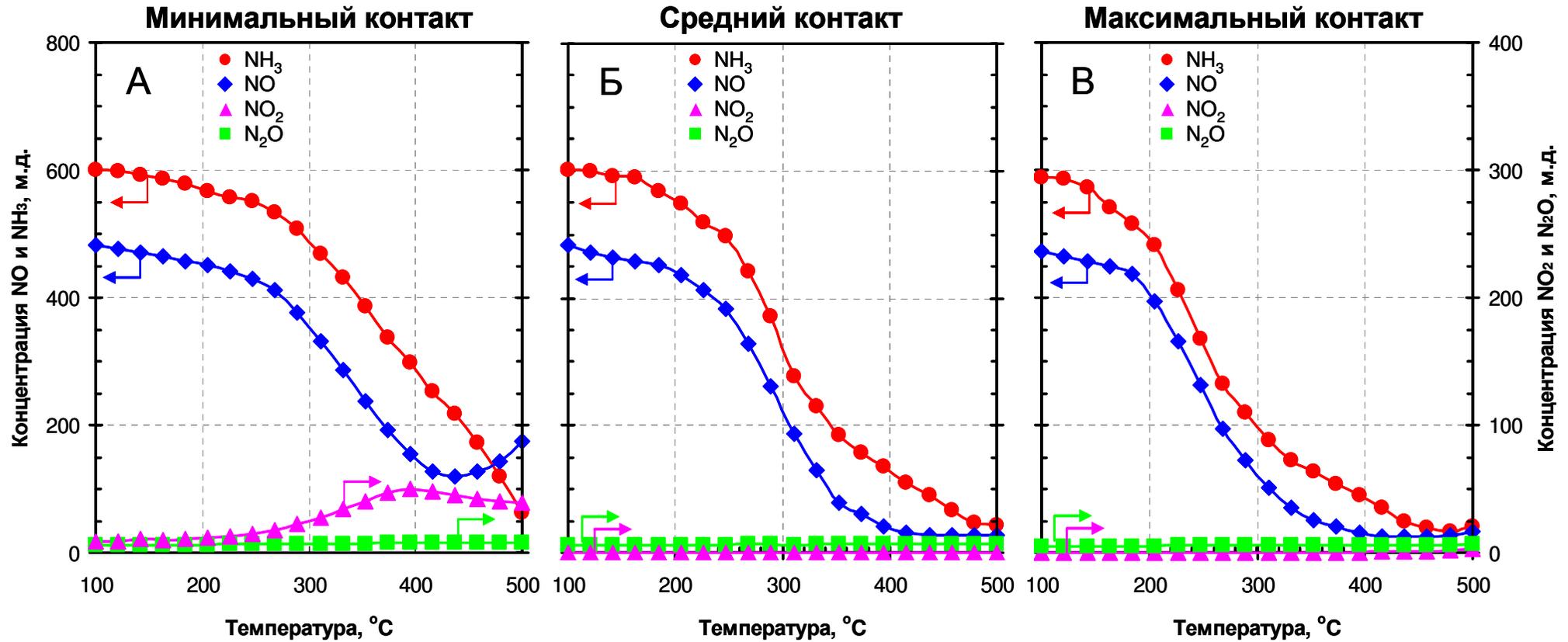
Каталитические свойства образцов композитных катализаторов с различной степенью контакта между компонентами CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta были исследованы в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ NO<sub>x</sub>. Результаты каталитических тестов приведены на Рисунке 3.21, а детальный анализ продуктов реакции представлен на Рисунке 3.22.



**Рисунок 3.21** – Влияние степени контакта между компонентами композитного катализатора [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) на его каталитические свойства в NH<sub>3</sub>-СКВ (конверсия NO<sub>x</sub> – сплошная линия, конверсия NH<sub>3</sub> – пунктирная линия).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.  
Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>

Очевидно, что степень контакта между компонентами существенным образом влияет на активность композитного катализатора в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ. Так, смесь гранул CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и HFeBeta (минимальный контакт) обладает более высокой активностью в интервале температур 400–500 °C по сравнению с послойной загрузкой →CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>||HFeBeta (3-1). Увеличение степени контакта между компонентами способствует более значительному повышению активности во всем интервале температур (средний контакт), а максимальной конверсии NO<sub>x</sub>



**Рисунок 3.22** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на композитных катализаторах с различной степенью контакта между компонентами: А) [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (фракц.), Б) [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (пор.), В) [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (станд.).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>

удается достичь путем тщательного механического перемешивания порошков  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{HFeBeta}$  в ступке (максимальный контакт). Следует отметить, что попытка дальнейшего увеличения степени контакта путем перемешивания оксидного и цеолитного компонентов в шаровой мельнице в течение 5, 10 и 15 минут не привела к заметному увеличению каталитической активности композитного катализатора (см. Приложение, Рисунок П.1).

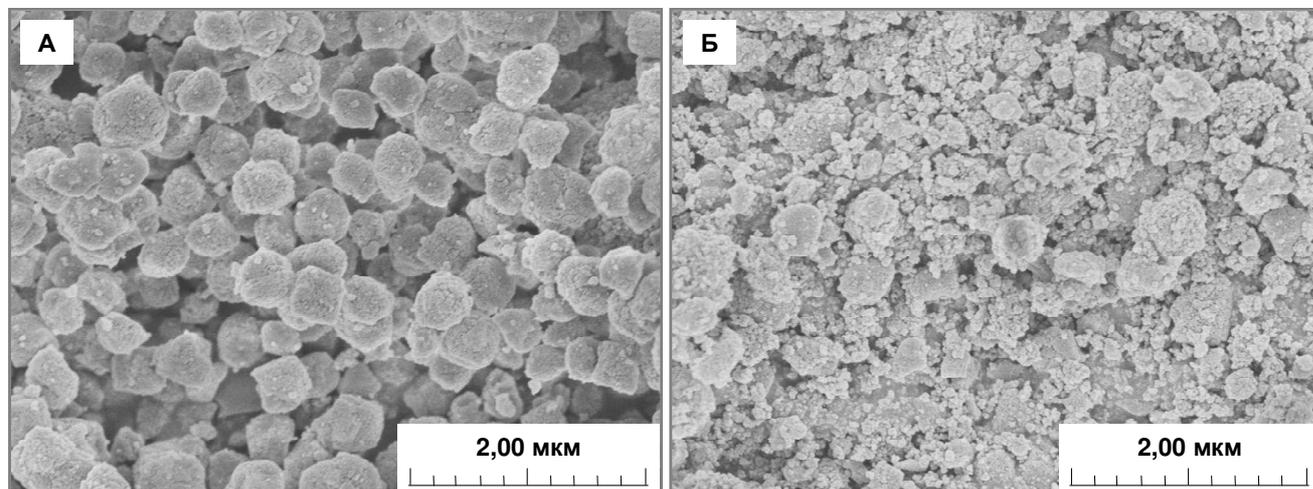
Детальный анализ продуктов реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  (Рисунок 3.22) показал, что на композитном катализаторе  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (фракц.) не весь  $\text{NO}_2$ , образующийся в ходе реакции окисления  $\text{NO}$  на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , восстанавливается аммиаком (Рисунок 3.22А): его остаточная концентрация при температурах выше  $350^\circ\text{C}$  составляет 40–50 м.д. На образцах с более плотным контактом между оксидным и цеолитным компонентами ( $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (пор.) и  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (станд.)) «проскок» диоксида азота не наблюдался (Рисунки 3.22Б и В, соответственно).

Кроме того, при неплотном контакте между компонентами возможно протекание побочных реакций с участием  $\text{NH}_3$ . Так, на образце  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (фракц.) концентрация аммиака при  $T_{\text{реакц}} > 440^\circ\text{C}$  снижается с заметно более высокой скоростью, чем концентрация  $\text{NO}_x$  (Рисунок 3.22А). Это связано с тем, что часть аммиака вступает в реакцию неселективного окисления с образованием дополнительного количества  $\text{NO}$  (Рисунок 3.22А). На образцах  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (пор.) и  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (станд.) с более плотным контактом между компонентами,  $\text{NO}$  и  $\text{NH}_3$  расходуются в соотношении 1/1 (Рисунок 3.22Б и В, соответственно), что соответствует стехиометрии реакции СКВ и указывает на снижение скорости побочных процессов.

Исследование микроструктуры  $\text{HFeBeta}$  (Рисунок 3.23А) и его механической смеси с  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Рисунок 3.23Б) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что при тщательном механическом перемешивании удается достичь максимальной степени контакта между компонентами благодаря тому, что каждый микрокристалл  $\text{HFeBeta}$  плотно окружен более мелкими частицами  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Дальнейшее увеличение интенсивности перемешивания не приводит к существенным изменениям микроструктуры каталитической системы.

Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет заключить, что причиной увеличения каталитической активности композитного катализатора  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) при наличии плотного контакта между его компонентами может быть возрастание скорости образования диоксида азота. Известно, что реакция окисления  $\text{NO}$  имеет отрицательный порядок по  $\text{NO}_2$  из-за его прочной адсорбции на поверхности катализатора и/или образования устойчивых поверхностных нитратов [316]. Своевременное удаление диоксида азота из зоны реакции будет способствовать интенсификации окисления  $\text{NO}$ .

Таким образом, в рамках предложенного нами двухстадийного маршрута протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ увеличение активности композитного катализатора при наличии тесного контакта между его компонентами может быть объяснено вовлечением  $\text{NO}_2$ , образующегося на  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , в реакцию «быстрого» СКВ на  $\text{HFeBeta}$ .



**Рисунок 3.23** – Микрофотографии А) компонента  $\text{HFeBeta}$  и Б) композитного катализатора  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  (станд.), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

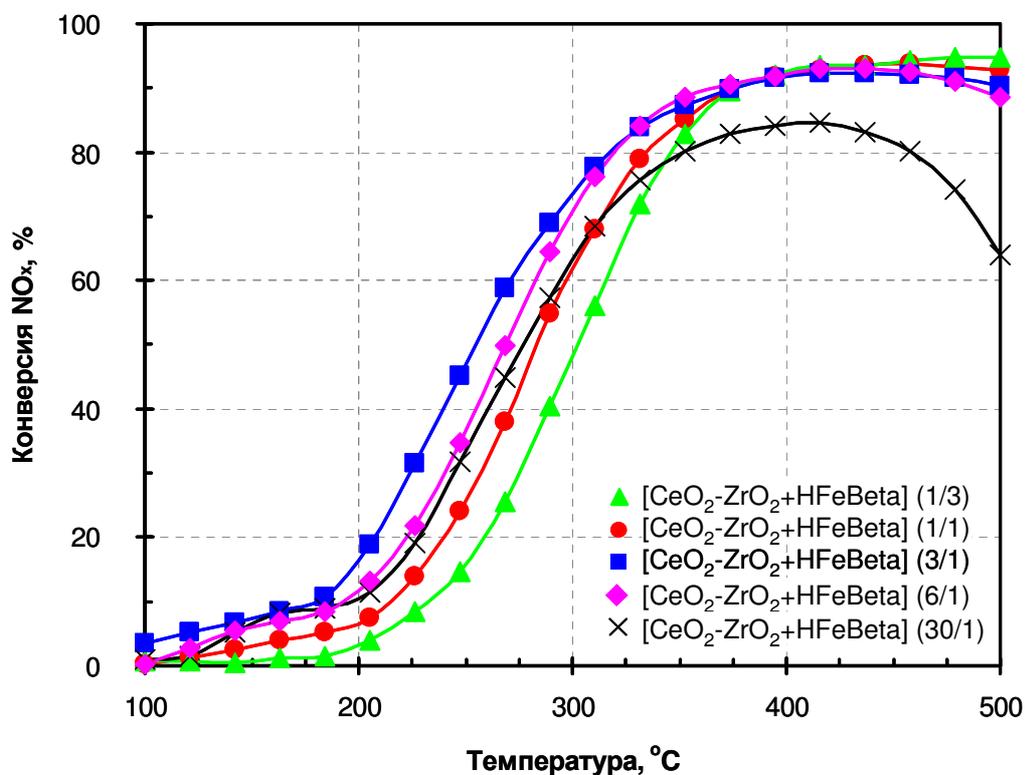
### 3.4.3 Влияние соотношения оксид/цеолит на активность композитной системы в $\text{NH}_3$ -СКВ

Для проверки предположения о том, что фактором, лимитирующим скорость реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитном катализаторе, является скорость образования  $\text{NO}_2$  на  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , были изучены каталитические свойства композитных катализаторов  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$ , в которых объемное соотношение компонентов  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HFeBeta}$  варьировалось от 1/3 до 30/1. Результаты каталитических тестов приведены на Рисунке 3.24.

Анализ полученных данных показал, что каталитические свойства композитных систем определяются содержанием оксидного компонента. Так, активность  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  при температурах до 300–350 °С заметно возрастает с увеличением содержания  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Рисунок 3.24, сопоставление образцов с соотношением  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HFeBeta}$ : 1/3, 1/1 и 3/1).

С другой стороны, изменение содержания цеолита практически не сказывается на производительности системы, более того, даже малого количества  $\text{HFeBeta}$  ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HFeBeta} = 30/1$ ) достаточно для обеспечения высокой эффективности удаления  $\text{NO}_x$ . Это позволяет утверждать, что основная роль цеолита заключается в обеспечении высокой активности в реакции «быстрого» СКВ, в то время как адсорбционная емкость по аммиаку не

так важна, поскольку в случае 1 мг HFeBeta этот показатель незначителен ( $1,016 \text{ мкмоль}^1$ ). Полученные результаты служат убедительным аргументом в пользу предлагаемого нами двухстадийного маршрута протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах.



**Рисунок 3.24** – Влияние соотношения между  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и HFeBeta компонентами композитного катализатора на его каталитические свойства в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ. Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость:  $270\,000 \text{ ч}^{-1}$

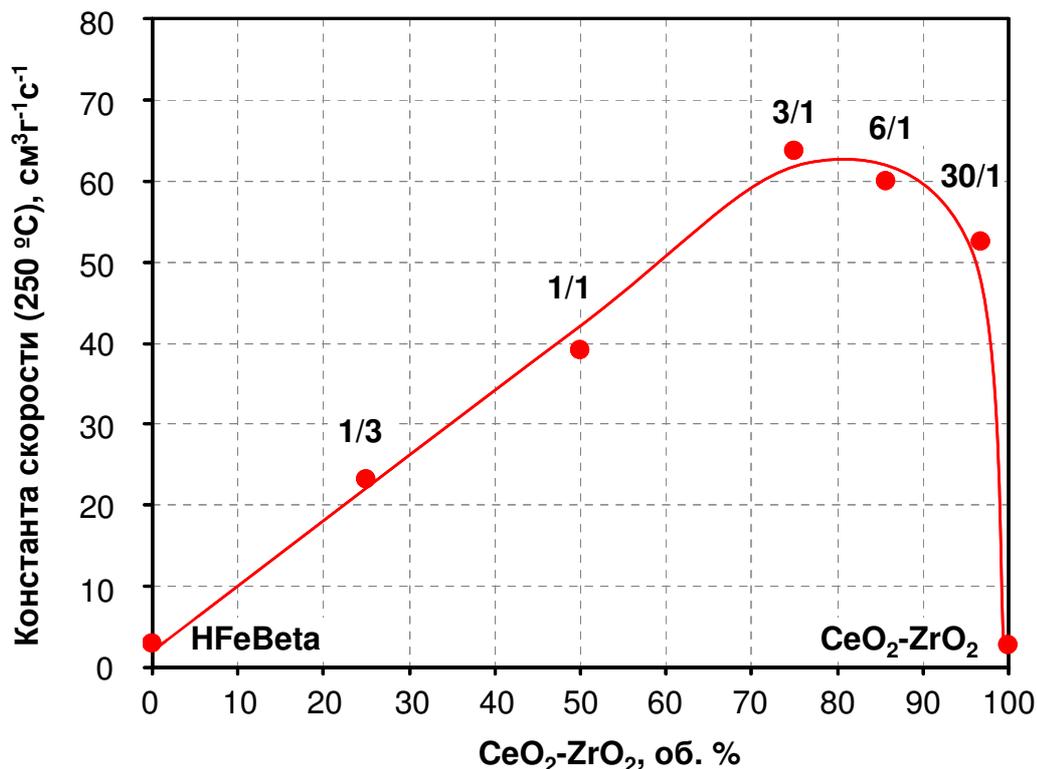
Сопоставление констант скоростей (Рисунок 3.25) реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ, рассчитанных при  $250 \text{ °C}$ , показало, что наибольшей активностью обладает образец  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}] (3/1)$ . Дальнейшее увеличение содержания оксидного компонента не оказывает существенного влияния на скорость протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах.

Таким образом, наличие связи между активностью композитного катализатора и содержанием в нем оксидного компонента еще раз подтверждает предположение о том, что лимитирующей стадией реакции восстановления  $\text{NO}_x$  на композитных системах  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{HFeBeta}]$  является реакция окисления  $\text{NO}$  на  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  компоненте. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, описанными в пунктах 3.3.4 (с. 91) и 3.4.1 (с. 93).

Анализ зависимости константы скорости от соотношения  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HFeBeta}$  в составе композитного катализатора также указывает на то, что даже небольшого количества цеолитного компонента достаточно для обеспечения высокой эффективности восстановления оксидов азота,

<sup>1)</sup> Результаты  $\text{NH}_3$ -ТПД для образца HFeBeta приведены в Приложении (Рисунок П.2).

что хорошо согласуется с данными о чрезвычайно высокой активности HFeBeta, продемонстрированной в пункте 3.2.3 (см. с. 81).



**Рисунок 3.25** – Влияние содержания компонента CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (соотношения CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HFeBeta) на активность композитного катализатора [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] в NH<sub>3</sub>-СКВ. Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>

Кроме того было установлено, что оптимальными каталитическими свойствами обладает композитная система [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1).

#### 3.4.4 Взаимосвязь между окислительной активностью оксидного компонента и эффективностью композитной системы на его основе в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ

Поскольку анализ данных, полученных при изучении закономерностей протекания реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на модельном композитном катализаторе [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1), показал, что скорость всего процесса определяется скоростью образования NO<sub>2</sub> на CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, логично предположить, что увеличение активности оксидного компонента в реакции окисления NO будет способствовать повышению эффективности композитной системы в реакции восстановления NO<sub>x</sub>.

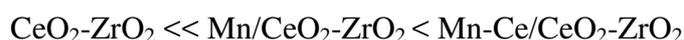
Для проверки выдвинутого предположения методом пропитки по влагоемкости были приготовлены образцы Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (8 мас. % Mn) и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (8 мас. % Mn и 8 мас. % Ce). Активные металлы и их процентное содержание выбирались на основании литературных данных. Известно, что марганец обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления NO (см. подпункт 1.3.4.2, с. 40), а его промотирование церием позволяет

достичь еще более высокой конверсии NO в NO<sub>2</sub> [217, 317]. Кроме того, введение Ce также способствует повышению гидротермальной стабильности нанесенных металлов (например, Cu и Mn) [83, 318, 319] и их устойчивости к отравлению SO<sub>2</sub> [320]. Оптимальным для проведения процесса NH<sub>3</sub>-СКВ содержанием Mn [243] и Ce [205] является 5–10 мас. %.

Индивидуальная каталитическая активность полученных образцов была исследована в реакциях окисления NO в NO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>-СКВ.

#### ***Активность Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакции окисления NO в NO<sub>2</sub>***

Сопоставление CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и его модификаций Mn и Mn-Ce по активности в реакции окисления NO приведено на Рисунке 3.26А. Анализ полученных данных показал, что модификация CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> марганцем приводит к существенному увеличению конверсии NO в NO<sub>2</sub>. Дополнительное введение церия, в свою очередь, способствует повышению максимальной конверсии NO. Полученные данные позволяют расположить исследуемые катализаторы в следующий ряд по мере возрастания активности в реакции окисления NO:



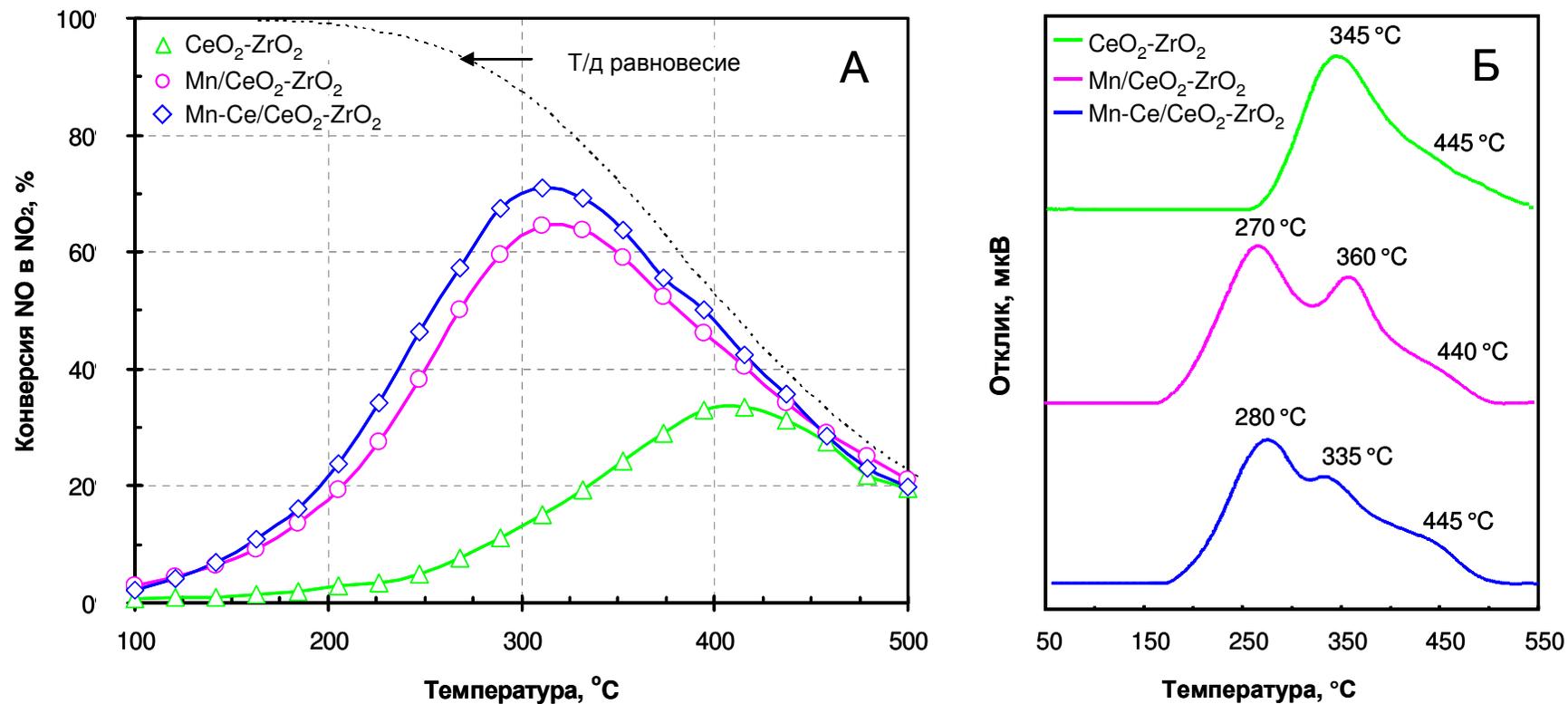
Влияние добавок марганца и церия на окислительно-восстановительные свойства оксидного компонента на основе CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> были изучены методом температурно-программированного восстановления водородом. На кривой ТПВ образца CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Рисунок 3.26Б) можно выделить пик поглощения водорода с максимумом при 345 °С, отвечающий за восстановление поверхностных Ce<sup>4+</sup> до Ce<sup>3+</sup> [321, 322], и небольшое плечо при 445 °С, наличие которого, как правило, приписывается восстановлению адсорбированного кислорода [322].

В профилях H<sub>2</sub>-ТПВ образцов Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Рисунок 3.26Б) наблюдается два пика с максимумами в районе 270–280 °С и 335–360 °С. Согласно литературным данным эти пики характеризуют последовательное восстановление MnO<sub>2</sub>→Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→MnO [223, 323–326]. Важно отметить, что в образце Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> восстановление Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до MnO протекает при более низкой температуре (360 °С для Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 335 °С для Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), что может быть обусловлено образованием смешанного оксида MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>y</sub> [220, 223, 250].

Сопоставление результатов каталитических тестов и H<sub>2</sub>-ТПВ, позволяет сделать вывод, что более высокая каталитическая активность образца Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в реакции окисления NO может быть связана с формированием Mn-Ce активных центров.

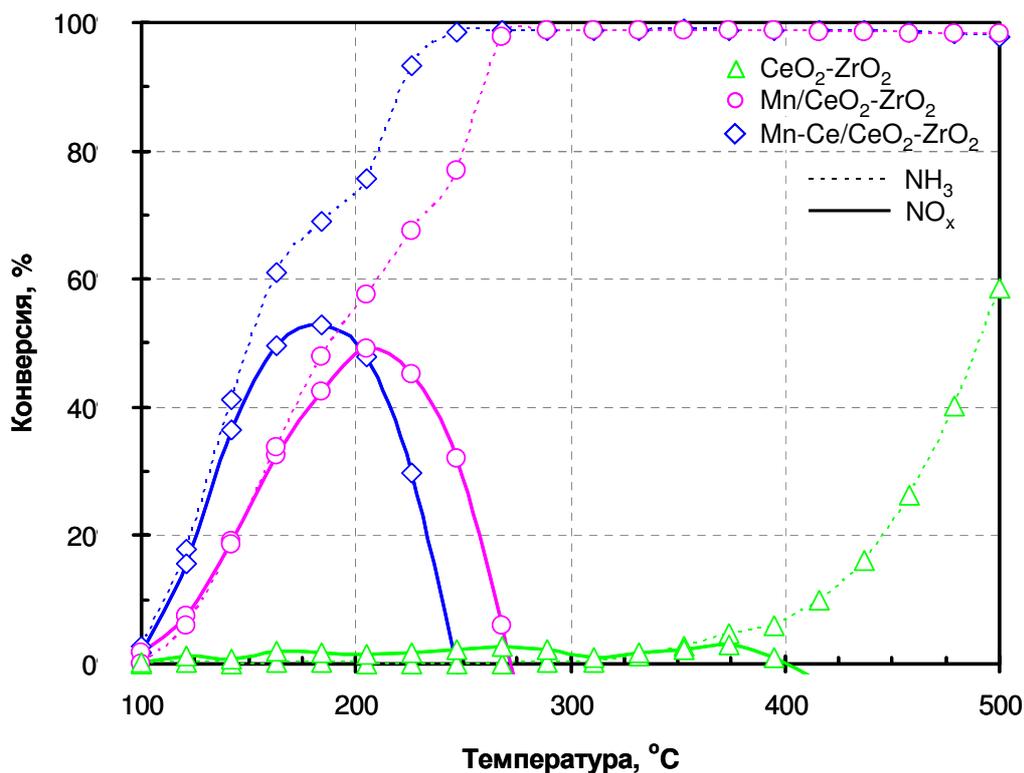
#### ***Активность Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в NH<sub>3</sub>-СКВ***

Образцы CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> сопоставлены по активности в реакции СКВ на Рисунке 3.27. Хорошо видно, что в отличие от CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, его модификации Mn и Mn-Ce обладают заметной активностью в интервале 100–270 °С: максимальная конверсия



**Рисунок 3.26** – А) Температурные зависимости конверсии NO в NO<sub>2</sub>, полученные на оксидных компонентах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Состав реакционной смеси: 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость: 360 000 ч<sup>-1</sup>.  
Б) Профили H<sub>2</sub>-ТПВ оксидных компонентов CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

NO<sub>x</sub> на них достигает 49 и 53 %, соответственно. Проведение процесса при более высоких температурах приводит к резкому снижению конверсии NO<sub>x</sub> на обоих образцах.



**Рисунок 3.27** – Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub>, полученные на оксидных компонентах CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ (конверсия NO<sub>x</sub> – сплошная линия, конверсия NH<sub>3</sub> – пунктирная линия). Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>. Объемная скорость: 360 000 ч<sup>-1</sup>.

Анализ продуктов реакции показал (Рисунок 3.28), что снижение эффективности восстановления оксидов азота по мере повышения температуры связано с тем, что NH<sub>3</sub> вступает в ряд побочных реакций (Рисунки 3.28Б и В). Так, аммиак окисляется до N<sub>2</sub>O в соответствии с реакциями (3.16) и (3.17) [230]. При этом реакция (3.17) начинает вносить существенный вклад при 250 °C (Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) и 200 °C (Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), на что указывает наличие перегиба на температурной зависимости концентрации аммиака (Рисунки 3.28Б и В).



При температурах выше 250–270 °C аммиак также вступает в реакцию окисления с образованием NO (3.3), который, в свою очередь, взаимодействует с O<sub>2</sub> в соответствии с реакцией (3.4). Следует отметить, что при протекании реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> образуется больше диоксида азота (Рисунок 3.28В), чем в случае CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Рисунок 3.28А) и Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Рисунок 3.28Б), что свидетельствует о более высокой активности модифицированного Mn-Ce образца в реакции окисления NO в NO<sub>2</sub>,

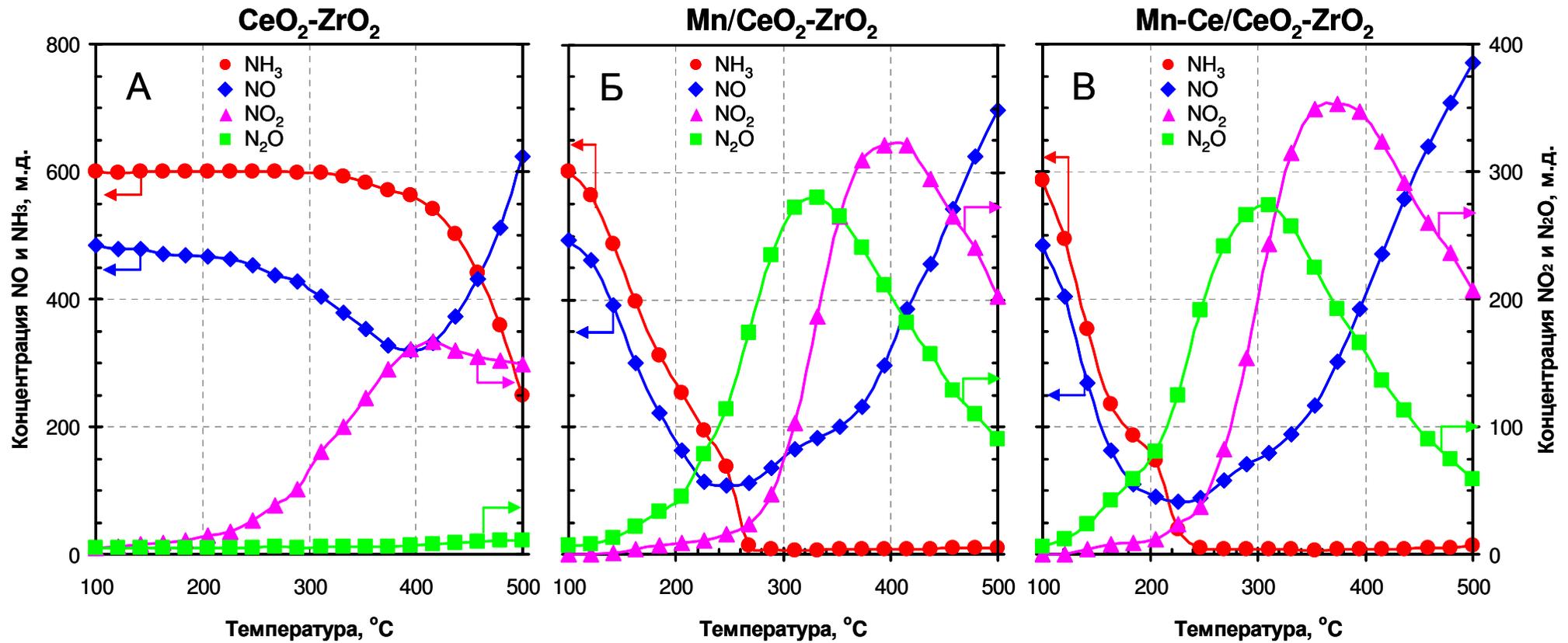


Рисунок 3.28 – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на А)  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , Б)  $\text{Mn}/\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , В)  $\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ .

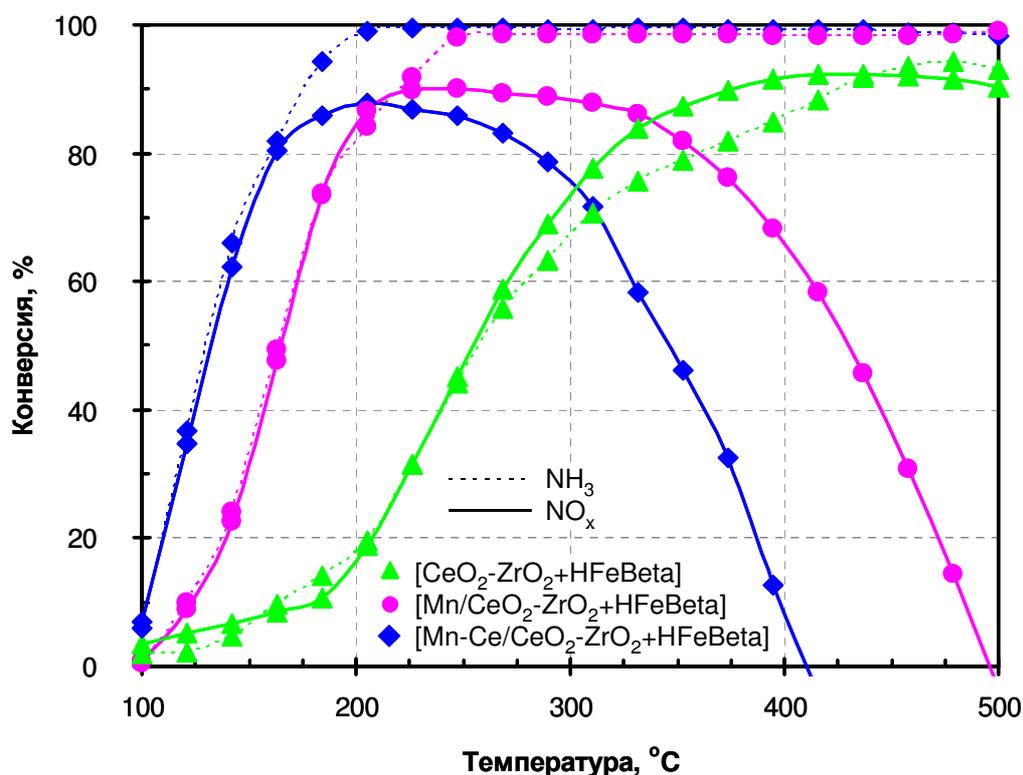
Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость:  $360\,000\ \text{ч}^{-1}$

что хорошо согласуется с результатами, описанными выше.

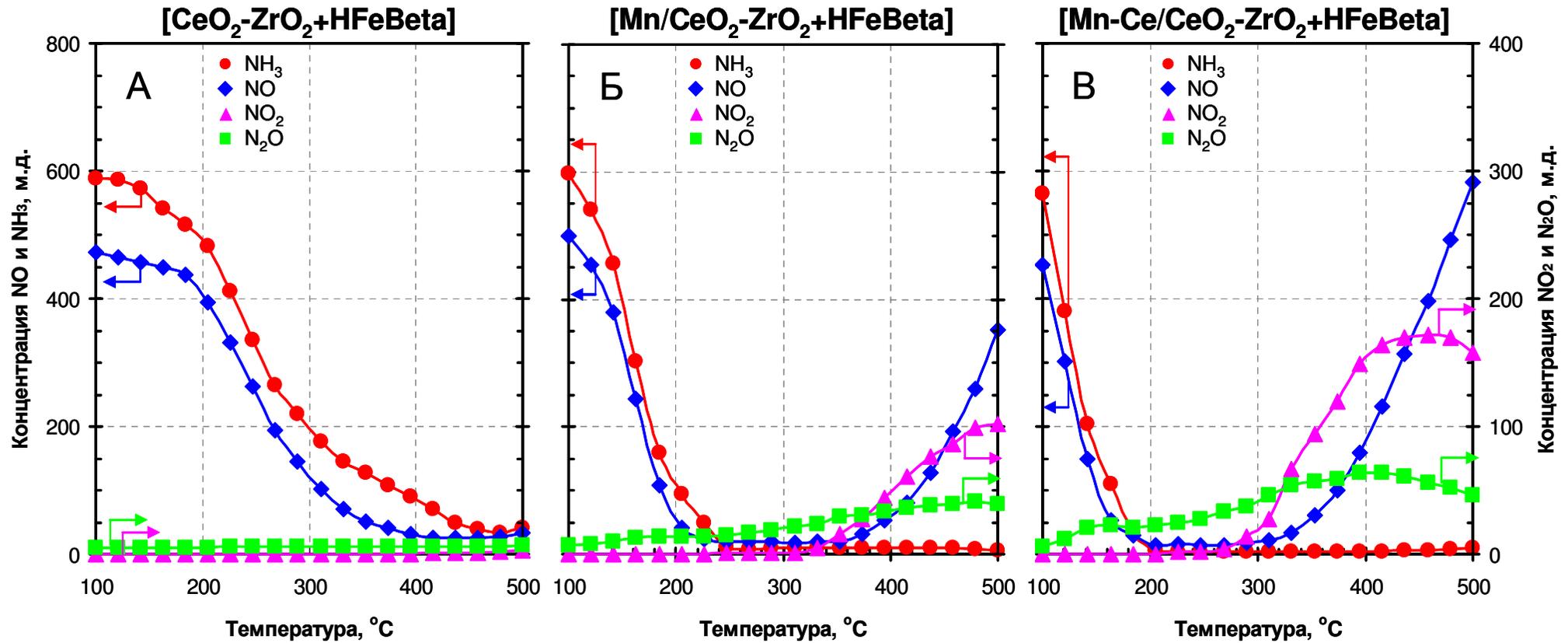
Таким образом, сопоставление каталитических данных, полученных на  $\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Mn-Ce/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , позволяет сделать вывод, что введение церия, с одной стороны, способствует повышению активности катализаторов в реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  и смещению их рабочего интервала в область более низких температур. Так, максимального значения конверсия  $\text{NO}_x$  на  $\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  достигает при  $205^\circ\text{C}$ , в то время как на  $\text{Mn-Ce/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  – при  $180^\circ\text{C}$  (Рисунок 3.27). Однако, с другой стороны, добавка церия также способствует увеличению активности катализатора в побочной реакции окисления аммиака, что приводит к снижению конверсии  $\text{NO}_x$  при более низких температурах.

**Активность  $[\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) и  $[\text{Mn-Ce/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) в  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$**

Результаты каталитических тестов катализаторов  $[\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) и  $[\text{Mn-Ce/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) представлены на Рисунке 3.29, а детальный анализ продуктов реакции – на Рисунке 3.30. В отличие от оксидных компонентов (Рисунок 3.27), композитные системы обладают высокой каталитической активностью в реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  в более широком интервале температур.



**Рисунок 3.29** – Сравнение композитных катализаторов  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1),  $[\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) и  $[\text{Mn-Ce/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1) по активности в реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$  (конверсия  $\text{NO}_x$  – сплошная линия, конверсия  $\text{NH}_3$  – пунктирная линия). Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость:  $270\,000\text{ ч}^{-1}$



**Рисунок 3.30** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на композитных катализаторах: А) [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1), Б) [Mn/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1), В) [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>

Кроме того, они обеспечивают бóльшую селективность по  $N_2$  по сравнению с индивидуальными компонентами (Рисунки 3.30Б и В). Это связано с тем, что  $NH_3$  преимущественно вступает в реакцию «быстрого» СКВ, а не окисляется с образованием  $N_2O$  и дополнительного количества  $NO$ . Концентрация  $N_2O$  также может снижаться за счет протекания на цеолитном компоненте реакций его разложения (3.18) и восстановления аммиаком (3.19) [269].



Сравнение композитных систем на основе  $CeO_2-ZrO_2$ ,  $Mn/CeO_2-ZrO_2$  и  $Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2$  по активности в  $NH_3$ -СКВ показало, что введение  $Mn$  и  $Mn-Ce$  способствует смещению рабочих интервалов катализаторов в область более низких температур (Рисунок 3.29). Наилучшими каталитическими свойствами при температурах до  $200^\circ C$  обладает композитная система  $[Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+HFeBeta]$  (3/1). Однако стоит отметить, что ее эффективность в реакции восстановления  $NO_x$  в высокотемпературной области снижается быстрее, чем в случае катализатора  $[Mn/CeO_2-ZrO_2+HFeBeta]$  (3/1). Это, как уже говорилось выше, обусловлено чрезмерно высокой активностью компонента  $Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2$  в реакциях неселективного окисления аммиака.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, опубликованными в работе [290] и подтверждают, что стадией, определяющей скорость протекания реакции  $NH_3$ -СКВ на композитных катализаторах, является реакция окисления  $NO$  в  $NO_2$  на оксидном компоненте. Показано, что увеличение активности оксидного компонента в образовании  $NO_2$  является эффективным способом регулирования каталитических свойств композитного катализатора в области низких температур.

### **§ 3.5 Роль цеолитного компонента в реакции $NH_3$ -СКВ на композитном катализаторе**

На данном этапе исследования было необходимо сравнить вклады «быстрого» и «стандартного» маршрутов протекания реакции  $NH_3$ -СКВ в общий ход процесса восстановления оксидов азота аммиаком на композитных катализаторах. Для решения поставленной задачи были приготовлены композитные системы  $[Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+цеолитный\ компонент]$  (3/1). В качестве цеолитных компонентов использовались образцы Beta, различающиеся по активности в реакциях «быстрого» и «стандартного» СКВ (см. § 3.2, с. 71), а также инертный в условиях обоих маршрутов аморфный алюмосиликат. Активность полученных композитных катализаторов в реакции восстановления  $NO_x$  сопоставлялась с индивидуальной активностью оксидного компонента  $Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2$ , каталитические

свойства которого подробно описаны в пункте 3.4.4 (с. 103).

**Таблица 3.3** – Цеолитные компоненты в составе композитных катализаторов [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+цеолитный компонент] (3/1)

Цеолитный компонент	Активность в реакции	
	«стандартного» СКВ	«быстрого» СКВ
FeBeta	+	+
HFeBeta	+	+
H(Fe)Beta	–	+
SiAl	–	–

Примечания

– образец не обладает активностью (или активность крайне низкая);

+ образец обладает заметной активностью

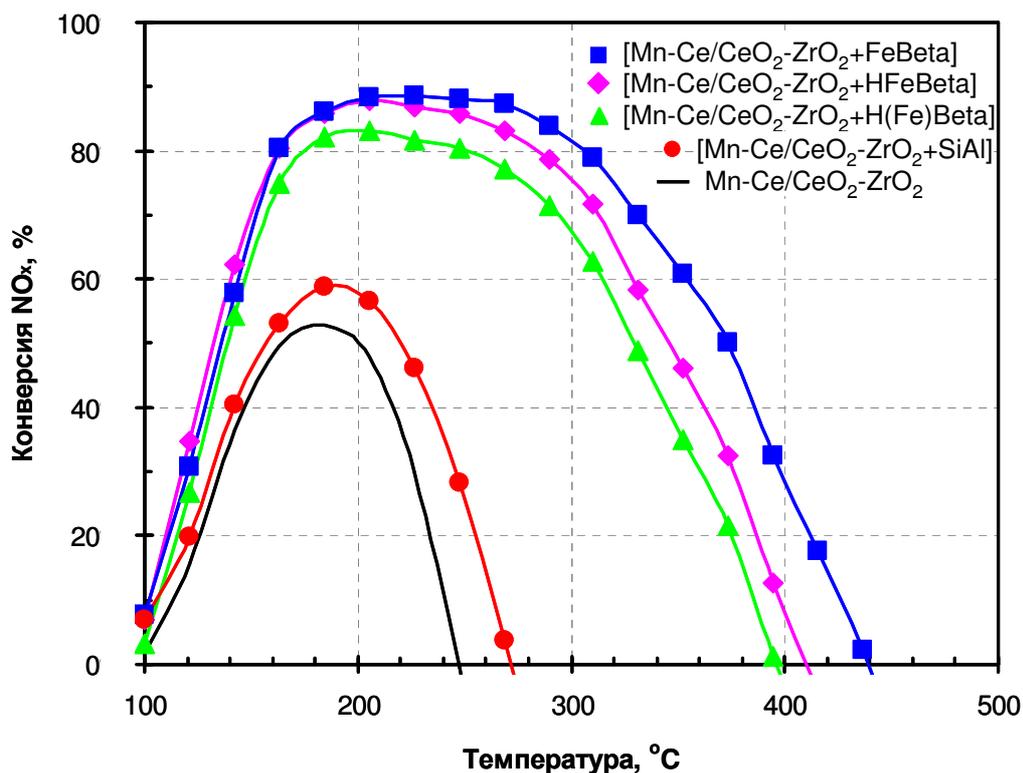
Результаты измерения каталитической активности композитной системы [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+SiAl] (3/1), приготовленной путем смешения оксидного компонента с неактивным в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ аморфным SiAl<sup>1)</sup>, приведены на Рисунке 3.31. Образец [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+SiAl] (3/1) обладает схожими с Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> каталитическими свойствами: конверсия оксидов азота достигает максимального значения ( $\approx 60\%$ ) при 180 °С, после чего резко снижается, приобретая отрицательные значения при температурах выше 265 °С.

Стоит отметить, что в интервале 160–265 °С композитный катализатор обладает более высокой активностью по сравнению с оксидным компонентом (Рисунок 3.31). Кроме того, анализ продуктов показал, что при проведении реакции восстановления оксидов азота на композитном катализаторе образуется меньше N<sub>2</sub>O (на  $\approx 50$ –60 м.д.), NO<sub>2</sub> (на  $\approx 40$ –50 м.д.) и дополнительного NO (на  $\approx 40$ –50 м.д.) (Рисунки 3.32Б и В).

Поскольку SiAl неактивен в реакции «стандартного» СКВ (Рисунок 3.32А), то улучшение каталитических свойств [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+SiAl] (3/1) может быть связано только с тем, что небольшая часть аммиака вместо реакции окисления до N<sub>2</sub>O (3.17) вступает в реакцию селективного восстановления эквимольной смеси NO+NO<sub>2</sub>. Реализация данного маршрута восстановления NO<sub>x</sub> становится возможной благодаря остаточной активности алюмосиликата в реакции «быстрого» СКВ (см. Приложение, Рисунок П.3).

Полученные данные позволяют заключить, что эффект синергизма между компонентами Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и SiAl существует, однако крайне слабо выражен. Это связано с тем, что алюмосиликат не обладает существенной активностью в реакции «быстрого» СКВ.

<sup>1)</sup> Температурные зависимости конверсии NO<sub>x</sub>, полученные в ходе реакций «стандартного» и «быстрого» СКВ на образце SiAl, приведены в Приложении (Рисунок П.3).

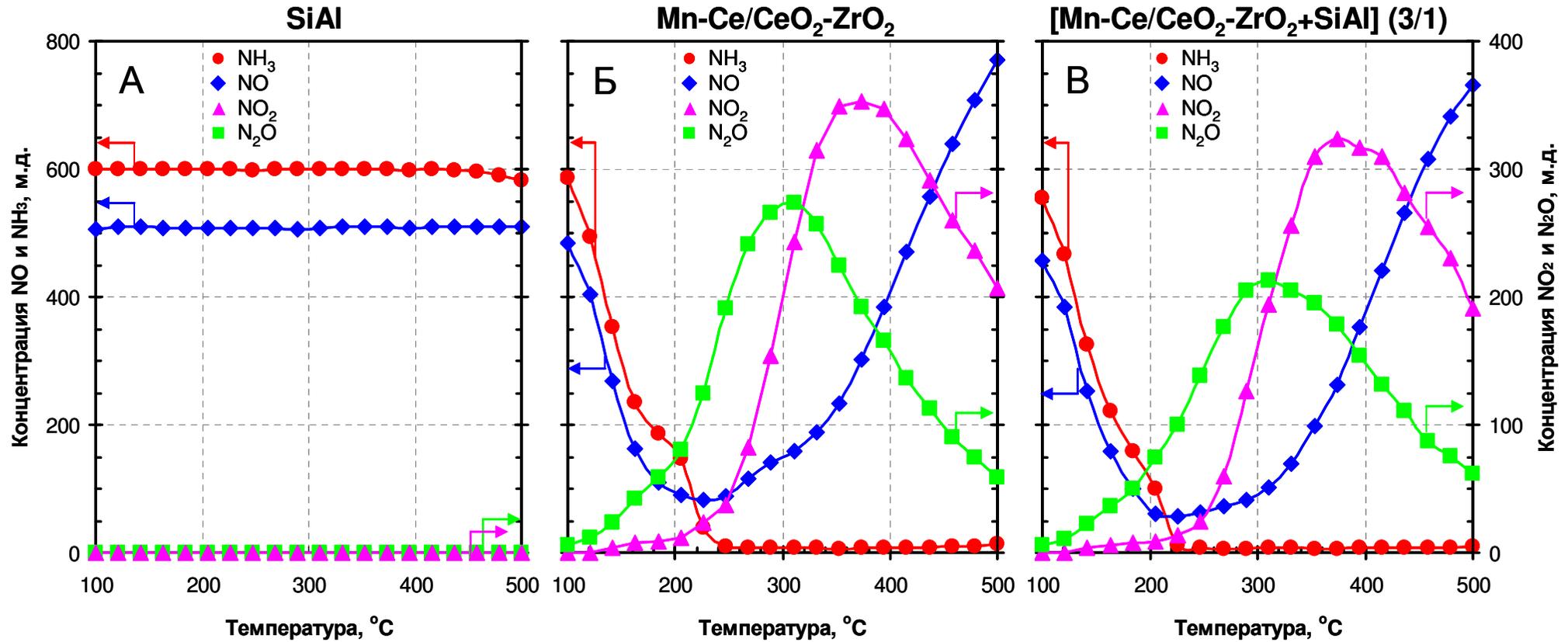


**Рисунок 3.31** – Сравнение композитных катализаторов [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+цеолитный компонент] (3/1) по активности в реакции NH<sub>3</sub>-СКВ.

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.  
 Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup> для [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+цеолитный компонент] (3/1) и 360 000 ч<sup>-1</sup> для Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Смешение Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> компонента с цеолитами H(Fe)Beta, HFeBeta и FeBeta, в отличие от SiAl обладающими активностью в реакции «быстрого» СКВ, привело к существенному изменению общей картины процесса восстановления NO<sub>x</sub> (Рисунок 3.31). Во-первых, в значительной степени увеличилась конверсия NO<sub>x</sub>. Так, максимальная степень превращения оксидов азота на композитных катализаторах достигает ≈ 83–88 %, в то время как на Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> – всего 53 %. Во-вторых, системы на основе цеолитов Beta позволяют эффективно удалять более половины NO<sub>x</sub> при 140–340 °C, в то время как на Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> такого результата можно достичь в узком интервале температур 160–200 °C. В-третьих, заметно снизился выход N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> и дополнительного количества NO (сравнение Рисунков 3.32Б и 3.33).

Особый интерес представляет сравнение каталитических свойств композитных систем [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1), [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) и [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+H(Fe)Beta] (3/1) между собой (Рисунок 3.31), поскольку цеолиты Beta, входящие в их состав различаются по активности в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ (см. § 3.2, с. 71). Хорошо видно, что наилучшими каталитическими характеристиками обладают образцы на основе цеолитов FeBeta и HFeBeta, при этом [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) лишь немного уступает [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) по активности при температурах реакции



**Рисунок 3.32** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на А) SiAl, Б) Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, В) [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+SiAl] (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 1 075 000 ч<sup>-1</sup> для SiAl, 360 000 ч<sup>-1</sup> для Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> и 270 000 ч<sup>-1</sup> для [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+SiAl] (3/1).

выше 200 °С. [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+H(Fe)Beta] (3/1) обладает меньшей активностью по сравнению с двумя другими образцами: конверсия NO<sub>x</sub> на нем ниже на ≈ 5–10 %.

Сопоставление полученных данных с результатами, описанными в пункте 3.2.2 (с. 76), позволяет заключить, что каталитические свойства исследуемых композитных систем хорошо коррелируют с активностью в реакции «быстрого» СКВ входящих в их состав цеолитов Beta:

$$H(Fe)Beta < HFeBeta \approx FeBeta$$

$$[Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+H(Fe)Beta] (3/1) < [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+HFeBeta] (3/1) \approx \\ \approx [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+FeBeta] (3/1)$$

При температурах выше 200 °С свой вклад в протекание реакции восстановления оксидов азота на композитных катализаторах вносит реакция «стандартного» СКВ, в связи с чем конверсия NO<sub>x</sub> на образцах, в состав которых входит активный в этой реакции цеолит (см. пункт 3.2.1, с. 73), в высокотемпературной области несколько выше:

$$H(Fe)Beta \ll HFeBeta \ll FeBeta$$

$$[Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+H(Fe)Beta] (3/1) < [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+HFeBeta] (3/1) < \\ < [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+FeBeta] (3/1)$$

Однако вклад «стандартного» маршрута по сравнению с «быстрым» маршрутом не столь значителен. Аналогичный результат был получен при сравнении катализаторов [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1) и [CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) (см. пункт 3.3.2, с. 86).

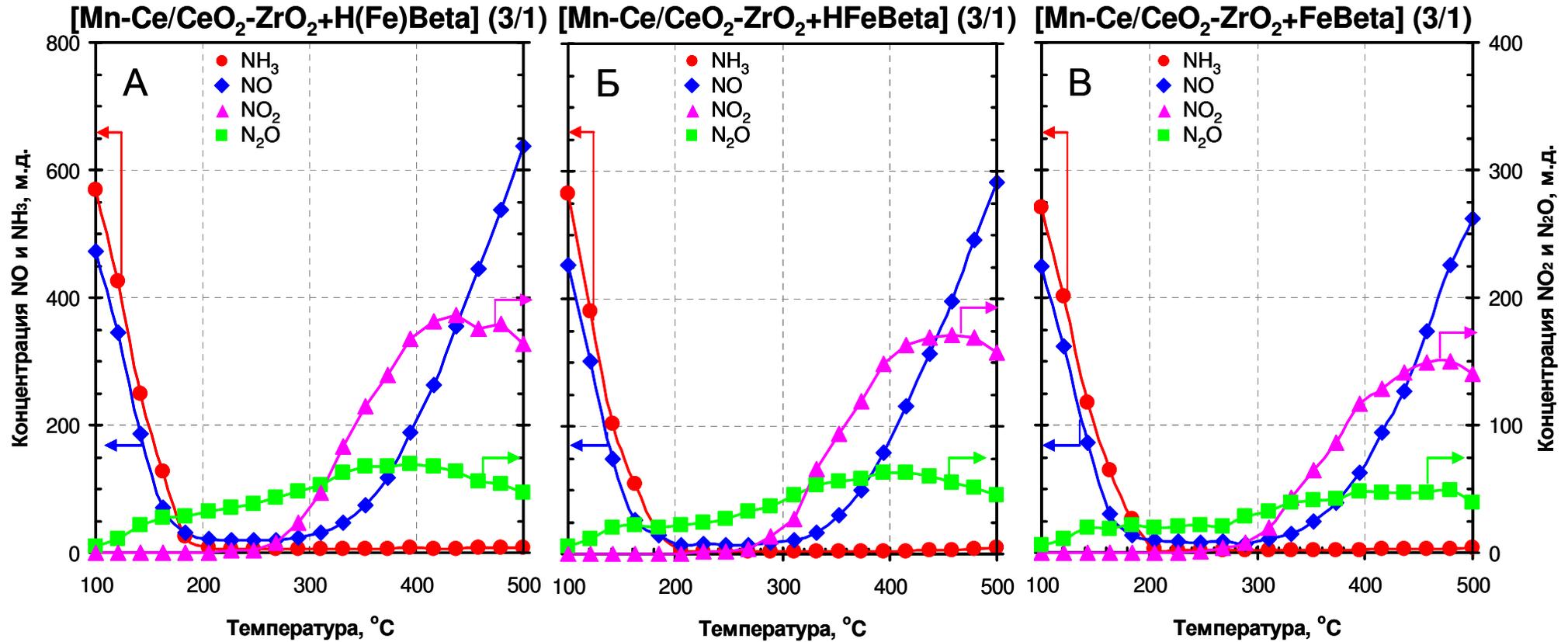
Таким образом, используя для приготовления композитных катализаторов цеолиты, различающиеся по активности в реакциях «стандартного» и «быстрого» СКВ, удалось показать, что величина эффекта синергизма, возникающего между компонентами систем [оксидный компонент+цеолитный компонент] (3/1), напрямую зависит от активности цеолита в реакции «быстрого» СКВ:

$$SiAl \ll H(Fe)Beta < HFeBeta \approx FeBeta$$

$$[Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+SiAl] (3/1) \ll [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+H(Fe)Beta] (3/1) < \\ < [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+HFeBeta] (3/1) \approx [Mn-Ce/CeO_2-ZrO_2+FeBeta] (3/1)$$

При этом вклад «стандартного» маршрута в общий ход процесса восстановления оксидов азота на композитных катализаторах незначителен.

Высокая активность композитной системы [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) в интервале температур 150–400°С, характерном для выхлопных газов дизельных двигателей, позволяет рассматривать ее в качестве перспективного катализатора нейтрализации NO<sub>x</sub> на борту автомобиля.



**Рисунок 3.33** – Температурные зависимости концентрации реагентов и продуктов, полученные в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ на А) [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+H(Fe)Beta] (3/1), Б) [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+HFeBeta] (3/1), В) [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1).

Состав реакционной смеси: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub>.

Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>.

### **§ 3.6 Одновременное удаление $NO_x$ , углеводородов, CO, сажи и остаточного аммиака на композитных катализаторах**

В литературе встречаются примеры использования композитных катализаторов [оксидный компонент+цеолитный компонент] для проведения реакций окисления сажи [290], CO [327], остаточных углеводородов [327–329] и аммиака [330, 331], однако возможность одновременного удаления вредных компонентов отработавших газов автомобильных двигателей до сих пор не изучалась. В связи с этим, в ходе данного этапа работы каталитические свойства композитных систем были исследованы на примере образца [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) по двум основным направлениям:

- 1) одновременное удаление  $NO_x$ , CO, углеводородов, сажи и  $NH_3$ ;
- 2) изучение взаимного влияния процессов окисления и  $NH_3$ -СКВ.

Выбор композитной системы обусловлен высокой активностью ее компонентов в реакциях окисления (Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) и восстановления оксидов азота аммиаком (FeBeta) (см. пункт 3.4.4, с. 103; § 3.5, с. 110).

#### ***Удаление $NO_x$ , CO, углеводородов и избыточного $NH_3$***

Для проведения каталитических тестов использовалась реакционная смесь, моделирующая состав выхлопных газов дизельного двигателя: 600 м.д.  $NH_3$ , 500 м.д. NO, 500 м.д.  $C_4H_{10}$ , 5 об. %  $CO_2$ , 200 м.д. CO, 10 об. %  $O_2$ , 6 об. %  $H_2O$  в  $N_2$ .

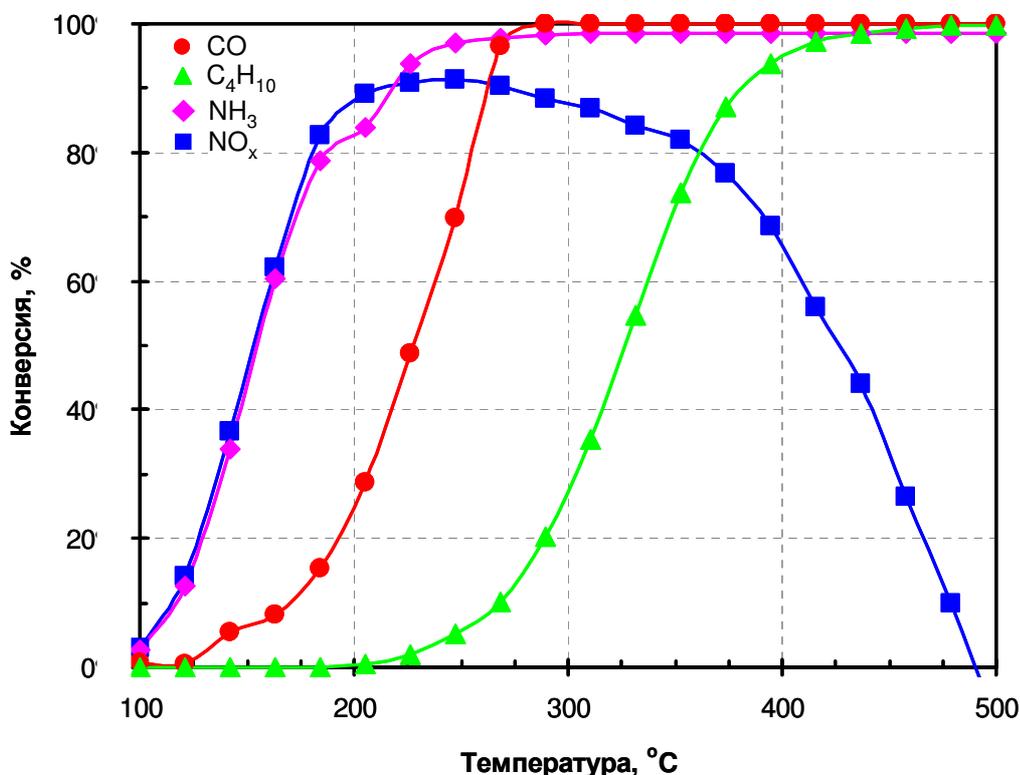
Как показано на Рисунке 3.34, помимо процесса восстановления оксидов азота, подробно описанного в пункте 3.4.4 (с. 103), на композитной системе [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) могут с высокой эффективностью одновременно протекать реакции окисления CO (3.20), несгоревших углеводородов (3.21) и остаточного аммиака (3.2). Более того, высокой конверсии (80–100 %) компонентов реакционной смеси удается достичь при достаточно низких температурах (150–400 °C).



С целью установления взаимного влияния процессов окисления и  $NH_3$ -СКВ друг на друга было дополнительно проведено сопоставление зависимостей конверсии  $NO_x$  от температуры, полученных на композитной системе [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) в ходе каталитических тестов в токе стандартной ( $NO$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) и модельной ( $NO$ ,  $NH_3$ , CO,  $CO_2$ ,  $n$ - $C_4H_{10}$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) газовых смесей.

Хорошо видно, что наличие в газовом потоке CO,  $CO_2$  и  $n$ - $C_4H_{10}$  не оказывает влияния на каталитическую активность композитной системы [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> + FeBeta] (3/1) в реакции

восстановления оксидов азота (Рисунок 3.35). Таким образом, можно сделать вывод, что реакции окисления и  $\text{NH}_3$ -СКВ протекают на композитном катализаторе на разных активных центрах независимо друг от друга.



**Рисунок 3.34** – Температурные зависимости конверсии  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_x$ , полученные на композитном катализаторе  $[\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{FeBeta}]$  (3/1) в ходе реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ в токе реакционной смеси, моделирующей состав выхлопных газов дизельных двигателей.

Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 500 м.д.  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 5 об. %  $\text{CO}_2$ , 200 м.д.  $\text{CO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость:  $270\ 000\ \text{ч}^{-1}$

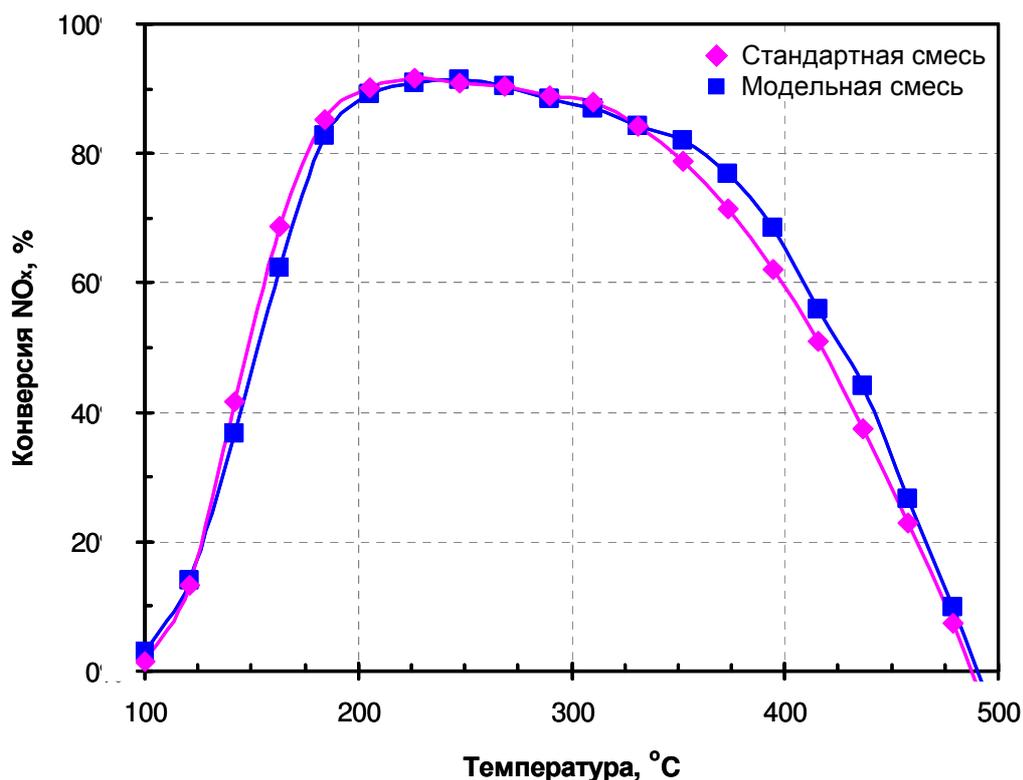
#### Удаление $\text{NO}_x$ и сажи

Для измерения каталитической активности композитного катализатора в присутствии сажи порошки катализатора  $[\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{FeBeta}]$  (3/1) и PrintexU (синтетическая модельная сажа, содержащая 92,2 % углерода) были тщательно перетерты в ступке в массовом соотношении 10/1. Полученная однородная механическая смесь была спрессована в таблетку и измельчена до фракции 0,2–0,4 мм. Каталитические тесты проводились в режиме повышения температуры<sup>1)</sup> в токе стандартной реакционной смеси, содержащей: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .

Сопоставление результатов измерения каталитической активности композитной системы  $[\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{FeBeta}]$  (3/1) и ее смеси с синтетической модельной сажой приведено на

<sup>1)</sup> В связи с этим каталитическая активность в высокотемпературной области (350–500°C) несколько ниже, чем на рисунках 3.34 и 3.35.

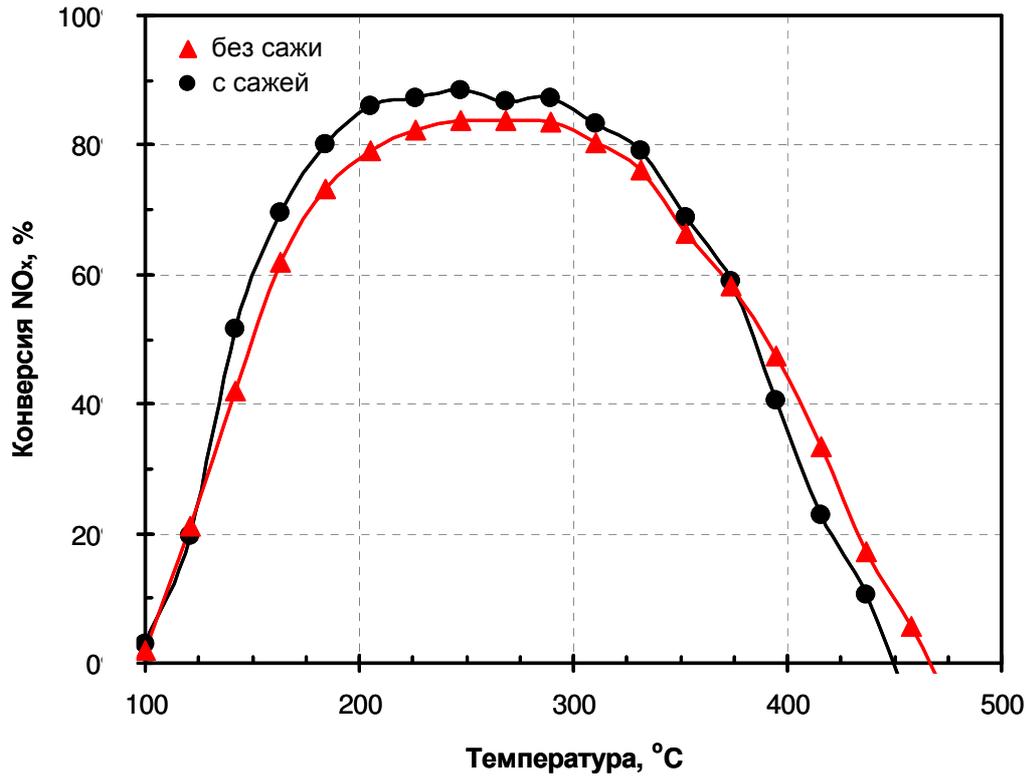
Рисунке 3.36. Факт полного окисления сажи (3.20 и 3.21) в условиях реакции был установлен по разнице масс загрузки катализатора до (90 мг) и после каталитического теста (82 мг). Показано, что присутствие сажи не оказывает заметного влияния на эффективность восстановления оксидов азота аммиаком на композитном катализаторе. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция окисления сажи, как и в случае реакций окисления CO, углеводородов и аммиака, протекает независимо от NH<sub>3</sub>-СКВ.



**Рисунок 3.35** – Сопоставление температурных зависимостей конверсии NO<sub>x</sub>, полученных на композитном катализаторе [Mn-Ce/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>+FeBeta] (3/1) в ходе реакции NH<sub>3</sub>-СКВ в токе стандартной и модельной реакционных смесей.

Составы реакционных смесей: 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub> (стандартная); 600 м.д. NH<sub>3</sub>, 500 м.д. NO, 500 м.д. *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 5 об. % CO<sub>2</sub>, 200 м.д. CO, 10 об. % O<sub>2</sub>, 6 об. % H<sub>2</sub>O в N<sub>2</sub> (модельная). Объемная скорость: 270 000 ч<sup>-1</sup>.

Полученные данные указывают на возможность использования композитных катализаторов [оксидный компонент+цеолитный компонент], сочетающих в себе несколько каталитических функций, в качестве компактных высокоэффективных систем нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей автомобилей.



**Рисунок 3.36** – Сопоставление температурных зависимостей конверсии  $\text{NO}_x$ , полученных на композитном катализаторе  $[\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2+\text{FeBeta}]$  (3/1) и его механической смеси с синтетической модельной сажей PrintexU в ходе реакции  $\text{NH}_3\text{-СКВ}$ .  
 Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ .  
 Объемная скорость:  $270\,000\ \text{ч}^{-1}$ .

## Выводы

1. Впервые установлены основные закономерности протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}_x$  на композитных катализаторах состава [оксидный компонент+цеолитный компонент]. Доказано, что высокая каталитическая активность композитных катализаторов обусловлена эффектом синергизма, возникающим в результате механического смешения компонентов, и установлены причины его возникновения.
2. Предложен двухстадийный маршрут протекания реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ на композитных катализаторах [оксидный компонент+цеолитный компонент]: 1) окисление  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  на оксидном компоненте, 2) восстановление смеси  $\text{NO}+\text{NO}_2$  по механизму «быстрого» СКВ на цеолитном компоненте. Показано, что данный маршрут восстановления  $\text{NO}_x$  является основным, тогда как вклад реакции «стандартного» СКВ на цеолитном компоненте незначителен.
3. Выявлены основные факторы, способствующие высокой активности композитных катализаторов в реакции восстановления  $\text{NO}_x$ : а) эффективность оксидного компонента в реакции окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ ; б) активность цеолитного компонента в реакции «быстрого» СКВ; в) наличие плотного контакта между микрочастицами компонентов.
4. Установлено, что лимитирующей стадией процесса восстановления оксидов азота на композитных катализаторах является реакция образования  $\text{NO}_2$  на оксидном компоненте и его перенос через газовую фазу к поверхности цеолитного компонента. Тесный контакт между компонентами способствует интенсификации реакции окисления  $\text{NO}$  благодаря вовлечению  $\text{NO}_2$  в реакцию восстановления аммиаком и обеспечивает эффективность композитного катализатора в  $\text{NH}_3$ -СКВ.
5. Показано, что низкотемпературная (150–250 °С) активность композитных катализаторов в реакции  $\text{NH}_3$ -СКВ может быть увеличена путем модификации оксидного компонента марганцем и церием, в результате чего возрастает активность оксидного компонента в окислении  $\text{NO}$ . Разработан композитный катализатор  $[\text{Mn-Ce}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+FeBeta}]$ , обладающий высокой активностью в области температур 150–400 °С, характерной для выхлопных газов дизельного двигателя.
6. Впервые установлено, что на композитных катализаторах могут одновременно и независимо друг от друга протекать реакции окисления (углеводородов,  $\text{CO}$ , сажи и избыточного аммиака) и реакция  $\text{NH}_3$ -СКВ  $\text{NO}_x$ . Продемонстрирована принципиальная возможность применения композитных систем для комплексной очистки выхлопных газов автомобилей с дизельными двигателями.

## Благодарности

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н., проф. Стахееву А. Ю. за помощь и поддержку в ходе выполнения работы.

Благодарю к.х.н. Бокарева Д. А. (Лаборатория 35) за помощь в изучении кислотности образцов цеолитов методом  $\text{NH}_3$ -ТПД, к.х.н. Кашина А. С. (Отдел структурных исследований ИОХ РАН) за исследование образцов методом СЭМ, Криворученко Д. С. (Лаборатория №35) за проведение исследования образцов методом  $\text{H}_2$ -ТПВ, Тюрникова А. П. (Международный аналитический центр ИнтерЛаб) за анализ содержания железа в исходных коммерческих образцах цеолитов методом ААС, к.х.н. Порсина А. В. (Институт катализа СО РАН) и к.х.н. Аликина Е. А. (ООО «Экоальянс») за предоставленные образцы и их характеризацию.

Я искренне признательна членам коллективов лабораторий №35, №14 и №38 за внимание и интерес к моей работе, ценные советы и моральную поддержку на всех этапах ее выполнения.

Выражаю благодарность датской компании Haldor Topsøe A/S за предоставление гранта в рамках программы поддержки российских аспирантов, специализирующихся в области гетерогенного катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № Грант 15-03-07802 А).

## Список сокращений и условных обозначений

ASC	– ammonia slip catalyst – катализатор окисления остаточного аммиака
DOC	– diesel oxidation catalyst – дизельный катализатор окисления
DPF	– diesel particulate filter – дизельный сажевый фильтр
DRIFT	– diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy – инфракрасная Фурье-спектроскопия диффузного отражения
NSR (LNT)	– NO <sub>x</sub> storage reduction catalyst (lean NO <sub>x</sub> trap) – катализаторы накопления/восстановления оксидов азота
SCR	– selective catalytic reduction – катализатор селективного каталитического восстановления
TOF	– turnover frequency – частота оборотов
TWC	– three-way catalyst – трехмаршрутный катализатор
XAS	– X-ray absorption spectroscopy – абсорбционная рентгеновская спектроскопия
AAS	– атомно-абсорбционная спектроскопия
ИК-спектроскопия	– инфракрасная спектроскопия
ПДК	– предельно-допустимая концентрация
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СКВ (УВ-СКВ или NH <sub>3</sub> -СКВ)	– селективное каталитическое восстановление оксидов азота (углеводородами или аммиаком)
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТПВ	– температурно-программированное восстановление
ТПД	– температурно-программированная десорбция
ТПР	– температурно-программированная поверхностная реакция
«быстрое» СКВ	– селективное каталитическое восстановление эквимолярной смеси NO+NO <sub>2</sub> аммиаком: $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
«медленное» СКВ	– селективное каталитическое восстановление NO <sub>2</sub> аммиаком: $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
«стандартное» СКВ	– селективное каталитическое восстановление NO аммиаком в присутствии O <sub>2</sub> : $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
λ	– коэффициент избытка воздуха, выражающий отношение между фактическим и теоретически необходимым количеством воздуха

## Список литературы

1. Klingenberg, H. Automobile Exhaust Emission Testing: Measurement of Regulated and Unregulated Exhaust Gas Components, Exhaust Emission Tests / H. Klingenberg. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag. – 1996. – 384 P.
2. Mollenhauer, K. Handbook of diesel engines / K. Mollenhauer, H. Tschoeke. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag. – 2010. – XIII, 636 P.
3. ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест (с изменениями от 30 августа 2016 г.). – URL: <http://www.consultant.ru> (дата обращения: 19.05.2017).
4. Голдовская, Л.Ф. Химия окружающей среды: Учебник для вузов / Л.Ф. Голдовская. – Москва : Мир. – 2005. – 296 С.
5. Рекомендации ВОЗ по качеству воздуха, касающиеся твердых частиц, озона, двуокиси азота и двуокиси серы. Глобальные обновленные данные / Всемирная организация здравоохранения. – Женева : Отдел подготовки документов ВОЗ. – 2006. – 28 С.
6. Морозов, В.В. Мониторинг атмосферного воздуха с учетом планирования и организации промышленных комплексов города Самары / В.В. Морозов, В.В. Саксонова // *Изв. Самарского НЦ РАН*. – 2012. – Т. 14. – Номер 5(3). – С. 621–624.
7. Котлер, В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов / В.Р. Котлер. – Москва : Энергоатомиздат. – 1987. – 144 С.
8. Grewe, V. Attributing ozone to NO<sub>x</sub> emissions: Implications for climate mitigation measures / V. Grewe, K. Dahlmann, S. Matthes, W. Steinbrecht // *Atmos. Environ.* – 2012. – V. 59. – P. 102–107.
9. Ассад, М.С. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив: образование, расчет, эксперимент / М.С. Ассад, О.Г. Пенязьков. – Минск : «Беларуская навука». – 2010. – 305 С.
10. Acid rain and transported air pollutants: Implications for public policy / Office of Technology Assessment, Congress of the United States, Washington, DC. – New York : Unipub. – 1985. – 323 P.
11. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. – Москва : Издательство АН ССР. – 1947. – 150 С.
12. Fenimore, C. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames / C. Fenimore // *13<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*. – 1971. – V. 13. – Issue 1. – P. 373–380.
13. Warnatz, J. Combustion physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation (4<sup>th</sup> edition) / J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble. – Berlin : Springer-Verlag. – 2006. – 378 P.

14. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2015 году» // ГПБУ «Мосэкомониторинг». – 2016. URL: <http://www.mosecom.ru/reports/> (дата обращения: 19.05.2017).
15. Technical bulletin. Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>): Why and how they are controlled / U.S. Environmental protection agency. – Research triangle park, North Carolina: Office of air quality planning and standards. – 1999. – 48 P.
16. Sperling, D. Two billion cars: driving toward sustainability / D. Sperling, D. Gordon. – New York : Oxford University Press. – 2009. – 320 P.
17. Number of cars sold worldwide from 1990 to 2016 (in million units) // Statista – the statistics portal. 2016. URL: <http://www.statista.com/statistics/200002/international-car-sales-since-1990/> (дата обращения: 19.05.2017).
18. Kašpar, J. Automotive catalytic convertors: current status and some perspectives / J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey // *Catal. Today*. – 2003. – V. 77. – Issue 4. – P. 419–449.
19. Средний пробег легкового автомобиля в России - 16,7 тыс. км в год // Аналитическое агентство «АВТОСТАТ». 2010. URL: <http://www.autostat.ru/news/6069/> (дата обращения: 19.05.2017).
20. а) Directive 91/441/EEC of the Council of 26 June 1991 amending Directive 70/220/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles // *O.J. EU*. – 30.8.1991. – L 242. – p. 1–106; б) Directive 94/12/EC of the European Parliament and of the Council of 23 March 1994 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Directive 70/220/EEC // *O.J. EU*. – 19.4.1994. – L 100. – p. 42–52; в) Directive 98/69/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to measures to be taken against air pollution by emissions from motor vehicles and amending Council Directive 70/220/EEC // *O.J. EU*. – 28.12.1998. – L 350. – p. 1–54; г) Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information // *O.J. EU*. – 29.6.2007. – L 171. – p. 1–16.
21. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности колесных транспортных средств (ТР ТС 018/2011)», утвержденный Решением Комиссии Таможенного союза от 09 декабря 2011 г. № 877 (с изменениями от 13.12.2016). – URL: <http://www.consultant.ru> (дата обращения: 19.05.2017).
22. Wojciechowska, M. Nitrogen oxides removal by catalytic methods / M. Wojciechowska, S. Lomnicki // *Clean Prod. Processes*. – 1999. – V. 1. – Issue 4. – P. 237-247.

23. Ertl, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis / G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.). – 2<sup>nd</sup> Edition. – Weinheim : Wiley-VCH. – 2008. – 4270 P.
24. Taylor, K.C. “Automobile catalytic converters” in A. Crucq, A. Frennet (eds.): Catalysis and Automotive pollution Control / K.C. Taylor – New York : Elsevier. – 1987. – P. 97–116.
25. Market data tables // Johnson Matthey – Precious metals managements. 2013. URL: <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/market-data-tables> (дата обращения: 19.05.2017).
26. Heck, R.M. Catalytic air pollution control: commercial technologies / R.M. Heck, R.J. Farrauto, S.T. Gulati – 3<sup>rd</sup> Edition. – Hoboken, NJ : Wiley. – 2009. – 544 P.
27. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». – 2010. – 504 С.
28. Ford, D. As cars are kept longer, 200 000 is new 100 000 // New York Times: ежедневная газета (интернет-изд.). March 16, 2012. URL: <http://www.nytimes.com/2012/03/18/automobiles/as-cars-are-kept-longer-200000-is-new-100000.html> (дата обращения: 19.05.2017).
29. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов. – Москва : ИКЦ «Академкнига». – 2004. – 679 С.
30. Price charts // Johnson Matthey – Precious metals managements. 2015–2016. URL: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts> (дата обращения: 19.05.2017).
31. Roy, S. NO<sub>x</sub> storage reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance / S. Roy, A. Baiker // *Chem. Rev.* – **2009**. – V. 109. – Issue 9. – P. 4054 – 4091.
32. Votsmeier, M. “Automobile Exhaust Control” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff – Weinheim : Wiley-VCH. – 2009. – P. 407–424.
33. Weibel, M. A novel approach to catalysis for NO<sub>x</sub> reduction in diesel exhaust gas / M. Weibel, N. Waldbüßer, R. Wunsch, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, B. Krutzsch // *Top. Catal.* – **2009**. – V. 52. – Issues 13–20. – P. 1702–1708.
34. Liu, G. A review of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts: mechanism, materials and degradation studies / G. Liu, P.-X. Gao // *Catal. Sci. Technol.* – **2011**. – V. 1. – Issue 4. – P. 552–568.
35. Pereda-Ayo B. Regeneration mechanism of a lean NO<sub>x</sub> trap (LNT) catalyst in the presence of NO investigated using isotope labelling techniques / B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, R. Burch, C. Hardacre, S. Chansai // *J. Catal.* – **2012**. – V. 285. – Issue 1. – P. 177–186.
36. Iwamoto, M. Removal of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts / M. Iwamoto, N. Mizuno, H. Yahiro // *Sekiyu Gakkaishi*. – **1991**. – V. 34. – Issue 5. – P. 375–390.
37. Held, W. Catalytic NO<sub>x</sub> reduction in net oxidizing exhaust gas / W. Held, A. König, T. Richter, L. Puppe // *SAE Technical Paper 900496*. – **1990**. – URL: <http://papers.sae.org/900496/>.

38. Fritz, A. The current state of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis / A. Fritz, V. Pitchon // *Appl. Catal. B.* – **1997.** – V. 13. – Issue 1. – P. 1–25.
39. Pârvulescu, V.I. Catalytic removal of NO / V.I. Pârvulescu, P. Grange, B. Delmon // *Catal. Today.* – **1998.** – V. 46. – Issue 4. – P. 233–316.
40. Iwamoto, M. Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen. Progress in 1994 / M. Iwamoto // *Catal. Today.* – **1996.** – V. 29. – Issues 1–4. – P. 29–35.
41. Traa, Y. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons / Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp // *Microporous Mesoporous Mater.* – **1999.** – V. 30. – Issue 1. – P. 3–41.
42. Mrad, R. Catalysts for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR) / R. Mrad, A. Aissat, R. Cousin, D. Courcot, S. Siffert // *Appl. Catal. A.* – **2015.** – V. 504. – P. 542–548.
43. Burch, R. A review of the selective reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts / R. Burch, J.P. Breen, F.C. Meunier // *Appl. Catal. B.* – **2002.** – V. 39. – Issue 4. – P. 283–303.
44. Yokoyama, C. Catalytic reduction of NO by propene in the presence of oxygen over mechanically mixed metal oxides and Ce-ZSM-5 / C. Yokoyama, M. Misono // *Catal. Lett.* – **1994.** – V. 29. – P. 1–6.
45. Hirao, Y. Enhancement by water vapour of catalytic reduction of NO by propene over mechanically mixed Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sn-ZSM-5 / Y. Hirao, C. Yokoyama, M. Misono // *Chem. Commun.* – **1996.** – Issue 5. – P. 597–598.
46. Misono, M. Reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons catalyzed by bifunctional catalysts / M. Misono, Y. Hirao, C. Yokoyama // *Catal. Today.* – **1997.** – V. 38. – Issue 2. – P. 157–162.
47. Niakolas, D. Influence of metal oxides on the catalytic behavior of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbons / D. Niakolas, Ch. Andronikou, Ch. Papadopoulou, H. Matralis // *Catal. Today.* – **2006.** – V. 112. – Issues 1–4. – P. 184–187.
48. Nguyen, L.Q. Promotive Effect of MO<sub>x</sub> (M=Ce, Mn) Mechanically Mixed with Au/TiO<sub>2</sub> on the Catalytic Activity for Nitrogen Monoxide Reduction by Propene / L.Q. Nguyen, C. Salim, H. Hinode // *Top. Catal.* – **2009.** – V. 52. – Issue 6. – P. 779–783.
49. Palomares, A.E. Catalysts based on tin and beta zeolite for the reduction of NO<sub>x</sub> under lean conditions in the presence of water / A.E. Palomares, J.G. Prato, F.E. Imbert, A. Corma // *Appl. Catal. B.* – **2007.** – V. 75. – Issues 1–2. – P. 88–94.
50. Yan, J.-Y. Synergistic Effect in Lean NO<sub>x</sub> Reduction by CH<sub>4</sub> over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H-Zeolite Catalysts / J.-Y. Yan, H. H. Kung, W. M. H. Sachtler, M. C. Kung // *J. Catal.* – **1998.** – V. 175. – Issue 2. – P. 294–301.

51. Sultana, A. Enhanced  $\text{NO}_x$  conversion with decane over  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and metal supported ZSM-5 composite SCR catalysts / A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, H. Hamada // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issue 1. – P. 172–176.
52. Третьяков, В.Ф. Селективное восстановление  $\text{NO}$  пропаном на промышленных оксидных катализаторах и их механической смеси. I. Эффект синергизма / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, В.А. Матышак, А.А. Ухарский, О.С. Мокрушин, Л.С. Глебов // *Кинетика и Катализ.* – **2000**. – Т.41. – Номер 2. – С. 261–266.
53. Tretyakov, V.F. Synergistic effect in selective reduction of  $\text{NO}$  by alkanes over mechanically mixed oxide catalysts / V.F. Tretyakov, T.N. Burdeynaya, M.N. Davydova, V.A. Matyshak, L.S. Glebov // *Top. Catal.* – **2001**. – V. 16–17. – Issues 1–4. – P. 243–245.
54. Бурдейная, Т.Н. Использование эффекта синергизма для увеличения активности катализаторов в  $\text{deNO}_x$ -процессе / Т.Н. Бурдейная, В.Ф. Третьяков, В.А. Матышак, Ю.П. Закорчевная, А.Г. Закирова, М.Н. Бахтияров, В.Н. Корчак // *Химия в интересах устойчивого развития.* – **2005**. – Номер 6. – С. 743–750.
55. Садыков, В.А. Удаление оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы их решения / В.А. Садыков, Т.Г. Кузнецова, Р.В. Бунина, Г.М. Аликина, Л.Ч. Батуев, В.А. Собянин, В.А. Кириллов, В.П. Доронин, В.А. Матышак, А.Я. Розовский, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная, В.В. Лунин, J. Ross // *Химия в интересах устойчивого развития.* – **2005**. – Номер 6. – С. 713–724.
56. Cohn J.G.E. Method of selectively removing oxides of nitrogen from oxygen-containing gases / J.G.E. Cohn, D.R. Steele, H.C. Andersen // Patent US 2975025 A (March 14, 1961).
57. Granger, P. Past and present in  $\text{DeNO}_x$  catalysis: From molecular modelling to chemical engineering / Granger P., Pârvulescu V. I. – Amsterdam: Elsevier. – 2007. – 419 P.
58. Scarnegie, B. Recent DPF/SCR Results Targeting US2007 and Euro 4/5 HD Emissions / B. Scarnegie, W. Miller, B. Ballmert, W. Doelling, S. Fischer // *SAE Technical Paper 2003-01-0774.* – **2003**. – URL: <http://papers.sae.org/2003-01-0774/>.
59. Nova, I. Urea-SCR technology for  $\text{DeNO}_x$  after treatment of diesel exhausts / I. Nova, E. Tronconi – New York: Springer. – 2014. – 716 P.
60. Madia, G. Side reactions in the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with various  $\text{NO}_2$  fractions / G. Madia, M. Koebel, M. Elsener, A. Wokaun // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2002**. – V. 41. – Issue 16. – P. 4008–4015.
61. Yun, B.K. Modeling the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  by ammonia over a vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases / B.K. Yun, M.Y. Kim // *Appl. Therm. Eng.* – **2013**. – V. 50. – Issue 1. – P. 152–158.

62. Guan, B. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> from diesel engine exhaust / B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang // *Appl. Therm. Eng.* – **2014**. – V. 66. – Issues 1–2. – P. 395–414.
63. Yim, S.D. Decomposition of urea into NH<sub>3</sub> for the SCR process / S.D. Yim, S.J. Kim, J.H. Baik, I.-S. Nam, Y.S. Mok, J.-H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2004**. – V. 43. – Issue 16. – P. 4856–4863.
64. Johhannessen, T. Ammonia storage and delivery systems for automotive NO<sub>x</sub> aftertreatment / T. Johhannessen, H. Schmidt, J. Svagin, J. Johansen, J. Oechsle, R. Bradley // *SAE Technical Paper 2008-01-1027*. – **2008**. – URL: <http://papers.sae.org/2008-01-1027/>.
65. Fulks, T. A review of solid materials as alternative ammonia sources for lean NO<sub>x</sub> reduction with SCR / T. Fulks, G.B. Fisher, K. Rahmoeller, M.C. Wu, E. D'Herde // *SAE Technical Paper 2009-01-0907*. – **2009**. – URL: <http://papers.sae.org/2009-01-0907/>.
66. Koebel, M. Urea-SCR – a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines / M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann // *Catal. Today*. – **2000**. – V. 59. – Issues 3–4. – P. 335–345.
67. Forzatti, P. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> catalysis / P. Forzatti // *Appl. Catal. A*. – **2001**. – V. 222. – Issues 1–2. – P. 221–236.
68. Liu, Z. Methods for quantifying the release of vanadium from engine exhaust aftertreatment catalysts / Z. Liu, N. Ottinger, C. Cremeens // *SAE Int. J. Engines*. – **2012**. – V. 5. – Issue 2. – P. 663–671.
69. Choung, J.W. Effect of promoters including tungsten and barium on the thermal stability of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/sulfated TiO<sub>2</sub> catalyst for NO reduction by NH<sub>3</sub> / J.W. Choung, I.-S. Nam, S.-W. Ham // *Catal. Today*. – **2006**. – V. 111. – Issues 3–4. – P. 242–247.
70. Vargas, M.A.L. An IR study of thermally stable V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> SCR catalysts modified with silica and rare-earths (Ce, Tb, Er) / M.A.L. Vargas, M. Casanova, A. Trovarelli, G. Busca // *Appl. Catal. B*. – **2007**. – V. 75. – Issues 3–4. – P. 303–311.
71. Sagar, A. A new class of environmental friendly vanadate based NH<sub>3</sub> SCR catalysts exhibiting good low temperature activity and high temperature stability / A. Sagar, A. Trovarelli, M. Casanova, K. Scherzanz // *SAE Int. J. Engines*. – **2011**. – V. 4. – Issue 1. – P. 1839–1849.
72. Li, J. New insight into selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over H-form zeolites: a theoretical study / J. Li, S. Li // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2007**. – V. 9. – Issue 25. – P. 3304–3311.
73. Seiyama, T. Catalytic reduction of nitric oxide with ammonia over transition metal ion-exchanged Y zeolites / T. Seiyama, T. Arakawa, T. Matsuda, N. Yamazoe, Y. Takita // *Chem. Lett.* – **1975**. – V. 7. – P. 781–784.

74. Brandenberger, S. The State of the art in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia using metal-exchanged zeolite catalysts / S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – **2008**. – V. 50. – Issue 4. – P. 492–531.
75. Kieger, S. Influence of co-cations in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over copper exchanged faujasite zeolites / S. Kieger, G. Delahay, B. Coq // *Appl. Catal. B.* – **2000**. – V. 25. – Issue 1. – P. 1–9.
76. Choung, J.W. Characteristics of copper ion exchanged mordenite catalyst deactivated by HCl for the reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> / J.W. Choung, I.-S. Nam // *Appl. Catal. B.* – **2006**. – V. 64. – Issues 1–2. – P. 42–50.
77. Leistner, K. Comparison of Cu/BEA, Cu/SSZ-13 and Cu/SAPO-34 for ammonia-SCR reactions / K. Leistner, O. Mihai, K. Wijayanti, A. Kumar, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson // *Catal. Today.* – **2015**. – V. 258. – Part 1. – P. 49–55.
78. Rahkamaa-Tolonen, K. The effect of NO<sub>2</sub> on the activity of fresh and aged zeolite catalysts in the NH<sub>3</sub>-SCR reaction / K. Rahkamaa-Tolonen, T. Maunula, M. Lomma, M. Huuhtanen, R. Keiski // *Catal. Today.* – **2005**. – V. 100. – Issues 3–4. – P. 217–222.
79. Boroń, P. Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O decomposition / P. Boroń, L. Chmielarz, J. Gurgul, K. Łatka, B. Gil, B. Marszałek, S. Dzwigaj // *Microporous Mesoporous Mater.* – **2015**. – V. 203. – P. 73–85.
80. Mečárová, M. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia on gallium-exchanged ferrierites / M. Mečárová, N.A. Miller, N.C. Clark, K.C. Ott, T. Pietraß // *Appl. Catal. A.* – **2005**. – V. 282. – Issues 1–2. – P. 267–272.
81. Ayaria, F. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Cr-ZSM-5 catalysts: General characterization and catalysts screening / F. Ayaria, M. Mhamdi, J. Álvarez-Rodríguez, A.R. Guerrero Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel // *Appl. Catal. B.* – **2013**. – V. 134–135. – P. 367–380.
82. Richter, M. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over egg-shell MnO<sub>x</sub>/NaY composite catalysts / M. Richter, A. Trunschke, U. Bentrup, K.W. Brzezinka, E. Schreier, M. Schneider, M.M. Pohl, R. Fricke // *J. Catal.* – **2002**. – V. 206. – Issue 1. – P. 98–113.
83. Carja, G. Mn–Ce/ZSM5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> / G. Carja, Y. Kameshima, K. Okada, C.D. Madhusoodana // *Appl. Catal. B.* – **2007**. – V. 73. – Issues 1–2. – P. 60–64.
84. Kamasamudram, K. Why Cu- and Fe-zeolite SCR catalysts behave differently at low temperatures / K. Kamasamudram, N.W. Currier, T. Szailer, A. Yezerets // *SAE Int. J. Fuels.* – **2010**. – V. 3. – Issue 1. – P. 664–672.

85. Gao, F. A comparative kinetics study between Cu/SSZ-13 and Fe/SSZ-13 SCR catalysts / F. Gao, Y. Wang, M. Kollár, N.M. Washton, J. Szanyi, C.H.F. Peden // *Catal. Today.* – **2015.** – V. 258. – Part 2. – P. 347–358.
86. Prikhodko, V. Hydrocarbon fouling of SCR during PCCI combustion / V. Prikhodko, J. Pihl, S. Lewis, J. Parks // *SAE Int. J. Engines.* – **2012.** – V. 5. – Issue 3. – P. 947–957.
87. Kwak, J.H. Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selectivity catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> / J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden // *J. Catal.* – **2010.** – V. 275. – Issue 2. – P. 187–190.
88. Takagi, M. Mechanism of catalytic reaction between NO and NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the presence of oxygen / M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru // *J. Phys. Chem.* – **1976.** – V. 80. – Issue 4. – P. 430–431.
89. Takagi, M. The mechanism of the reaction between NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the presence of oxygen / M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru // *J. Catal.* – **1977.** – V. 50. – Issue 3. – P. 441–446.
90. Valdés-Solís, T. Kinetics and mechanism of low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over vanadium oxide supported on carbon-ceramic cellular monoliths / T. Valdés-Solís, G. Marbán, A.B. Fuertes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2004.** – V. 43. – Issue 10. – P. 2349–2355.
91. Odriozola, J.A. AES and TDS study of the adsorption of NH<sub>3</sub> and NO on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub> surfaces: mechanistic implications / J.A. Odriozola, H. Heinemann, G.A. Somorjai, J.F. Garcia DeLa Banda, P. Pereira // *J. Catal.* – **1989.** – V. 119. – Issue 1. – P. 71–82.
92. Inomata, N. Mechanism of the reaction of NO and NH<sub>3</sub> on vanadium oxide catalyst in the presence of oxygen under the dilute gas condition / N. Inomata, A. Miyamoto, Y. Murakami // *J. Catal.* – **1980.** – V. 62. – Issue 1. – P. 140–148.
93. Miyamoto, A. Nitrogen-15 tracer investigation of the mechanism of the reaction of NO with NH<sub>3</sub> on vanadium oxide / A. Miyamoto, K. Kobayashi, M. Inomata, Y. Murakami // *J. Phys. Chem.* – **1982.** – V. 86. – Issue 15. – P. 2945–2950.
94. Ramis, G. Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction / G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti // *Appl. Catal. B.* – **1990.** – V. 64. – 259–278.
95. Bosch, H. Kinetics and mechanisms / H. Bosch, F. Janssen // *Catal. Today.* – **1988.** – V. 2. – Issue 4. – P. 457–487.
96. Ozkan, U.S. Investigation of the reaction pathways in selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts: isotopic labeling studies using <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>, <sup>15</sup>NO, and <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O / U.S. Ozkan, Y. Cai, M.W. Kumthekar // *J. Catal.* – **1994.** – V. 149. – Issue 2. – P. 390–403.

97. Topsøe, N.-Y. Characterization of the nature of surface sites on vanadia-titania catalysts by FTIR / N.-Y. Topsøe // *J. Catal.* – **1991**. – V. 128. – Issue 2. – P. 499–511.
98. Topsøe, N.-Y. Combined in-situ FTIR and on-line activity studies: applications to vanadia-titania DeNO<sub>x</sub> catalyst / N.-Y. Topsøe, H. Topsøe // *Catal. Today*. – **1991**. – V. 9. – Issues 1–2. – P. 77–82.
99. Topsøe, N.Y. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia: I. Combined temperature programmed in situ FTIR and on-line mass spectroscopy studies / N.Y. Topsøe, J.A. Dumesic, H. Topsøe // *J. Catal.* – **1995**. – V. 151. – Issue 1. – P. 226–240.
100. Topsøe, N.Y. Vanadia/titania catalysts for selective catalytic reduction (SCR) of nitric oxide by ammonia: II. Studies of active sites and formulation of catalytic cycles / N.Y. Topsøe, J.A. Dumesic, H. Topsøe // *J. Catal.* – **1995**. – V. 151. – Issue 1. – P. 241–252.
101. Dumesic, J.A. Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania / J.A. Dumesic, N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen, T. Slabiak // *J. Catal.* – **1996**. – V. 163. – Issue 2. – P. 409–417.
102. Nova, I. NH<sub>3</sub>-SCR of NO over a V-based catalyst: low-T redox kinetics with NH<sub>3</sub> inhibition / I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad // *AIChE J.* – **2006**. – V. 52. – Issue 9. – P. 3222–3233.
103. Nova, I. Unifying Redox Kinetics for Standard and Fast NH<sub>3</sub>-SCR over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalyst / I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel // *AIChE J.* – **2009**. – V. 55. – Issue 6. – P. 1514–1529.
104. Tronconi, E. Modelling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust after treatment: Dynamic effects at low temperature / E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, T. Burkhardt // *Catal. Today*. – **2005**. – V. 105. – Issues 3–4. – P. 529–536.
105. Ciardelli, C. SCR-DeNO<sub>x</sub> for diesel engine exhaust aftertreatment: unsteady-state kinetic study and monolith reactor modeling / C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke, M. Weibel // *Chem. Eng. Sci.* – **2004**. – V. 59. – Issues 22–23. – P. 5301–5309.
106. Tronconi, E. Redox features in the catalytic mechanism of the “standard” and “fast” NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over a V-based catalyst investigated by dynamic methods / E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee, M. Weibel // *J. Catal.* – **2007**. – V. 245. – Issue 1. – P. 1–10.
107. Roduit, B. Global kinetic modeling of reactions occurring during selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over vanadia/titania-based catalysts / B. Roduit, A. Wokaun, A. Baiker // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **1998**. – V. 37. – Issue 12. – P. 4577–4590.
108. Lietti, L. Temperature programmed desorption/reaction of ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> De-NO<sub>x</sub>ing catalysts / L. Lietti, P. Forzatti // *J. Catal.* – **1994**. – V. 147. – Issue 1. – P. 241–249.
109. Marshneva, V.I. The influence of support on the activity of monolayer vanadia-titania catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia / V.I. Marshneva, E.M. Slavinskaya,

- O.V. Kalinkina, G.V. Odegova, E.M. Moroz, G.V. Lavrova, A.N. Salanov // *J. Catal.* – **1995**. – V. 155. – Issue 2. – P. 171–183.
110. Iwasaki, M. A comparative study of “standard”, “fast” and “NO<sub>2</sub>” SCR reactions over Fe/zeolite catalyst / M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh // *Appl. Catal. A.* – **2010**. – V. 390. – Issues 1–2. – P. 71–77.
111. Metkar P.S. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on iron zeolite monolithic catalysts: Steady-state and transient kinetics / P.S. Metkar, N. Salazar, R. Muncrief, V. Balakotaiah, M.P. Harold // *Appl Catal B.* – **2011**. – V. 104. – Issues 1–2. – P. 110–126.
112. Grossale, A. Study of a Fe-zeolite-based system as NH<sub>3</sub>-SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment / A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi // *Catal. Today.* – **2008**. – V. 136. – Issues 1–2. – P. 18–27.
113. Sjövall, H. Kinetic Model for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over an Fe-zeolite Catalyst / H. Sjövall, R.J. Blint, A. Gopinath, L.A Olsson // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2009**. – V. 49. – Issue 1. – P. 39–52.
114. Long, R.T. Characterization of Fe-ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia / R.Q. Long, R.T. Yang // *J. Catal.* – **2000**. – V. 194. – Issue 1. – P. 80–90.
115. Sun, Q. Spectroscopic evidence for a nitrite intermediate in the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia on Fe/MFI / Q. Sun, Z.X. Gao, B. Wen, W.M.H. Sachtler // *Catal. Lett.* – **2002**. – V. 78. – Issues 1–4. – P. 1–5.
116. Long, R.T. Temperature-programmed desorption/surface reaction (TPD/TPSR) study of Fe-exchanged ZSM-5 for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia / R.Q. Long, R.T. Yang // *J. Catal.* – **2001**. – V. 198. – Issue 1. – P. 20–28.
117. Long, R.T. Reaction mechanism of selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Fe-ZSM-5 catalyst / R.Q. Long, R.T. Yang // *J. Catal.* – **2002**. – V. 207. – Issue 2. – P. 224–231.
118. Sun, Q. Reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over Fe/MFI: reaction mechanism based on isotopic labeling / Q. Sun, Z.X. Gao, H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler // *J. Catal.* – **2001**. – V. 201. – Issue 1. – P. 89–99.
119. Grossale, A. The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> “fast” SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis / A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel // *J. Catal.* – **2008**. – V. 256. – Issue 2. – P. 312–322.
120. Brandenberger, S. The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH<sub>3</sub> / S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff // *Appl. Catal. B.* – **2010**. – V. 95. – Issues 3–4. – P. 348–357.

121. Chen, H.Y. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO<sub>x</sub> reduction in the presence of water vapor / H.Y. Chen, W.M.H. Sachtler // *Catal Today*. – **1998**. – V. 42. – Issues 1–2. – P.73–83.
122. Mauvezin, M. Identification of Iron Species in Fe-BEA: Influence of the Exchange Level / M. Mauvezin, G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade // *J. Phys. Chem. B*. – **2001**. – V. 105. – Issue 5. – P. 928–935.
123. Marturano, P. Fe/ZSM-5 Prepared by sublimation of FeCl<sub>3</sub>: the structure of the Fe species as determined by IR, <sup>27</sup>Al MAS NMR, and EXAFS spectroscopy / P. Marturano, L. Drozdova, A. Kogelbauer A, R. Prins // *J. Catal.* – **2000**. – V. 192. – Issue 1. – P. 236–247.
124. Marturano, P. The mechanism of formation of the Fe species in Fe-ZSM-5 prepared by CVD / P. Marturano, L. Drozdova, G.D. Pirngruber, A. Kogelbauer, R. Prins // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2001**. – V. 3. – Issue 24. – P. 5585–5595.
125. Battiston, A.A. Evolution of Fe species during the synthesis of over-exchanged Fe/ZSM5 obtained by chemical vapor deposition of FeCl<sub>3</sub> / A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vankó, D.C. Koningsberger // *J. Catal.* – **2003**. – V. 215. – Issue 2. – P. 251–271.
126. Battiston, A.A. Reactivity of Fe-binuclear complexes in over-exchanged Fe/ZSM5, studied by in situ XAFS spectroscopy. Part 1: Heat treatment in He and O<sub>2</sub> / A.A. Battiston, J.H. Bitter, W.M. Heijboer, F.M.F. de Groot, D.C. Koningsberger // *J. Catal.* – **2003**. – V. 215. – Issue 2. – P. 279–293.
127. Schwidder, M. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content I. Relations between active site structure and catalytic performance / M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M.M. Pohl, A. Bruckner, W. Grünert // *J. Catal.* – **2005**. – V. 231 – Issue 2. – P. 314–330.
128. Brandenberger S. Estimation of the fractions of different nuclear iron species in uniformly metal-exchanged Fe-ZSM-5 samples based on a Poisson distribution / S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff // *Appl. Catal. A*. – **2010**. – V. 373. – Issues 1–2. – P. 168–175.
129. Iwasaki, M. Hydrothermal stability enhancement by sequential ion-exchange of rare earth metals on Fe/BEA zeolites used as NO reduction catalysts / M. Iwasaki, H. Shinjoh // *Chem. Commun.* – **2011**. – V. 47. – Issue 13. – P. 3966–3968.
130. Gao, F. Current understanding of Cu-exchanged chabazite molecular sieves for use as commercial diesel engine DeNO<sub>x</sub> catalysts / F. Gao, J.H. Kwak, J. Szanyi, C.H.F. Peden // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issues 15–17. – P. 1441–1459.
131. Park J.-H. Hydrothermal stability of CuZSM5 catalyst in reducing NO by NH<sub>3</sub> for the urea selective catalytic reduction process / J.-H. Park, H.J. Park, J.H. Baik, I.-S. Nam, C.-H. Shin, J.-H. Lee, B.K. Cho, S.H. Oh, *J. Catal.* – **2006**. – V. 240. – Issue 1. – P. 47–57.

132. Centi G. Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides / G. Centi, S. Perathoner // *Appl. Catal. A.* – **1995.** – V. 132. – Issue 2. – P. 179–259.
133. Komatsu, T. Kinetic studies of reduction of nitric oxide with ammonia on Cu<sup>2+</sup>-exchanged zeolites / T. Komatsu, M. Nunokawa, I.S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima // *J. Catal.* – **1994.** – V. 148. – Issue 2. – P. 427–437.
134. Delahay, G. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods / G. Delahay, D. Valade, A. Guzman-Vargas, B. Coq // *Appl. Catal. B.* – **2005.** – V. – 55. – Issue 2. – P. 149–155.
135. Delahay, G. Kinetics of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> on a Cu-faujasite catalyst / G. Delahay, S. Kieger, N. Tanchoux, P. Trens, B. Coq // *Appl. Catal. B.* – **2004.** – V. 52. – Issue 2. – P. 251–257.
136. Iwasaki, M. Characterization of Fe/ZSM-5 DeNO<sub>x</sub> catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH<sub>3</sub>-SCR performance / M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh // *J. Catal.* – **2008.** – V. 260. – Issues 2. – P. 205–216.
137. Schmidt, R. In situ mössbauer spectroscopy studies of Fe-Y zeolites for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia / R. Schmidt, M.D. Amiridis, J.A. Dumesic, L.M. Zelewski, W.S. Millman // *J. Phys. Chem.* – **1992.** – V. 96. – Issue 20. – P. 8142–8149.
138. Voskoboinikov T.V. On the nature of active sites in Fe/ZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub> abatement / T. V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler // *Appl. Catal. B.* – **1998.** – V. 19. – Issues 3–4. – P. 279–287.
139. Doronkin, D.E. Nature of active sites of Fe-Beta catalyst for NO<sub>x</sub>-SCR by NH<sub>3</sub> / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkachev, M. Kustova, M. Høj, G.N. Baeva, G.O. Bragina, P. Gabrielsson, I. Gekas, S. Dahl // *Top. Catal.* – **2009.** – V. 52. – Issues 13–20. – P. 1728–1733.
140. Schwidder, M. The role of NO<sub>2</sub> in the selective catalytic reduction of nitrogen oxides over Fe-ZSM-5 catalysts: Active sites for the conversion of NO and of NO/NO<sub>2</sub> mixtures / M. Schwidder, S. Heikens, A. De Toni, S. Geisler, M. Berndt, A. Bruckner, W. Grünert // *J. Catal.* – **2008.** – V. 259. – Issue 1. – P. 96–103.
141. Coq, B. The simultaneous catalytic reduction of NO and N<sub>2</sub>O by NH<sub>3</sub> using an Fe-zeolite-beta catalyst / B. Coq, M. Mauvezin, G. Delahay, J.-B. Butet, S. Kieger // *Appl. Catal. B.* – **2000.** – V. 27. – Issue 3. – P. 193–198.
142. Tantanak, D. A theoretical study of the formation of a nitrogen–nitrogen triple bond from RNH<sub>2</sub> and NO species: implications for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides / D. Tantanak, I.H. Hillier, M.A. Vincent // *J. Mol. Struct.-Theochem.* – **2003.** – V. 626. – Issues 1–3. – P. 239–246.

143. Yeom, Y.H. The role of NO in the mechanism of reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over a BaNa–Y catalyst / Y.H. Yeom, J. Henao, M.J. Li, W.M.H. Sachtler, E. Weitz // *J. Catal.* – **2005**. – V. 231. – Issue 1. – P. 181–193.
144. Ruggeri, M.P. Identification of nitrites/HONO as primary products of NO oxidation over Fe-ZSM-5 and their role in the Standard SCR mechanism: A chemical trapping study / M.P. Ruggeri, T. Sella, M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi // *J. Catal.* – **2014**. – V. 311. – P. 266–270.
145. Vennestrøm, P.N.R. Influence of lattice stability on hydrothermal deactivation of Cu-ZSM-5 and Cu-IM-5 zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / P.N.R. Vennestrøm, T.V.W. Janssens, A. Kustov, M. Grill, A. Puig-Molina, L.F. Lundegaard, R.R. Tiruvalam, P. Concepción, A. Corma // *J. Catal.* – **2014**. – V. 309. – P. 477–490.
146. Llabrés i Xamena, F.X. Thermal reduction of Cu<sup>2+</sup>-mordenite and re-oxidation upon interaction with H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, and NO / F.X. Llabrés i Xamena, P. Fiscaro, G. Berlier, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, C. Prestipino, S. Bordiga, E. Giamello, C. Lamberti // *J. Phys. Chem. B.* – **2003**. – V. 107. – Issue 29. – P. 7036–7044.
147. Turnes Palomino, G. Oxidation states of copper ions in ZSM-5 zeolites. A multitechnique investigation / G. Turnes Palomino, P. Fiscaro, S. Bordiga, A. Zecchina, V. Giuria, E. Giamello, C. Lamberti // *J. Phys. Chem. B.* – **2000**. – V. 104. – Issue 17. – P. 4064–4073.
148. Giordanino, F. Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu-β with similar Si/Al and Cu/Al ratios / F. Giordanino, P.N.R. Vennestrøm, L.F. Lundegaard, F.N. Stappen, S. Mossin, P. Beato, S. Bordiga, C. Lamberti // *Dalton Trans.* – **2013**. – V. 42. – Issue 35. – P. 12741–12761.
149. Borfecchia, E. Revisiting the nature of Cu sites in the activated Cu-SSZ-13 catalyst for SCR reaction / E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, F. Giordanino, H. Falsig, P. Beato, A.V. Soldatov, S. Bordiga, C. Lamberti // *Chem. Sci.* – **2015**. – V. 6. – Issue 1. – P. 548–563.
150. Godiksen, A. Operando spatially- and time-resolved XAS study on zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / A. Godiksen, F.N. Stappen, P.N.R. Vennestrøm, F. Giordanino, S.B. Rasmussen, L.F. Lundegaard, S. Mossin // *J. Phys. Chem. C.* – **2014**. – V. 118. – Issue 40. – P. 23126–23138.
151. Ganemi, B. Conversion and in situ FTIR studies of direct NO decomposition over Cu-ZSM5 / B. Ganemi, E. Björnbom, J. Paul // *Appl. Catal. B.* – **1998**. – V. 17. – Issue 4. – P. 293–311.
152. Wang, L. Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging / L. Wang, J.R. Gaudet, W. Li, D. Weng // *J. Catal.* – **2013**. – V. 306. – P. 68–77.
153. Deza, U. Local environment and nature of Cu active sites in zeolite-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> / U. Deza, I. Lezcano-Gonzalez, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale // *ACS Catal.* – **2013**. – V. 3. – Issue 3. – P. 414–427.

154. Verma, A.A. NO oxidation: A probe reaction on Cu-SSZ-13 / A.A. Verma, S.A. Bates, T. Anggara, C. Paolucci, A.A. Parekh, K. Kamasamudram, A. Yezerets, J.T. Miller, W.N. Delgass, W.F. Schneider, F.H. Ribeiro // *J. Catal.* – **2014**. – V. 312. – P. 179–190.
155. Wang, D. NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading / D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, W.S. Epling // *Catal. Today.* – **2014**. – V. 231. – P.64–74.
156. Tsai, M.-L. [Cu<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup> active site formation in Cu – ZSM-5: geometric and electronic structure requirements for N<sub>2</sub>O activation / M.-L.Tsai, R.G. Hadt, P. Vanelderen, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, E.I. Solomon // *J. Am. Chem. Soc.* – **2014**. – V.136. – Issue 9. – P. 3522–3529.
157. Gao, F. Understanding ammonia selective catalytic reduction kinetics over Cu/SSZ-13 from motion of the Cu ions // F. Gao, E.D. Walter, M. Kollar, Y. Wang, J. Szanyi, C.H. Peden // *J. Catal.* – **2014**. – V. 319. – P. 1–14.
158. Doronkin, D. E. Operando spatially- and time-resolved XAS study on zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / D.E. Doronkin, M. Casapu, T. Günter, O. Müller, R. Frahm, J.-D. Grunwaldt // *J. Phys. Chem. C.* – **2014**. – V. 118. – Issue 19. – P. 10204–10212.
159. Bates, S.A. Identification of the active Cu site in standard selective catalytic reduction with ammonia on Cu-SSZ-13 / S.A. Bates, A.A. Verma, C. Paolucci, A.A. Parekh, T. Anggara, A. Yezerets, W.F. Schneider, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro // *J. Catal.* – **2014**. – V. 312. – P. 87–97.
160. Xue, J. Characterization of copper species over Cu/SAPO-34 in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia: Relationships between active Cu sites and de-NO<sub>x</sub> performance at low temperature / J. Xue, X. Wang, G. Qi, J. Wang, M. Shen, W. Li // *J. Catal.* – **2013**. – V. 297. – P. 56–64.
161. McEwen, J. S. Integrated operando X-ray absorption and DFT characterization of Cu-SSZ-13 exchange sites during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> / J.S. McEwen, T. Anggara, W.F. Schneider, V.F. Kispersky, J.T. Miller, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro // *Catal. Today.* – **2012**. – V. 184. – Issue 1. – P. 129–144.
162. Kispersky, V. F. Low absorption vitreous carbon reactors for operando XAS: a case study on Cu/Zeolites for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / V.F. Kispersky, A.J. Kropf, F.H. Ribeiro, J.T. Miller // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2012**. – V. 14. – Issue 7. – P. 2229–2238.
163. Kieger, S. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-FAU Catalysts in oxygen-rich atmosphere / S. Kieger, G. Delahay, B. Coq, B. Neveu // *J. Catal.* – **1999**. – V. 183. – Issue 2. – P. 267–280.
164. Yu, T. Recent NH<sub>3</sub>-SCR Mechanism Research over Cu/SAPO-34 Catalyst / T.Yu, T. Hao, D. Fan, J. Wang, M. Shen, W. Li. // *J. Phys. Chem. C.* – **2014**. – V. 118. – Issue 13. – P. 6565–6575.

165. Paolucci, C. Isolation of the copper redox steps in the standard selective catalytic reduction on Cu-SSZ-13 / C. Paolucci, A.A. Verma, S.A. Bates, V.F. Kispersky, J.T. Miller, R. Gounder, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, W.H. Schneider // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2014**. – V. 53. – Issue 44. – P. 11828–11833.
166. Ruggeri, M. P. Experimental study of the NO oxidation to NO<sub>2</sub> over metal promoted zeolites aimed at the identification of the standard SCR rate determining step / M.P. Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issues 1–8. – P. 109–113.
167. Szanyi, J. Characterization of Cu-SSZ-13 NH<sub>3</sub> SCR catalysts: an in situ FTIR study / J. Szanyi, J.H. Kwak, H.Y. Zhu HY, C.H.F. Peden // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2013**. – V. 15. – Issue 7. – P. 2368–2380.
168. Yang, X.F. Heterometal incorporation in metal-exchanged zeolites enables low-temperature catalytic activity of NO<sub>x</sub> reduction / X.F. Yang, Z.L. Wu, M. Moses-Debusk, D.R. Mullins, S.M. Mahurin, R.A. Geiger, M. Kidder, C.K. Narula // *J. Phys. Chem. C.* – **2012**. – V. 116. – Issue 44. – P. 23322–23331.
169. Janssens, T.V.W. A consistent reaction scheme for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia / T.V.W. Janssens, H. Falsig, L.F. Lundegaard, P.N.R. Vennestrøm, S.B. Rasmussen, P.G. Moses, F. Giordanino, E. Borfecchia, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Godiksen, S. Mossin, P. Beato // *ACS Catal.* – **2015**. – V. 5. – Issue 5. – P. 2832–2845.
170. Arnarson, L. A complete reaction mechanism for standard and fast selective catalytic reduction of nitrogen oxides on low coverage VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>(001) catalysts / L. Arnarson, H. Falsig, S.B. Rasmussen, J.V. Lauritsen, P.G. Moses // *J. Catal.* – **2017**. – V. 346. – P. 188–197.
171. Jarvis, M. Method for converting exhaust gases from a diesel engine using nitrogen oxide absorbent / M. Jarvis, K.M. Adams // Patent US 6182443 B1 (February 6, 2001).
172. Ji, Y. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based passive NO<sub>x</sub> adsorbers for low temperature applications / Y. Ji, S. Bai, M. Crocker // *Appl. Catal. B.* – **2015**. – V. 170–171. – P. 283–292.
173. Sadokhina, N.A. H<sub>2</sub>-induced NO<sub>x</sub> adsorption/desorption over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Transient experiments and TPD study / N.A. Sadokhina, D.E. Doronkin, P.V. Pributkov, V.I. Bukhtiyarov, R.I. Kvon, A.Yu. Stakheev // *Top. Catal.* – **2011**. V. 54. – Issue 16. P. 1190–1196.
174. Sadokhina, N.A. Reactivity of surface nitrates in H<sub>2</sub>-assisted SCR of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst / N.A. Sadokhina, D.E. Doronkin, G.N. Baeva, S. Dahl, A.Yu. Stakheev // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issue 9. – P. 737–744.
175. Sadokhina, N.A. Contribution of (NO<sub>3</sub>)<sub>surf</sub> reduction to the overall mechanism of H<sub>2</sub>-promoted *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>-DeNO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / N.A. Sadokhina, A.V. Bukhtiyarov, A.I. Mytareva, R.I. Kvon, V.I. Bukhtiyarov, A.Yu. Stakheev // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issue 1. – P. 187–192.

176. Tsukamoto, Y. Development of new concept catalyst for low CO<sub>2</sub> emission diesel engine using NO<sub>x</sub> adsorption at low temperatures / Y. Tsukamoto, H. Nishioka, D. Imai, Y. Sobue, N. Takagi, T. Tanaka, T. Hamaguchi // *SAE Technical Paper 2012-01-0370* – 2012. – URL: <http://papers.sae.org/2012-01-0370/>.
177. Tamm, S. Silver as storage compound for NO<sub>x</sub> at low temperatures / S. Tamm, S. Andronova, L. Olsson // *Catal. Lett.* – **2014**. – V. 144. – Issue 4. – P. 674–684.
178. Machida, M. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> binary oxides for catalytic NO<sub>x</sub> sorption at low temperatures / M. Machida, D. Kurogi, T. Kijima // *Chem. Mater.* – **2000**. – V. 12. – Issue 10. – P. 3165–3170.
179. Sun, X. Lean NO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst at low temperatures / X. Sun, R. Qua, Y. Lei, B. Bai, H. Chang, Y. Peng, W. Su, C. Zhang, J. Li // *Catal. Today.* – **2015**. – V. 258. – Part 2. – P. 556–563.
180. Eguchi, K. Sorption of nitrogen oxides on MnO<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / K. Eguchi, T. Kondo, T. Hayashi, H. Arai // *Appl. Catal. B.* – **1998**. – V. 16. – Issue 1. – P. 69–77.
181. Stakheev, A.Yu. Selective catalytic reduction of NO with propane over CoZSM-5 containing alkaline earth cations / A.Yu. Stakheev, C.W. Lee, S.J. Park, P.J. Chong // *Appl. Catal. B.* – **1996**. – V. 9. – Issues 1–4. – P. 65–76.
182. Stakheev, A.Yu. NO<sub>2</sub> formation and its effect on the selective catalytic reduction of NO over Co/ZSM-5 / A.Yu. Stakheev, C.W. Lee, S.J. Park, P.J. Chong // *Catal. Lett.* – **1996**. – V. 38. – Issue 3. – P. 271–278.
183. Schmeisser, V. Cold start effect phenomena over zeolite SCR catalysts for exhaust gas aftertreatment / V. Schmeisser, M. Weibel, L.S. Hernando, I. Nova, E. Tronconi, M.P. Ruggeri // *SAE Int. J. Commer. Veh.* – **2013**. – V. 6. – Issue 1. – P. 190–199.
184. Haneda, M. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> binary oxides for NO<sub>x</sub> removal by sorption / M. Haneda, T. Morita, Y. Nagao, Y. Kintaichi, H. Hamada // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2001**. – V. 3. – Issue 21. – P. 4696–4700.
185. Cordatos, H. CO, NO, and H<sub>2</sub> Adsorption on ceria-supported Pd / H. Cordatos, R.J. Gorte // *J. Catal.* – **1996**. – V. 159. – Issue 1. – P. 112–118.
186. Jones S. Ceria-based catalysts for low temperature NO<sub>x</sub> storage and release / S. Jones, Y. Ji, M. Crocker // *Catal. Lett.* – **2016**. – V. 146. – Issue 5. – P. 909–917.
187. Corbos, E.C. NO<sub>x</sub> abatement for lean-burn engines under lean–rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions / E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada // *Appl. Catal. A.* – **2009**. – V. 365. – Issue 2. – P. 187–193.
188. Can, F. An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO<sub>x</sub> reduction from lean exhaust gas / F. Can, X. Courtois, S. Royer, G. Blanchard, S. Rousseau, D. Duprez // *Catal. Today.* – **2012**. – V. 197. – Issue 1. – P.144–154.

189. Bonzi, R. NO<sub>x</sub> removal over a double-bed NSR-SCR reactor configuration / R. Bonzi, L. Lietti, L. Castoldi, P. Forzatti // *Catal. Today*. – **2010**. – V. 151. – Issues 3–4. – P. 376–385.
190. Xu, L. Laboratory and vehicle demonstration of “2<sup>nd</sup>-Generation” LNT + in-situ SCR diesel NO<sub>x</sub> emission control system / L. Xu, R. McCabe, M. Dearth, W. Ruona // *SAE Int. J. Fuels Lubr.* – **2010**. – V. 3. – Issue 1. – P. 37–49.
191. Pereda-Ayo, B. Control of NO<sub>x</sub> storage and reduction in NSR bed for designing combined NSR–SCR systems / B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.R. González-Velasco // *Catal. Today*. – **2011**. – V. 172. – Issue 1. – P. 66–72.
192. Castoldi, L. Catalytic behaviour of hybrid LNT/SCR systems: Reactivity and in situ FTIR study / L. Castoldi, R. Bonzi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, S. Dzwigaj // *J. Catal.* – **2011**. – V. 282. – Issue 1. – P. 128–144.
193. Gandhi, H. Catalyst system for the reduction of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> emissions / H. Gandhi, J. Cavataio, R. Hammerle, Y. Cheng // Patent US 20040076565 A1 (April 22, 2004).
194. Li, Y. Emissions treatment system with NSR and SCR catalysts / Y. Li, M. Deeba, J.C. Dettling, J. Patchett, S. Roth // Patent US 20050129601 A1 (June 16, 2005).
195. Furbeck, H. Catalysts, systems and methods to reduce nox in an exhaust gas stream / H. Furbeck, G.S. Koermer, A. Moini, C.R. Castellano // Patent US 20080069743 A1 (March 20, 2008).
196. Wan, C.Z. Emissions treatment system with ammonia-generating and SCR catalyst / C.Z. Wan, X. Zheng, S. Stiebels, C. Wendt, S.R. Boorse // Patent US 20110173950 A1 (July 21, 2011).
197. Chen, H.-Y. Advanced Catalysts for Combined (NAC + SCR) Emission Control Systems / H.-Y. Chen, E. Weigert, J. Fedeyko, J. Cox, P. Andersen // *SAE Technical Paper 2010-01-0302*. – **2010**. – URL: <http://papers.sae.org/2010-01-0302/>.
198. Corbos, E.C. Cooperative effect of Pt–Rh/Ba/Al and CuZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub> reduction during periodic lean-rich atmosphere / E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada // *Catal. Commun.* – **2008**. – V. 10. – Issue 2. – P. 137–141.
199. Sullivan, J.A. A combination of NO<sub>x</sub> trapping materials and urea-SCR catalysts for use in the removal of NO<sub>x</sub> from mobile diesel engines / J.A. Sullivan, O. Keane // *Appl. Catal. B*. – **2007**. – V. 70. – Issue 1–4. – P. 205–214.
200. Colombo, M. NO<sub>2</sub> adsorption on Fe- and Cu-zeolite catalysts: The effect of the catalyst red–ox state / M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi // *Appl. Catal. B*. – **2012**. – V. 111–112. – P. 433–444.
201. Stakheev, A.Yu. Mechanism of low-temperature NO<sub>x</sub> storage for reducing NO<sub>x</sub> cold start emission / A.Yu. Stakheev, I.S. Mashkovsky, G.O. Bragina, G.N. Baeva, N.S. Telegina, K. Malmstrøm Larsen, A.L. Kustov, J.R. Thøgersen // *Top. Catal.* – **2016**. – V. 59. – Issue 10. – P. 931–937.

202. Kustov, A.L. Activity and deactivation of sulphated TiO<sub>2</sub>- and ZrO<sub>2</sub>-based V, Cu, and Fe oxide catalysts for NO abatement in alkali containing flue gases / A.L. Kustov, S.B. Rasmussen, R. Fehrmann, P. Simonsen // *Appl. Catal. B.* – **2007.** – V. 76. – Issues 1–2. – P. 9–14.
203. Peña, D.A. TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>: I. Evaluation and characterization of first row transition metals / D.A. Peña, B.S. Uphade, P.G. Smirniotis // *J. Catal.* – **2004.** – V. 221. – Issue 2. – P. 421–431.
204. Peña, D.A. Identification of surface species on titania-supported manganese, chromium, and copper oxide low-temperature SCR catalysts / D.A. Peña, B.S. Uphade, E.P. Reddy, P.G. Smirniotis // *J. Phys. Chem. B.* – **2004.** – V. 108. – Issue 28. – P. 9927–9936.
205. Xu, W. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst / W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, H. He // *Catal. Commun.* – **2008.** – V. 9. – Issue 6. – P. 1453–1457.
206. Wang, X. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles as superior catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> / X. Wang, K. Gui // *J. Environ. Sci.* – **2013.** – V. 25. – Issue 12. – P. 2469–2475.
207. Zhang, Y. BiMnO<sub>3</sub> perovskite catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature / Y. Zhang, D. Wang, J. Wang, Q. Chen, Z. Zhang, X. Pan, Z. Miao, B. Zhang, Z. Wu, X. Yang // *Chin. J. Catal.* – **2012.** – V. 33. – Issue 9. – P. 1448–1454.
208. Casanova, M. Mixed iron–erbium vanadate NH<sub>3</sub>-SCR catalysts / M. Casanova, J. Llorca, A. Sagar, K. Scherzanz, A. Trovarelli // *Catal. Today.* – **2015.** – V. 241. – P. 159–168.
209. Marbán, G. Mechanism of low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon-supported Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Active phase and role of surface NO species / G. Marbán, T. Valdés-Solís, A. Fuertes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2004.** – V. 6. – Issue 2. – P. 453–464.
210. Busca, G. Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: A review / G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti // *Appl. Catal. B.* – **1998.** – V. 18. – Issues 1–2. – P. 1–36.
211. Li, J.H. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over metal oxide and zeolite catalysts-A review / J.H. Li, H. Chang, L. Ma, J.M. Hao, R.T. Yang // *Catal. Today.* – **2011.** – V. 175. – Issue 1. – P. 147–156.
212. Kang, M. Manganese oxide catalysts for NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> at low temperatures / M. Kang, E.D. Park, J.M. Kim, J.E. Yie // *Appl. Catal. A.* – **2007.** – V. 327. – Issue 2. – P. 261–269.
213. Wu, Z. Effect of transition metals addition on the catalysts of manganese/titania for low temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia / Z. Wu, B. Jiang, Y. Liu // *Appl. Catal. B.* – **2008.** – V. 79. – Issue 4. – P. 347–355.
214. Stanculescu, M. Low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-containing catalysts / M. Stanculescu, G. Caravaggio, A. Dobri, J. Moir, R. Burich, J.-P. Charland, P. Bultink // *Appl. Catal. B.* – **2012.** – V. 123–124. – P. 229–240.

215. Chen, Z. Cr-Mn mixed-oxide catalyst for selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperature / Z. Chen, Q. Yang, H. Li, X. Li, L. Wang, S.C. Tsang // *J. Catal.* – **2010**. – V. 276. – Issue 1. – P. 56–65.
216. Sultana, A. Influence of support on the activity of Mn supported catalysts for SCR of NO with ammonia / A.Sultana, M. Sasaki, H. Hamada // *Catal. Today.* – **2012**. – V. 185. – Issue 1. – P. 284–289.
217. Tang, X. Low-temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts / X. Tang, J. Hao, H. Yi, J. Li // *Catal. Today.* – **2007**. – V. 126. – Issues 3–4. – P. 406–411.
218. Kang, M. Cu–Mn mixed oxides for low temperature NO reduction with  $\text{NH}_3$  / M. Kang, E.D. Park, J.M. Kim, J.E. Yie // *Catal. Today.* – **2006**. – V. 111. – P. 236–241.
219. Lian, Z. Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  at low temperatures / Z. Lian, F. Liu, H. He, X. Shi, J. Mo, Z. Wu // *Chem. Eng. J.* – **2014**. – V. 250. – P. 390–398.
220. Qi, G. Low temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  over USY supported manganese–oxide-based catalysts / G. Qi, R.T. Yang, R. Chang // *Catal. Lett.* – **2003**. – V. 87. – Issues 1–2. – P. 67–71.
221. Cao, F. The activity and characterization of  $\text{MnO}_x\text{–CeO}_2\text{–ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  / F. Cao, J. Xiang, S. Su, P. Wang, L. Sun, S. Hu, S. Lei // *Chem. Eng. J.* – **2014**. – V. 243. – P. 347–354.
222. Fang, D. Thermodynamic calculation for the activity and mechanism of Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst doped transition metals for SCR at low temperature / D. Fang, F. He, D. Mei, Z. Zhang, J. Xie, H. Hu // *Catal. Commun.* – **2014**. – V. 52. – P. 45–48.
223. Qu, L. Support modification for improving the performance of  $\text{MnO}_x\text{–CeO}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  / L. Qu, C. Li, G. Zeng, M. Zhang, M. Fu, J. Ma, F. Zhan, D. Luo // *Chem. Eng. J.* – **2014**. – V. 242. – P. 76–85.
224. Thirupathi, B. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO<sub>2</sub> catalyst and its effect on the selective reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low-temperatures / B. Thirupathi, P.G. Smirniotis // *Appl. Catal. B.* – **2011**. – V. 110. – P. 195–206.
225. Thirupathi, B. Nickel-doped Mn/TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the low-temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$ : Catalytic evaluation and characterizations / B. Thirupathi, P.G. Smirniotis // *J. Catal.* – **2012**. – V. 288. – P. 74–83.
226. Zhang, D. In situ supported  $\text{MnO}_x\text{–CeO}_x$  on carbon nanotubes for the low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  / D. Zhang, L. Zhang, L. Shi, C. Fang, H. Li, R. Gao, L. Huang, J. Zhang // *Nanoscale.* – **2013**. – V. 5. – P. 1127–1136.

227. Casapu, M. Screening of doped  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts for low-temperature NO-SCR / M. Casapu, O. Kröcher, M. Elsener // *Appl. Catal. B.* – **2009.** – V. 88. – Issues 1–2. – P. 413–419.
228. Chen, L. Effect of water vapor on  $\text{NH}_3\text{-NO/NO}_2$  SCR performance of fresh and aged  $\text{MnO}_x\text{-NbO}_x\text{-CeO}_2$  catalysts / L. Chen, Z. Si, X. Wu, D. Weng, Z. Wu // *J. Environ. Sci.* – **2015.** – V. 31. – P. 240–247.
229. Ma, Z. Effects of  $\text{WO}_3$  doping on stability and  $\text{N}_2\text{O}$  escape of  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides as a low-temperature SCR catalyst / Z. Ma, X. Wu, Y. Feng, Z. Si, D. Weng // *Catal. Commun.* – **2015.** – V. 69. – P. 188–192.
230. Kapteijn, F. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia / F. Kapteijn, L. Smgoredjo, A. Andrei, J.A. Moulijn // *Appl. Catal. B.* – **1994.** – V. 3. – Issues 2–3. – P. 173–189.
231. Tang, X. Origination of  $\text{N}_2\text{O}$  from NO reduction by  $\text{NH}_3$  over  $\beta\text{-MnO}_2$  and  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  / X. Tang, J.H. Li, L. Sun, J.M. Hao // *Appl. Catal. B.* – **2010.** – V. 99. – Issues 1–2. – P. 156–162.
232. Long, R.Q. Low temperature selective catalytic reduction (SCR) of NO with  $\text{NH}_3$  over Fe-Mn based catalysts / R.Q. Long, R.T. Yang, R. Chang // *Chem. Commun.* – **2002.** – V. 5. – P. 452–453.
233. Qi, G.  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  at low temperature / G. Qi, R.T. Yang, R. Chang // *Appl. Catal. B.* – **2004.** – V. 51. – Issue 2. – P. 93–106.
234. Qi, G. Performance and kinetics study for low temperature SCR of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst / G. Qi, R.T. Yang // *J. Catal.* – **2003.** – V. 217. – Issue 2. – P. 434–441.
235. Murugan, B. Nature of manganese species in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$  solid solution synthesized by the solution combustion route / B. Murugan, A.V. Ramaswamy // *Chem. Mater.* – **2005.** – V. 17. Issue 15. – P. 3983–3993.
236. Wu, X. Effects of adsorbed and gaseous  $\text{NO}_x$  species on catalytic oxidation of diesel soot with  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  mixed oxides / X. Wu, F. Lin, H. Xu, D. Weng // *Appl. Catal. B.* – **2010.** – V. 96. – Issues 1–2. – P. 101–109.
237. Chen, H. Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation / H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi // *Appl. Catal. B.* – **2001.** – V. 32. – Issue 3. – P. 195–204.
238. Liang, Q. Oxygen activation on Cu/Mn-Ce mixed oxides and the role in diesel soot oxidation / Q. Liang, X. Wu, D. Weng, H. Xu // *Catal. Today.* – **2008.** – V. 139. – Issues 1–2. – P. 113–118.
239. Casapu, M. Characterization of Nb-containing  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  / M. Casapu, O. Krocher, M. Mehring, M. Nachtgeal, C. Borca, M. Harfouche, D. Grolimund // *J. Phys. Chem. C.* – **2010.** – V. 114. – Issue 21. – P. 9791–9801.

240. Qu, R.Y. Relationship between structure and performance of a novel cerium–niobium binary oxide catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> / R.Y. Qu, X. Gao, K.F. Cen, J.H. Li // *Appl. Catal. B.* – **2013.** – V. 142–143. – P. 290–297.
241. Van der Grift, C.J.G. The shell DENO<sub>x</sub> system for low temperature NO<sub>x</sub> removal / C.J.G. Van der Grift, A.F. Woldhuis, O.L. Maaskant // *Catal. Today.* – **1996.** – V. 27. – Issues 1–2. – P. 23–27.
242. Wong, W.C. Reduction of NO with NH<sub>3</sub> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts / W.C. Wong, K. Nobe // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **1986.** – V. 25. – Issue 2. – P. 179–186.
243. Qi, G. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over iron and manganese oxides supported on titania / G. Qi, R.T. Yang // *Appl. Catal. B.* – **2003.** – V. 44. – Issue 3. – P. 217–225.
244. Fang, D. Identification of MnO<sub>x</sub> species and Mn valence states in MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for low temperature SCR / D. Fang, J. Xie, H. Hu, H. Yang, F. He, Z. Fu // *Chem. Eng. J.* – **2015.** – V. 271. – P. 23–30.
245. Jiang, B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared by different methods / B. Jiang, Y. Liu, Z. Wu // *J. Hazard. Mater.* – **2009.** – V. 162. – P. 1249–1254.
246. Pappas, D.K. Novel manganese oxide confined interweaved titania nanotubes for the low-temperature Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / D.K. Pappas, T. Boningari, P. Boolchand, P.G. Smirniotis // *J. Catal.* – **2016.** – V. 334. – P. 1–13.
247. Park, K.H. Reversibility of Mn Valence State in MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Low-temperature Selective Catalytic Reduction for NO with NH<sub>3</sub> / K.H. Park, S.M. Lee, S.S. Kim, D.W. Kwon, S.C. Hong // *Catal. Lett.* – **2013.** – V. 143. – P. 246–253.
248. Smirniotis, P.G. Manganese oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>: A comparison for low-temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> / P.G. Smirniotis, P.M. Sreekanth, D.A. Peña, R.G. Jenkins // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2006.** – V. 45. – P. 6436–6443.
249. Криворученко, Д.С. «Бифункциональный» катализатор Mn-Ce/БЕТА селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком / Д.С. Криворученко, Н.С. Телегина, Д.А. Бокарев, А.Ю. Стахеев // *Кинетика и катализ.* – **2015.** – Т. 56. – Номер 6. – С. 729–734.
250. Wu, Z. Ceria modified MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> as a superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub> at low-temperature / Z. Wu, R. Jin, Y. Liu, H. Wang // *Catal. Commun.* – **2008.** – V. 9. – Issue 13. – P. 2217–2220.
251. Wu, Z. Effect of ceria doping on SO<sub>2</sub> resistance of Mn/TiO<sub>2</sub> for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperature / Z. Wu, R. Jin, H. Wang, Y. Liu // *Catal. Commun.* – **2009.** – V. 10. – Issue 6. – P. 935–939.

252. Kijlstra, W.S. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I. Adsorption and desorption of the single reaction components / W.S. Kijlstra, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Bliet // *J. Catal.* – **1997**. – V. 171. – Issue 1. – P. 208–218.
253. Kijlstra, W.S. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over MnO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. II. Reactivity of adsorbed NH<sub>3</sub> and NO complexes / W.S. Kijlstra, D.S. Brands, H.I. Smit, E.K. Poels, A. Bliet // *J. Catal.* – **1997**. – V. 171. – Issue 1. – P. 219–230.
254. Qi, G.S. Characterization and FTIR Studies of MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalyst for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> / G.S. Qi, R.T. Yang // *J. Phys. Chem. B.* – **2004**. – V. 108. – Issue 40. – P. 15738–15747.
255. Marbán, G. Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over carbon-supported Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Role of surface NH<sub>3</sub> species: SCR mechanism / G. Marbán, T. Valdés-Solís, A. Fuertes // *J. Catal.* – **2004**. – V. 226. – Issue 1. – P. 138–155.
256. Eigenmann, F. Selective reduction of NO by NH<sub>3</sub> over manganese-cerium mixed oxides: Relation between adsorption, redox and catalytic behavior / F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker // *Appl. Catal. B.* – **2006**. – V. 62. – Issues 3–4. – P. 311–318.
257. Kasaoka, S. Reduction rate of NO, NO<sub>2</sub> and equimolar mixture of NO-NO<sub>2</sub> with NH<sub>3</sub> over various metal oxide catalysts supported on TiO<sub>2</sub> / S. Kasaoka, T. Yamanaka, E. Sasaoka // *J. Fuel Soc. Jpn. (Nenryou Kyoukaishi)*. – **1977**. – V. 56. – Issue 10. – P. 834–840 (на японском языке).
258. Kasaoka, S. Effect of mole ratio of inlet NO<sub>2</sub>/NO and contribution of oxygen in catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia / S. Kasaoka, E. Sasaoka, T. Yamanaka, M. Ono // *Chem. Soc. Jpn. (Nippon Kagaku Kaishi)*. – **1978**. – № 6. – P. 874–881 (на японском языке).
259. Kato, A. Reaction between NO, and NH<sub>3</sub> on iron oxide-titanium oxide catalyst / A. Kato, S. Matsuda, T. Kamo, F. Nakajima, H. Kuroda, T. Narita // *J. Phys. Chem.* – **1981**. – V. 85. – Issue 26. – P. 4099–4102.
260. Tuenter, G. Kinetics and mechanism of the NO<sub>x</sub> reduction with NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst / G. Tuenter, W.F. van Leeuwen, L.J.M. Sneyers // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – **1986**. – V. 25. – Issue 4. – P. 633–636
261. Koebel, M. Selective catalytic reduction of NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures / M. Koebel, G. Madia, M. Elsener // *Catal. Today*. – **2002**. – V. 73. – Issues 3–4. – P. 239–247.
262. Koebel, M. Enhanced reoxidation of vanadia by NO<sub>2</sub> in the fast SCR reaction / M. Koebel, G. Madia, F. Raimondi, A. Wokaun // *J. Catal.* – **2002**. – V. 209. – Issue 1. – P. 159–165.
263. Li, Y. WO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, a promising catalyst for selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> in diesel exhaust / Y. Li, H. Cheng, D. Li, Y. Qin, Y. Xie, S. Wang // *Chem. Commun.* – **2008**. – V. 12. – P. 1470–1472.

264. Blanco, J. Alumina- and titania-based monolithic catalysts for low temperature selective catalytic reduction of nitric oxides / J. Blanco, P. Avila, S. Suarez, J.A. Martin, C. Knapp // *Appl. Catal. B.* – **2000.** – V. 28. – Issues 3-4. – P. 235–244.
265. Uddin, Md.A. Characteristics of the low temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over TiO<sub>2</sub> / Md.A. Uddin, K. Shimizu, K. Ishibe, E. Sasaoka // *J. Mol. Catal.* – **2009.** – V. 309. – Issue 1–2. – P. 178–183.
266. Brandin, J.G.M. Catalytic reduction of nitrogen oxides on mordenite: Some aspect on the mechanism / J.G.M. Brandin, L.A.H. Andersson, C.U.I. Odenbrand // *Catal. Today.* – **1989.** – V. 4. – Issue 2. – P. 187–203.
267. Balle, P. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> on Fe/HBEA zeolite catalysts in oxygen-rich exhaust / P. Balle, B. Geiger, S. Kureti // *Appl. Catal. B.* – **2009.** – V. 85. – Issues 3–4. – P. 109–119.
268. Mihai, O. The effect of NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> feed ratio on the NH<sub>3</sub>-SCR system over Cu-Zeolites with varying copper loading / O. Mihai, C.R. Widyastuti, A. Kumar, J. Li, S.Y. Joshi, K. Kamasamudram, N.W. Currier, A. Yezerets, L. Olsson // *Catal. Lett.* – **2014.** – V. 144. – Issue 1. – P. 70–80.
269. Devadas, M. Influence of NO<sub>2</sub> on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5 / M. Devadas, O.Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann // *Appl. Catal. B.* – **2006.** – V. 67. – Issues 3–4. – P. 187–196
270. Ellmers, I. SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 – The influence of the Fe content / I. Ellmers, R. Pérez Vélez, U. Bentrup, W. Schwieger, A. Brückner, W. Grünert // *Catal. Today.* – **2015.** – V. 258. – Part 2. – P. 337–346.
271. Wallin, M. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over zeolite H-ZSM-5: influence of transient ammonia supply / M. Wallin, C.-J. Karlsson, M. Skoglundh, A. Palmqvist // *J. Catal.* – **2003.** – V. 218. – Issue 2. – P. 354–364.
272. Colombo, M. A comparative study of the NH<sub>3</sub>-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst / M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi // *Catal. Today.* – **2010.** – V. 151. – Issues 3–4. – P. 223–230.
273. Shi, X. NH<sub>3</sub>-SCR Performance of fresh and hydrothermally aged Fe-ZSM-5 in standard and fast selective catalytic reduction reactions / X. Shi, F. Liu, L. Xie, W. Shan, H. He // *Environ. Sci. Technol.* – **2013.** – V. 47. – Issue 7. – P. 3293–3298.
274. Luo, J.-Y. Spatially resolving SCR reactions over a Fe/zeolite catalyst / J.-Y. Luo, X. Hou, P. Wijayakoon, S.J. Schmieg, W. Li, W.S. Epling // *Appl. Catal. B.* – **2011.** – V. 102. – Issues 1–2. – P. 110–119.

275. Kwak, J.H. The effect of copper loading on the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-SSZ-13 / J.H. Kwak, D. Tran, J. Szanyi, C.H.F. Peden, J.H. Lee // *Catal. Lett.* – **2012.** – V. 142. – Issue 3. – P. 295–301.
276. Delahay, G. The origin of N<sub>2</sub>O formation in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> in O<sub>2</sub> rich atmosphere on Cu-faujasite catalysts / G. Delahay, B. Coq, S. Kieger, B. Neveu // *Catal. Today.* – **1999.** – V. 54. – Issue 4. – P. 431–438.
277. Savara, A. TPD of nitric acid from BaNa–Y: evidence that a nanoscale environment can alter a reaction mechanism/ A. Savara, A. Danon, W.M.H. Sachtler, E. Weitz // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2009.** – V. 11. – Issue 8. – P. 1180–1188.
278. Gieshoff, J. Improved SCR Systems for Heavy-Duty Applications / J. Gieshoff, A. Schäfer-Sindlinger, P.C. Spurk, J.A.A. van der Tillaart, G. Garr, G. // *SAE Technical Paper 2000-01-0189.* – **2000.** – URL: <http://papers.sae.org/2000-01-0189/>.
279. Chandler, G.R. Integrated SCR and continuously regenerating trap system to meet future NO<sub>x</sub> and PM legislation / G.R. Chandler, B.J. Cooper, J.P. Harris, J.E. Thoss, A. Uusimäki, A.P. Walker, J.P. Warren // *SAE Technical Paper 2000-01-0188.* – **2000.** – URL: <http://papers.sae.org/2000-01-0188/>.
280. Koebel, M. Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures / M. Koebel, M. Elsener, G. Madia // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2001.** – V. 40. – Issue 1. – P. 52–59.
281. Ciardelli, C. A “Nitrate Route” for the low temperature “Fast SCR” reaction over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> commercial catalyst / C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad // *Chem. Commun.* – **2004.** – Issue 23. – P. 2718–2719.
282. Nova, I. NH<sub>3</sub>–NO/NO<sub>2</sub> chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction / I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad // *Catal. Today.* – **2006.** – V. 114. – Issue 1. – P. 3–12.
283. Ciardelli, C. Reactivity of NO/NO<sub>2</sub>–NH<sub>3</sub> SCR system for diesel exhaust aftertreatment: Identification of the reaction network as a function of temperature and NO<sub>2</sub> feed content / C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel, B. Krutzsch // *Appl. Catal. B.* – **2007.** – V. 70. – Issues 1–4. – P. 80–90.
284. Grossale, A. Ammonia blocking of the “Fast SCR” reactivity over a commercial Fe-zeolite catalyst for Diesel exhaust aftertreatment / A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi // *J. Catal.* – **2009.** – V. 265. – Issue 2. – P. 141–147.
285. Despres, J. Adsorption and desorption of NO and NO<sub>2</sub> on Cu-ZSM-5 / J. Despres, M. Koebel, O. Kröcher, M. Elsener, A. Wokaun // *Microporous Mesoporous Mater.* – **2003.** – V. 58. – Issue 2. – P. 175–183.

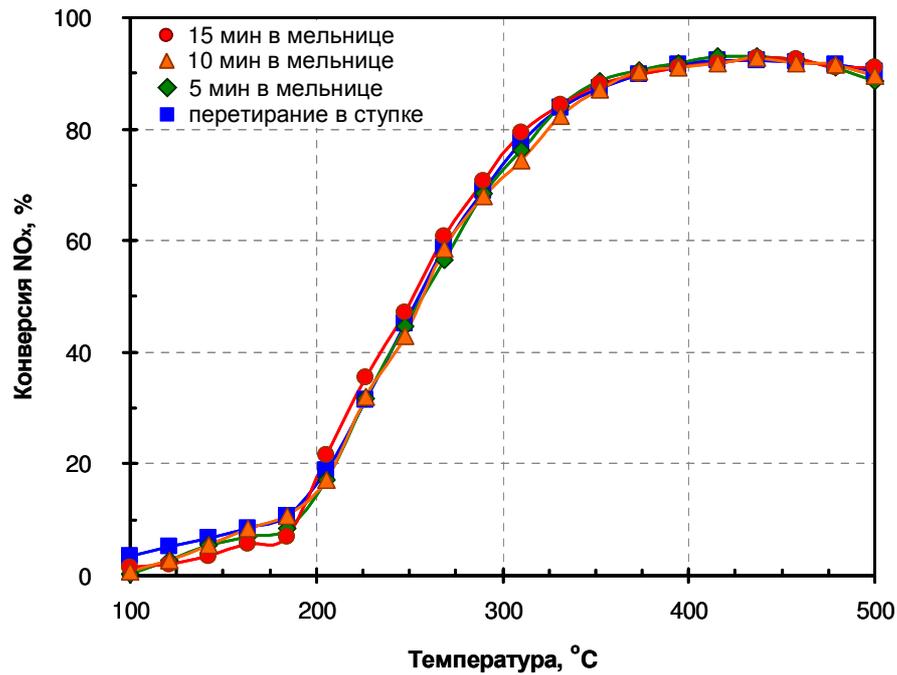
286. Kumar, M.S. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: Part II. Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies / M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner // *J. Catal.* – **2006**. – V. 239. – Issue 1. – P. 173–186.
287. Sjövall, H. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Cu-ZSM-5 – The effect of changing the gas composition / H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell, R.J. Blint // *Appl. Catal. B.* – **2006**. – V. 64. – Issues 3–4. – P. 180–188.
288. Forzatti, P. Enhanced NH<sub>3</sub> Selective Catalytic Reduction for NO<sub>x</sub> Abatement / P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2009**. – V. 48. – Issue 44. – P. 8366–8368.
289. Marchitti, F. Enhancing the low-T NH<sub>3</sub>-SCR activity of a commercial Fe-zeolite catalyst by NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> dosing: an experimental and modeling study / F. Marchitti, E. Barker Hemings, I. Nova, P. Forzatti, E. Tronconi // *Emiss. Control Sci. Technol.* – **2016**. – V. 2. – Issue 1. – P. 1–9.
290. Stakheev, A.Yu. Integrated DeNO<sub>x</sub>–DeSoot catalytic systems with improved low-temperature performance / A.Yu Stakheev, G.N. Baeva, G.O. Bragina, N.S. Teleguina, A.L. Kustov, M. Grill, J.R. Thøgersen // *Top. Catal.* – **2013**. – V. 56. – Issues 1–8. – P. 427–433.
291. Stakheev, A.Yu. Catalyst composition and method for use in selective catalytic reduction of nitrogen oxides / A.Yu. Stakheev, M. Grill, A. Kustov // Patent US 20140294706 A1 (October 2, 2014).
292. Malyala, R. High temperature ammonia SCR catalyst and method of using the catalyst / R. Malyala, S. Iretskaya, S.J. Golden // Patent US 8802582 B2 (August 12, 2014).
293. Seyler, M. Catalytic converter for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides in the exhaust gas of diesel engines / M. Seyler, N. Soeger, K. Adelman, P. Spurk // Patent US 20140041366 A1 (February 13, 2014).
294. Kilmartin, J. Aluminosilicate or silicoaluminophosphate molecular sieve/manganese octahedral molecular sieve as catalysts for treating exhaust gas / J. Kilmartin, J.M. Fisher, J.E. Collier, D. Thompsett, R.R. Rajaram // Patent WO 2014141199 A1 (September 18, 2014).
295. Salazar, M. Hybrid catalysts—an innovative route to improve catalyst performance in the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> / M. Salazar, R. Becker, W. Grünert // *Appl. Catal. B.* – **2015**. – V. 165. – P. 316–327.
296. Salazar, M. Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>: The influence of component separation on the performance of hybrid systems // M. Salazara, S. Hoffmann, O.P. Tkachenko, R. Becker, W. Grünert // *Appl. Catal. B.* – **2016**. – V. 182. – P. 213–219.
297. Доронкин, Д.Е. Fe-цеолитные катализаторы селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком: диссертация кандидата химических наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 2010.

298. Neeft, J.P.A Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study / J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn // *Appl. Catal. B.* – 1996. – V. 8. – Issue 1. – P. 57–78.
299. Iwasaki, M. Transient reaction analysis and steady-state kinetic study of selective catalytic reduction of NO and NO + NO<sub>2</sub> by NH<sub>3</sub> over Fe/ZSM-5 / M. Iwasaki, K. Yamazaki, H. Shinjoh // *Appl. Catal. A.* – **2009.** – V. 366. – Issue 1. – P. 84–92.
300. Huang, H.Y. Kinetics of selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> on Fe-ZSM-5 catalyst / H.Y. Huang, R.Q. Long, R.T. Yang // *Appl. Catal. A.* – **2002.** – V. 235. – Issues 1–2. – P. 241–251.
301. Качала В.В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращения газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В.В. Качала, Л.Л. Хемчян, А.С. Кашин, Н.В. Орлов, А.А. Грачев, С.С. Залесский, В.П. Анаников // *Успехи химии.* – **2013.** – Т. 82. – № 7. – С. 648–685.
302. Кашин, А.С. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А.С. Кашин, В.П. Анаников // *Изв. АН Сер. Хим.* – **2011.** – №12. – С. 2551–2556.
303. Schuler, A. NH<sub>3</sub>-SCR on Fe zeolite catalysts – From model setup to NH<sub>3</sub> dosing / A. Schuler, M. Votsmeier, P. Kiwic, J. Gieshoff, W. Hauptmann, A. Drochner, H. Vogel // *Chem. Eng. J.* – **2009.** – V. 154. – Issues 1–3. – P. 333–340.
304. Kröcher, O. Investigation of the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> on Fe-ZSM5 monolith catalysts / O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann // *Appl. Catal. B.* – **2006.** – V. 66. – Issues 3–4. – P. 208–216.
305. Devadas, M. Catalytic investigation of Fe-ZSM5 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> / M. Devadas, O. Kröcher, A. Wokaun // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **2005.** – V. 86. – Issue 2. – P. 347–354.
306. Nedyalkova, R. Experimental evidence of the mechanism behind NH<sub>3</sub> overconsumption during SCR over Fe-zeolites / R. Nedyalkova, K. Kamasamudram, N.W. Currier, J. Li, A. Yezerets, L. Olsson // *J. Catal.* – **2013.** – V. 299. – P. 101–108.
307. Brandenberger, S. The role of Brønsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5 / S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Wokaun, A. Tissler, R. Althoff // *J. Catal.* – **2009.** – V. 268. – Issue 2. – P. 297–306.
308. Li, M. An acid catalyzed step in the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> / M. Li, Y. Yeom, E. Weitz, W.M.H. Sachtler // *Catal. Lett.* – **2006.** – V. 112. – Issues 3–4. – P. 129–132.
309. Grossale, A. NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> SCR for diesel exhausts aftertreatment: Reactivity, mechanism and kinetic modelling of commercial Fe- and Cu-promoted zeolite catalysts / A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, M. Weibel // *Top. Catal.* – **2009.** – V. 52. – Issues 13–20. – P. 1837–1841.

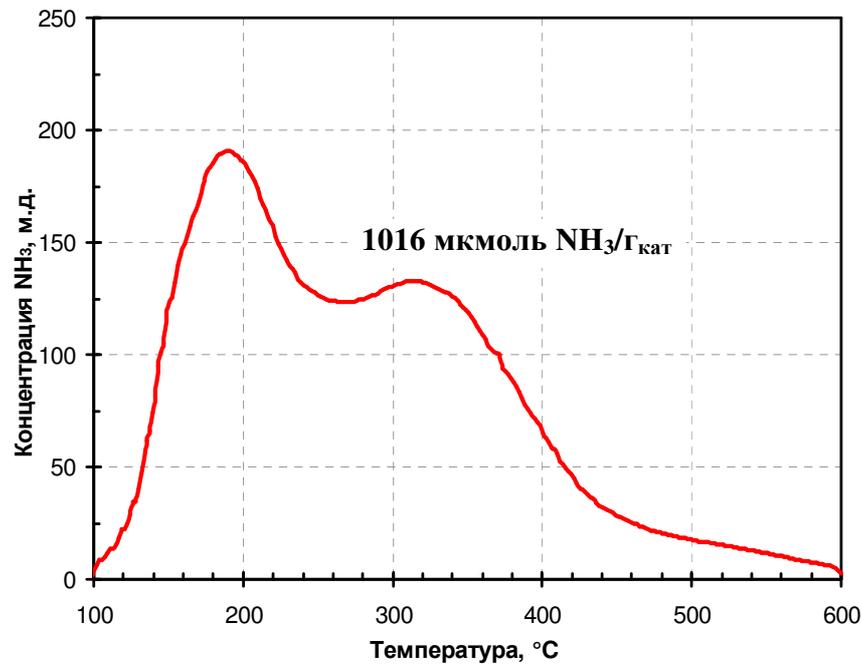
310. Schwidder, M. The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. / M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, U. Bentrup, J. Pérez-Ramírez, A. Brückner, W. Grünert // *Microporous Mesoporous Mater.* – **2008**. – V. 111. – Issues 1–3. – P. 124–133.
311. Ruggeri, M.P. FTIR in situ mechanistic study of the NH<sub>3</sub> NO/NO<sub>2</sub> “Fast SCR” reaction over a commercial Fe-ZSM-5 catalyst / M.P. Ruggeri, A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, H. Jirglova, Z. Sobalik // *Catal. Today*. – **2012**. – V.184. – Issue 1. – P. 107–114.
312. Li, J. A DFT Study toward understanding the high activity of Fe-exchanged zeolites for the “Fast” selective catalytic reduction of nitrogen oxides with ammonia / J. Li, S. Li // *J. Phys. Chem. C*. – **2008**. – V. 112. – Issue 43. – P. 16938–16944.
313. Brüggemann, T.C. Theoretical investigation of the mechanism of the oxidation of nitrogen Oxide on iron-form zeolites in the presence of water / T.C. Brüggemann, F.J. Keil // *J. Phys. Chem. C*. – **2011**. – V. 115. – Issue 48. – P. 23854–23870.
314. Doronkin, D.E. Nature of active sites in a Fe-Beta catalyst for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by NH<sub>3</sub> / D.E. Doronkin, A.Yu. Stakheev, A.V. Kucherov, N.N. Tolkachev, G.O. Bragina, G.N. Baeva, P. Gabrielson, I. Gekas, S. Dahl // *Mendeleev Commun.* – **2007**. – V. 17. – Issue 6. – P. 309–310.
315. Mulla, S.S. NO<sub>2</sub> inhibits the catalytic reaction of NO and O<sub>2</sub> over Pt / S.S. Mulla, N. Chen, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro // *Catal. Lett.* – **2005**. – V. 100. – Issues 3–4. – P. 267–270.
316. Metkar, P.S. Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: Comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts / P.S. Metkar, V. Balakotaiah, M.P. Harold // *Catal. Today*. – **2012**. – V.184. – Issue 1. – P. 115–128.
317. Wang, Y. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>/activated carbon honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures / Y. Wang, C. Ge, L. Zhan, C. Li, W. Qiao, L. Ling // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2012**. – V. 51. – Issue 36. – P. 11667–11673.
318. Wang, J. Cerium-stabilized Cu-SSZ-13 catalyst for the catalytic removal of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> / J. Wang, Z. Peng, H. Qiao, H. Yu, Y. Hu, L. Chang, W. Bao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2016**. – V. 55. – Issue 5. – P. 1174–1182.
319. Lai, S. The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and in situ surface reaction for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> / S. Lai, D. Meng, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, Z. Zhang, G. Lu // *RSC Adv.* – **2015**. – V. 5. – Issue 110. – P. 90235–90244.
320. Zhang, C. Research progress in the SO<sub>2</sub> resistance of Mn-Ce SCR catalysts / C. Zhang, X. Xiaopeng // *Chem. Ind. Eng. Prog.* – **2015**. – V. 34. – Issue 7. – P. 1866–1871, 1932 (на китайском языке).
321. Atribak, I. Combined removal of diesel soot particulates and NO<sub>x</sub> over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides / I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García // *J. Catal.* – **2008**. – V. 259. – Issue 1. – P. 123–132.

322. Zhang, Q. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over monolith catalyst of MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Q. Zhang, C. Qiu, H. Xu, T. Lin, Z. Lin, M. Gong, Y. Chen // *Catal. Today*. – **2011**. – V. 175. – Issue 1. – P. 171–176.
323. Döbber, D. MnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the total oxidation of methane and chloromethane / D. Döbber, D. Kießling, W. Schmitz, G. Wendt // *Appl. Catal. B*. – **2004**. – V. 52. – Issue 2. – P. 135–143.
324. Arena, F. Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts / F. Arena, T. Torre, C. Raimondo, A. Parmaliana // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – **2001**. – V. 3. – Issue 10. – P. 1911–1917.
325. Shen, B. The effect of Ce-Zr on NH<sub>3</sub>-SCR activity over MnO<sub>x</sub>(0.6)/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> at low temperature / B. Shen, Y. Wang, F. Wang, T. Liu // *Chem. Eng. J.* – **2014**. – V. 236. – P. 171–180.
326. Ettireddy, P.R. Surface characterization studies of TiO<sub>2</sub> supported manganese oxide catalysts for low temperature SCR of NO with NH<sub>3</sub> / P.R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P. G. Smirniotis // *Appl. Catal. B*. – **2007**. – V. 76. – Issues 1–2. – P. 123–134.
327. Yavuz, B.O. Zeolite-containing oxidation catalyst and method of use / B.O. Yavuz, K.E. Voss, M. Deeba, J.R. Adomaitis, R.J. Farrauto // Patent US 20050201916 A1 (September 15, 2005).
328. Raso, R.A. Physical mixtures of CeO<sub>2</sub> and zeolites as regenerable indoor air purifiers: adsorption and temperature dependent oxidation of VOC / R.A. Raso, P.R. Stoessel, W.J. Stark // *J. Mater. Chem. A*. – **2014**. – V. 2. – Issue 34. – P. 14089–14098.
329. Gaálová, J. Zeolite and mixed oxide catalysts for VOCs oxidation // J. Gaálová, K. Jiráková, J. Klempa, O. Šolcová, I. Maupin, J. Mijoin, P. Magnoux, J. Barbier, Jr. // *WSEAS Trans. Environ. Dev.* – **2014**. – V. 10. – P. 135–144.
330. Stakheev, A.Yu. Combined NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction and NH<sub>3</sub>-slip oxidation activity of composite [Fe-Beta + Fe(Mn)MCM-48] catalysts / A.Yu. Stakheev, D.A. Bokarev, A.I. Mytareva, R.K. Parsapur, P. Selvam // *Mendeleev Commun.* – **2014**. – V. 24. – Issue 5. – P. 313 – 315.
331. Мытарева, А.И. Композитные катализаторы процессов селективного каталитического восстановления NO<sub>x</sub> и окисления остаточного NH<sub>3</sub> / А.И. Мытарева, Д.А. Бокарев, Г.Н. Баева, Д.С. Криворученко, А.Ю. Белянкин, А.Ю. Стахеев // *Нефтехимия*. – **2016**. – Т. 56. – № 3. – С. 228–233.

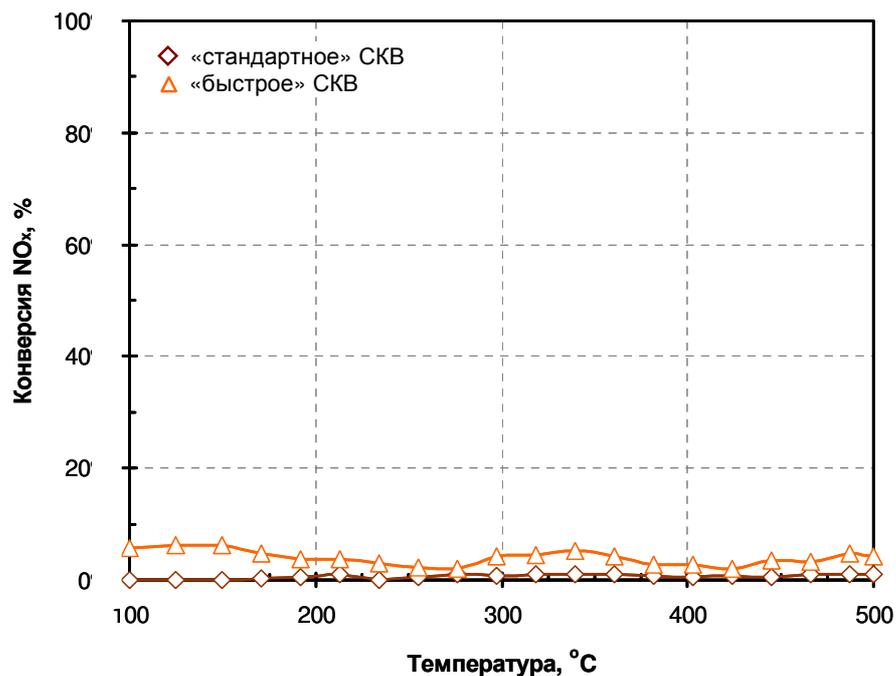
## Приложение



**Рисунок П.1** – Сопоставление зависимостей конверсии  $\text{NO}_x$  от температуры для образцов катализаторов  $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{+HFeBeta}]$  (3/1), приготовленных перетиранием порошков  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и HFeBeta в ступке и их перемешиванием в шаровой мельнице в течение 5, 10 и 15 минут. Состав реакционной смеси: 600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$ . Объемная скорость –  $270\,000\text{ ч}^{-1}$



**Рисунок П.2** – Профиль ТПД, полученный после насыщения поверхности свежепрокаленного образца HFeBeta аммиаком. Адсорбция: 500 м.д.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  (222,5 мл/мин, 1 ч при  $90^\circ\text{C}$ ). ТПД:  $\text{N}_2$  (222,5 мл/мин,  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ )



**Рисунок П.3** – Зависимости конверсии  $\text{NO}_x$  от температуры для компонента SiAl в ходе реакций «стандартного» и «быстрого» СКВ.

Составы реакционных смесей:

600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 500 м.д.  $\text{NO}$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$  («стандартное» СКВ);  
600 м.д.  $\text{NH}_3$ , 250 м.д.  $\text{NO}$ , 250 м.д.  $\text{NO}_2$ , 10 об. %  $\text{O}_2$ , 6 об. %  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{N}_2$  («быстрое» СКВ).  
Объемная скорость –  $270\,000\text{ ч}^{-1}$