

УДК 542.97:541.183

Роль поверхностных структур в селективном восстановлении оксидов азота углеводородами на оксидных катализаторах

В. А. Матышак, В. Ф. Третьяков

ВАЛЕРИЙ АНДРЕЕВИЧ МАТЫШАК — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетерогенного катализа Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Область научных интересов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия.

ВАЛЕНТИН ФИЛИППОВИЧ ТРЕТЬЯКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, заведующий отделом по разработке технологий и научного оборудования Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: нефтехимия, органическая химия, гетерогенный катализ, охрана окружающей среды.

119991 Москва, Ленинский просп., 29, ИНХС РАН, тел. (495)955-42-71, E-mail tretjakov@ips.ac.ru

В связи с необходимостью очистки выхлопных газов дизельных двигателей от вредных примесей в последние десятилетия много внимания уделяется разработке катализаторов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода (СКВ NO_x). Показана достаточно высокая активность медьсодержащих цеолитов в этой реакции [1, 2] и принципиальная возможность селективного восстановления оксидов азота в присутствии кислорода. При исследовании механизма процесса [3—7] обнаружилось, что каталитическая активность связана с изолированными медными центрами, на которых молекулярная адсорбция кислорода слабая, а диссоциативная практически не происходит. В результате конкуренция за места на поверхности между молекулами оксида азота и кислорода отсутствует.

Процесс СКВ NO_x происходит и на оксидных системах [8—11]. Кислород в данном случае не препятствует, а способствует активации оксида азота в виде поверхностных нитратных комплексов [12—20], которые реагируют с углеводородами или продуктами их активации с образованием азотсодержащих соединений, главным образом органических нитритов $\text{ONO}-\text{C}_m\text{H}_n$ или нитратов $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_m\text{H}_n$ [23—36].

Результаты изучения процесса активации углеводородов при взаимодействии с поверхностью катализаторов обобщены в [37]. При активации углеводородов, в частности пропилена, на бренстедовских центрах катализатора на первой стадии образуется изопропоксидный комплекс, затем ацетон и далее ацетат. При активации на льюисовских центрах образуются акролеин или акриловая кислота, далее акрилат и ацетат. Любая из упомянутых форм может участвовать в образовании азотсодержащих органических веществ и восстановлении оксидов азота [18, 19, 21, 22].

При повышенной температуре азотсодержащие органические вещества реагируют с $(\text{NO}+\text{O}_2)/\text{NO}_2$ с выделением молекулярного азота или OCN^- [34, 36], NC^- [36, 37], аммиака [26, 29, 32], органических нитрилов [29], циана [39], синильной кислоты [39, 40]. Поверхностные изоцианаты, наиболее стабильные и часто регистрируемые продукты разложения легко восстанавливают оксиды азота до молекулярного азота и N_2O [34, 36, 38, 40—42]. Еще одним маршрутом может быть реакция изоцианата с водой с образованием аммиака, который в присутствии NO_x превращается в нитрит аммония [23—26]. Разложение нитрита аммония приводит к образованию молекулярного азота в газовой фазе.

К настоящему времени установлены некоторые, достаточно общие свойства поверхностных нитрит-нитратных и нитроорганических соединений и практически полностью отсутствует информация о стадиях образования этих комплексов, структуре органической части нитросоединений, о механизме превращения нитратного комплекса в молекулярный азот, о роли кислорода и оксидов азота в этом процессе. Очень важной, с точки зрения регулирования активности и селективности процесса СКВ NO_x , является информация о роли природы катализатора в поверхностных реакциях.

В настоящей работе исследованы свойства и роль нитритных, нитратных и нитроорганических поверхностных соединений в селективном восстановлении оксидов азота углеводородами на оксидных катализаторах, включая промышленные катализаторы НТК-10-1, СТК, Ni-Cr-оксидный, а также катализаторы на основе ZrO_2 (массивный ZrO_2 , столбчатая глина со столбцами из ZrO_2 ($\text{ZrO}_2\text{-CG}$), столбчатая глина, столбцы которой модифицированы Pt и Cu (Pt,Cu/ $\text{ZrO}_2\text{-CG}$)).

Экспериментальная часть

Характеристики использованных катализаторов (НТК-10-1, СТК, и Ni-Cr-оксидного) описаны ранее [43—45]. Механическую смесь готовили перемешиванием, без перетирания и прессования, индивидуальных компонентов фракции 1—2 мм, взятых в количествах по 0,6 г. Приготовление и характеристика катализаторов на основе диоксида циркония описаны в [46—48].

ИК спектры пропускания и диффузного отражения были получены на спектрометре «Spectrum RX I FT-IR System» фирмы Perkin Elmer при разрешающей способности 4 см^{-1} , время одного сканирования — 4,2 с. Компьютерную обработку спектров осуществляли с помощью программы «Spectrum», разработанной фирмой Perkin Elmer. Применение двух режимов съемки ИК спектров — пропускания с более высокой чувствительностью в низкочастотной области спектра ($< 1400 \text{ см}^{-1}$), и диффузионного отражения (ДО) в высокочастотной области ИК спектра ($> 1800 \text{ см}^{-1}$), способствовало получению наиболее полной спектральной картины. ИК спектры при повышенной температуре снимали в ИК кювете-реакторе [49]. Масса навески при измерении спектров ДО составляла 1000—1200 мг, при измерении спектров пропускания — 40—60 мг. Интенсивность полос поглощения (п.п.) в спектрах диффузного отражения измерялась в единицах функции Кубелки—Мунка (К.—М.), в спектрах пропускания — в единицах оптической плотности. Для определения состава десорбирующихся продуктов проводились опыты в вакуумных условиях с масс-спектральным анализом на MX 7303.

Спектрокинетические измерения заключались в одновременном измерении активности катализатора и спектра поверхностных соединений [50]. Цель таких измерений — определение роли наблюдаемых поверхностных комплексов в изучаемом процессе. Проведение спектрокинетических измерений в стационарном и нестационарном режимах позволяет определить скорость превращения поверхностного комплекса и сравнить ее со скоростью реакции.

Концентрации реагентов в исходных смесях варьировали в пределах: 0—0,22% NO, 0—0,67% C_3H_8 , 0—3,5% O_2 ; в качестве восстановителя использовали пропан или пропилен; газ-носитель — N_2 , скорость потока реакционной смеси составляла 150 мл/мин (9000 ч^{-1}). Все газы подвергались стандартной очистке на ангидроне и аскарите. Анализ газов до и после кюветы-реактора осуществляли с помощью хемиллюминесцентного NO/NO_x-анализатора Beckman-951A, HC/CO-анализатора Beckman-590 и хроматографически с детектором по теплопроводности (адсорбент — Poropak-Q).

Результаты и обсуждение

Реакционная способность поверхностных комплексов

Катализатор НТК. Спектральные исследования *in situ* показывают [43, 44], что в условиях реакции на

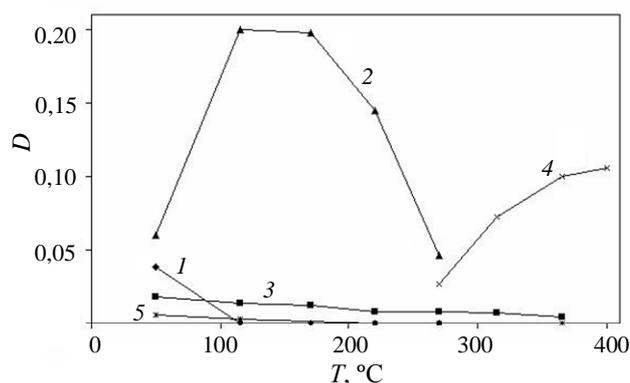


Рис. 1. Зависимости интенсивности полос поглощения в спектрах от температуры реакции селективного восстановления оксида азота пропаном на катализаторе НТК:

Состав газовой смеси: (0,1% NO, 0,5% C_3H_8 , 2,5% O_2)/ N_2 ; 1 — 215 см^{-1} , 2 — 1280 см^{-1} , 3 — 2970 см^{-1} ; 4 — 1500 см^{-1} , 5 — 1630 см^{-1}

поверхности катализатора НТК присутствуют комплексы адсорбированного пропана (2970 см^{-1}), мостиковый нитрит (1215 см^{-1}), и мостиковый нитрат ($1610, 1280, 1020 \text{ см}^{-1}$). На рис. 1 приводятся зависимости концентрации поверхностных комплексов от температуры (концентрация нитратных комплексов оценивалась по полосе 1280 см^{-1}).

Ниже приводятся данные о реакционной способности поверхностных нитритных и нитратных комплексов при взаимодействии их с пропаном. Нестационарные спектрокинетические опыты для определения констант превращения поверхностных комплексов проводили следующим образом: сформировав на поверхности катализатора нитритные или нитратные адсорбированные комплексы, ИК кювету-реактор перекрывали, а подводящие газовые линии продували реакционной смесью. После установления постоянного состава газов в газовых линиях реакционную смесь напускали на образец.

По зависимости интенсивностей полос поглощения адсорбированных комплексов от времени рассчитывали эффективные константы скоростей расходования NO_3^- и NO_2^- в токе $\text{N}_2, 0,5\% \text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2, 0,5\% \text{C}_3\text{H}_8+2,5\% \text{O}_2/\text{N}_2$. При этом зависимости интенсивностей ИК полос поглощения от времени аппроксимировали уравнением первого порядка по концентрации NO_3^- и NO_2^- , степень аппроксимации $R^2 \geq 0,9$.

На рис. 2а,б приведены результаты опыта при 115 °C . При продувке кюветы азотом (рис. 2а) количество нитратных комплексов на поверхности увеличивается (п.п. 1280 см^{-1}), а нитритных уменьшается (п.п. 1215 см^{-1}). При напуске $\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2$ и $(\text{C}_3\text{H}_8+\text{O}_2)/\text{N}_2$ появляется п.п. 2970 см^{-1} , стационарное значение ее интенсивности устанавливается достаточно быстро (рис. 2б). Как и в потоке азота со временем интенсивность п.п. 1280 см^{-1} растет, а интенсивность п.п. 1215 см^{-1} падает. Отметим, что скорость роста интенсивности п.п. 1280 см^{-1} в этом случае меньше, а скорость падения

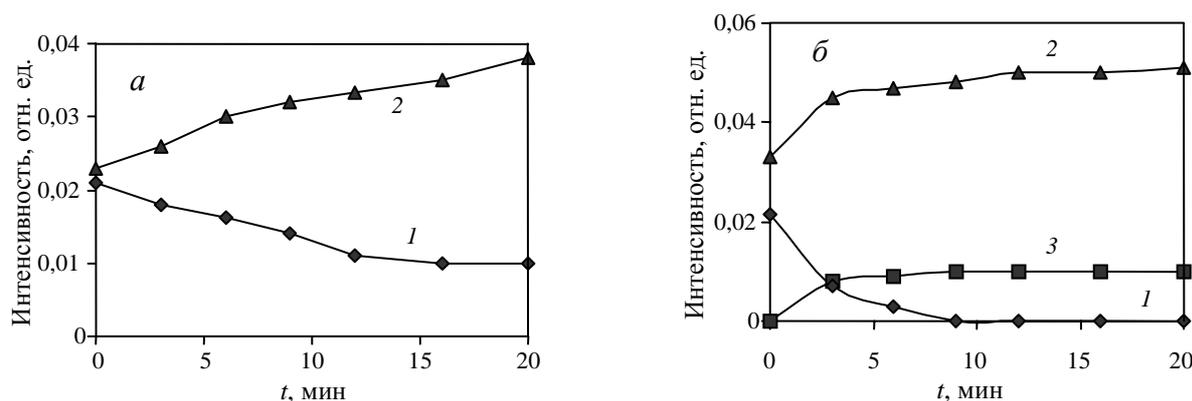


Рис. 2. Динамика изменения интенсивности полос поглощения нитритных (1), нитратных (2) поверхностных соединений и пропана (3):

115 °С; 1 — 1215 см⁻¹, 2 — 1280 см⁻¹, 3 — 2970 см⁻¹; а — продувка образца азотом; б — продувка образца смесью пропана и кислорода

интенсивности п.п. 1215 см⁻¹ существенно выше. Эффективные константы скорости превращения нитратного комплекса при взаимодействии его со смесью пропан + кислород составили 0,02, 0,08 и 1,1 мин⁻¹, соответственно при 220, 270 и 315 °С.

Достаточно высокую реакционную способность проявляют и нитритные поверхностные комплексы (табл. 1). В присутствии пропана не происходит роста п.п. нитратного комплекса, а скорости расходования нитритного комплекса и образования нитрата при 100 °С близки.

Определение концентрации нитратов в условиях НС-СКВ NO_x на поверхности катализатора проводили, используя коэффициент пропорциональности — A₀ (ИКС пропускания), связывающий [NO₃⁻] с интегральной интенсивностью A₁₂₈₀ полосы поглощения нитратов 1280 см⁻¹.

$$[\text{NO}_3^-] = A_{1280}/A_0$$

В результате сочетания методов ИКС *in situ* и ТПД NO_x [52] были получены значения коэффициента A₀ = 3,36•10⁻¹⁸ см⁻¹/молекул, коэффициент экстинкции по высоте полосы поглощения оказался равным 4,8•10⁻²⁰ см²/молек.. Определенные в нестационарных спектрокинетических опытах значения констант скоростей превращения нитратных комплексов и их количества в стационарных условиях позволяют рассчитать скорость превращения нитратных комплексов и сравнить ее со скоростью реакции НС-СКВ NO_x.

Скорость превращения нитратов на данной навеске образца определялась по формуле: W = k · N, где k — константа скорости, N — количество нитратных комплексов на навеске образца. Результаты сравнения скоростей при разных температурах реакции приведены в табл. 2.

Скорости превращения нитратного комплекса и скорости реакции при относительно низких температу-

Таблица 1

Характеристики превращения нитритных и нитратных комплексов

T, °С	k _{расч} нитритного комплекса, мин ⁻¹		Интенсивность п.п. нитритного комплекса в условиях реакции (0,1%NO+0,5%С ₃ Н ₈ +2,5%O ₂)N ₂	k _{обр} нитратного комплекса, мин ⁻¹
	в потоке N ₂	в потоке C ₃ H ₈ /N ₂		
115	0,05	0,18	отсутствует	0,07
100	0,04	—	отсутствует	0,05
70	0,037	0,045	0,07	0,17

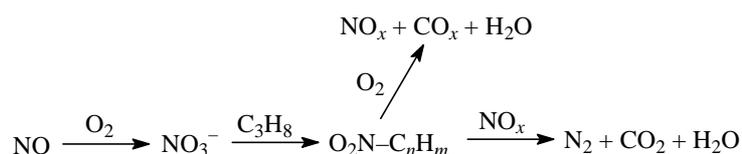
Таблица 2

Скорости превращения нитратных поверхностных комплексов и восстановления оксидов азота пропаном

T, °С	k, мин ⁻¹	D	Δl _{1/2} , см ⁻¹	N _{ст,молек} •10 ⁻¹⁸	W _{расч} •10 ⁻¹⁷ молек/мин	W _{эксп} •10 ⁻¹⁷ молек/мин
220	0,02	0,095	70	35	7,0	6,8
270	0,08	0,032	50	8,4	6,7	4,1
315	1,1	0,019	20	1,99	22	2,8

рах близки. Совпадение скоростей [51] показывает, что нитратный комплекс является промежуточным в процессе СКВ NO_x. При 315 °С скорость превращения нитрата существенно выше скорости реакции. Отметим, что с повышением температуры от 270 до 315 °С уменьшается скорость реакции. Превышение скорости превращения нитратного комплекса над скоростью реакции может быть объяснено на основе представлений о том, что следующей стадией процесса является образование и расходование нитроорганического соединения. Эти стадии в качестве промежуточных обсуждались в ряде работ [19—40]. В процессе исследования маршрутов превращения поверхностных нитроорганических соединений выяснилось, что в присутствии кислорода они могут не только давать продукты СКВ NO_x, но и доокисляться с выделением в газовую фазу оксидов углерода и азота. Именно этот процесс происходит в нашем случае. Нитратный комплекс при взаимодействии с активированным фрагментом пропана образует нитроорганический комплекс.

На основе полученных данных можно предложить следующую схему процесса на изучаемом катализаторе.



Отметим, что эта схема справедлива при температурах выше 150 °С, когда концентрация нитритных комплексов на поверхности пренебрежимо мала. При более низких температурах следует также учесть данные о высокой реакционной способности нитритных комплексов (рис. 2 а, б).

Скорость превращения нитритов близка к скорости реакции при 70 °С, при 100 °С стационарная концентра-

ция нитритного комплекса мала и маскируется поглощением нитратного комплекса. Скорость превращения нитритного комплекса (1215 см⁻¹) *W* при 70 °С равна 1,1•10¹⁸ комплексов/мин, скорость реакции при этой температуре составляет 1•10¹⁸ молекул/мин. Равенство этих величин позволяет утверждать, что нитритный поверхностный комплекс при низких температурах является промежуточным в реакции СКВ NO_x. Высокая реакционная способность нитритных комплексов может быть использована для создания низкотемпературных катализаторов процесса СКВ NO_x углеводородами в присутствии избытка кислорода.

Катализатор СТК. Данные спектральных исследований *in situ* [53] показывают, что на поверхности катализатора СТК в условиях реакции существуют монодентатный (1610, 1225, 1030 см⁻¹) и мостиковый (1540, 1260, 1040 см⁻¹) нитраты, а также монодентатный нитрит (1410, 1290 см⁻¹). В дальнейшем концентрация этих комплексов оценивалась по интенсивности п.п. при 1610, 1540 и 1290 см⁻¹. Наблюдаются также п.п. ацетатного комплекса (1540, 1430, 1250 см⁻¹), которые можно отличить от п.п. мостикового нитрата при изменении температуры и состава реакционной среды.

По описанной выше методике измерены эффективные константы скоростей расходования нитрит-нитратных и ацетатных (табл. 3) комплексов в реакции СКВ NO_x. Полученные данные использованы для сопоставления скоростей превращения поверхностных комплексов со скоростью реакции [51].

Коэффициенты экстинкции для определения концентрации нитратов в условиях НС-СКВ NO_x на поверхности катализатора были найдены в результате сочетания методов ИКС *in situ* и ТПД NO_x ε₁₂₉₀ = 1,2•10⁻¹⁹ см²/молекула, ε₁₆₁₀ = 0,25•10⁻¹⁹ см²/молекула, ε₁₅₄₀ = 0,2•10⁻¹⁹ см²/молекула. Коэффициенты экстинкции колебаний в ацетатном комплексе взяты из литературы [54]: ε₁₄₃₀ = 3,3•10⁻¹⁹ см²/молекула, ε₁₅₄₀ = 7,0•10⁻¹⁹ см²/молекула.

Таблица 3

Сравнение скоростей превращения поверхностных комплексов со скоростью селективного восстановления NO_x

Поверхностный комплекс	T, °С, состав потока	k _{эфф} , мин ⁻¹	D _{стан.}	ε•10 ¹⁹ , см ² /молек	W _{расч} •10 ⁻¹⁷ , молек/мин при 70 °С	W _{эксп} *•10 ⁻¹⁷ , молек/мин при 70 °С
Нитрит (1290 см ⁻¹)	70 °С (0,5% C ₃ H ₆ + 2,5% O ₂)/N ₂	0,005	0	1,20	0	
Нитрат мостиковый (1610 см ⁻¹)	70 °С (0,5% C ₃ H ₆ + 2,5% O ₂)/N ₂	0,012	0,004	0,25	0,42	4,5
Нитрат бидентатный (1540 см ⁻¹)	70 °С (0,5% C ₃ H ₆ + 2,5% O ₂)/N ₂	0,008	0,035	0,20	3,50	
Ацетат (1540 см ⁻¹) (1430 см ⁻¹)	220 °С (0,1% NO + 2,5% O ₂)/N ₂	0,036 0,033	0,024 0,032	7,0	0,27	1,5
Ацетат (1540 см ⁻¹) (1430 см ⁻¹)	275 °С (0,1% NO + 2,5% O ₂)/N ₂	0,080 0,075	0,018 0,022	7,0	0,45	3,6

* Состав газовой смеси: (0,1% NO + 0,5% C₃H₆ + 2,5% O₂)/N₂

Используя эти величины и значения оптической плотности п.п. нитритных, нитратных и ацетатных комплексов в условиях реакции, рассчитали скорость превращения нитратных комплексов и сравнили ее со скоростью реакции НС-СКВ NO_x (табл. 3). Данные о константах скорости позволяют приблизительно оценить величины энергии активации превращения нитрит-нитратных структур в реакции восстановления оксидов азота пропаном и энергии активации их десорбции ~ 60—80 кДж/моль.

В соответствии с литературными данными (см., например, обзоры [19, 55]) нитрит-нитратные поверхностные комплексы являются промежуточными в реакции восстановления оксидов азота углеводородами и при взаимодействии с активированным углеводородом образуют нитроорганический комплекс, который далее превращается в продукты реакции. Этот вывод согласуется с полученными нами данными при исследовании механизма процесса на Cu-Zn-Al оксидном катализаторе НТК-10-1 и катализаторе СТК. Действительно, данные табл. 3 показывают, что при 70 °С суммарная скорость превращения нитрит-нитратных структур на СТК соответствует скорости превращения NO_x . Это означает, что эти поверхностные структуры являются промежуточными в СКВ NO_x пропаном в избытке кислорода.

При исследовании процесса СКВ NO_x пропиленом на Al_2O_3 и Cu/ Al_2O_3 обнаружено [13, 14, 18], что взаимодействие ацетатных комплексов с нитратными определяет скорость образования продуктов реакции. В нашем случае (табл. 3) сравнение скорости превращения ацетатного комплекса со скоростью реакции показывает, что реакция ацетата с NO_x адс является лишь одним из маршрутов процесса, причем с повышением температуры доля этого маршрута уменьшается.

Совокупность приведенных данных позволяет предложить следующее описание механизма восстановления оксидов азота пропаном на катализаторе СТК. При температурах до 250 °С скорость восстановления оксидов азота определяется взаимодействием поверхностных нитрит-нитратных комплексов с активированным углеводородом и далее в соответствии с механизмом, описанным в [19, 55]. С повышением температуры количество нитрит-нитратных комплексов быстро уменьшается, скорость реакции падает до тех пор, пока на восстановленной поверхности не начинается реакция разложения NO. Атомы азота рекомбинируют, образуя молекулярный азот в газовой фазе. Этот факт подтверждают данные ТПД с масс-спектральным анализом продуктов десорбции, основным в составе которых является молекулярный азот. Атомы кислорода реагируют с углеводородом с образованием CO_2 .

В заключение можно отметить, что различия в механизме реакции НС-СКВ NO_x на катализаторах СТК и НТК-10-1 обусловлены отсутствием на СТК высокотемпературной формы адсорбции NO и большей способностью СТК к восстановлению в реакционной смеси. Другой особенностью катализатора СТК является способ-

ность образовывать продукты мягкого окисления пропана. Возможно эти обстоятельства объясняют эффект синергизма на механических смесях катализаторов СТК и НТК-10-1 [52, 53].

Никель-хромовый катализатор. На рис. 3 приведены результаты типичного опыта по изучению взаимодействия нитратных комплексов с газовыми потоками N_2 и $(0,5\text{C}_3\text{H}_8+2,5\text{O}_2)/\text{N}_2$ при 150 °С на никель-хромовом катализаторе. Уменьшение интенсивности п.п. нитратных структур в потоке $(\text{C}_3\text{H}_8+\text{O}_2)/\text{N}_2$ (рис. 3б) существенно больше, чем в потоке N_2 (рис. 3а), что указывает на взаимодействие нитратных комплексов с пропаном. Отметим, что в процессе расходования нитратных комплексов наблюдается рост п.п. ацетатных комплексов (рис. 3б, кривые 2, 3).

Эти зависимости аппроксимировали уравнениями первого порядка по концентрации NO_3^- , степень аппроксимации R^2 была не меньше 0,9. Полученные значения эффективных констант расходования ($k_{\text{эфф}}$) нитратных комплексов при взаимодействии их с потоком $(0,5\text{C}_3\text{H}_8+2,5\text{O}_2)/\text{N}_2$, рассчитанные по п.п. 1280 cm^{-1} , приведены в табл. 4.

На рис. 4 приведены динамика изменения интенсивности п.п. ацетатных комплексов (1550, 1425, 1350 cm^{-1}) при их взаимодействии с потоками N_2 (рис. 4а) и

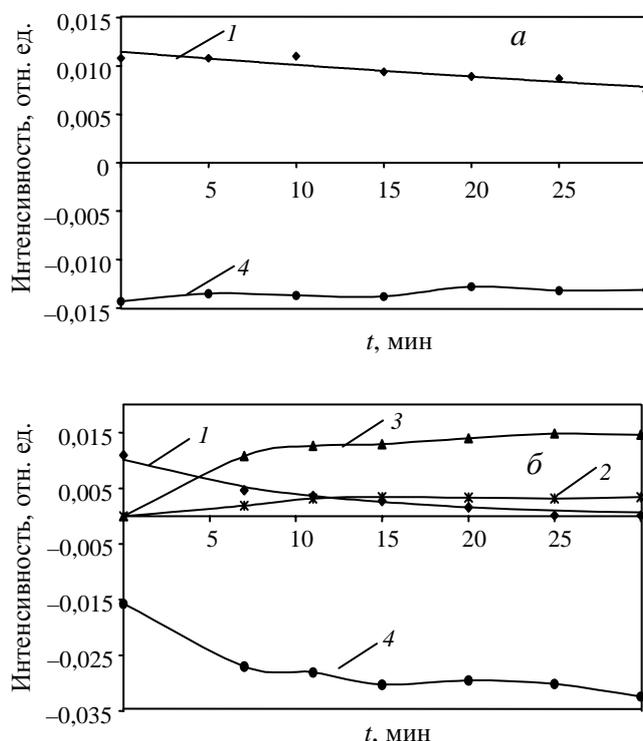


Рис. 3. Динамика изменения интенсивности п.п. нитритно-нитратных поверхностных соединений при 150 °С на образце никель-хромового катализатора:

1 — 1290 cm^{-1} ; 2 — 1425 cm^{-1} ; 3 — 1550 cm^{-1} ; 4 — 1000 cm^{-1} ;
а — в потоке азота; б — в потоке смеси $(0,5\% \text{C}_3\text{H}_8+2,5\% \text{O}_2)/\text{N}_2$

Сравнение скоростей превращения нитратных поверхностных комплексов в реакции HC-СКВ NO_x.

Состав смеси 0,1%NO+0,5%С₃Н₈+2,5%О₂/N₂. Все расчеты и измерения произведены для навески образца массой 25 мг

T, °C	k _{эфф.} , мин ⁻¹		D _{стан}	ε•10 ¹⁹ , см ² /молек	W _{расч. комплексов}	W _{эсп.}
	N ₂	C ₃ H ₈ +O ₂ /N ₂				
70	0,0033	0,0032	0,0137		0,015	
100	0,0066	0,0100	0,0146		0,049	
125	0,0090	0,0190	0,0135	0,3±0,1	0,086	0
150	0,0084	0,0923	0,0116		0,360	
175	0,0127	0,2260	0,0076		0,570	
200	0,0381	0,5596	0,0035		0,640	

Таблица 5

Сравнение скорости превращения поверхностного ацетатного комплекса со скоростью реакции HC-СКВ NO_x.

Состав смеси 0.1%NO+0.5%С₃Н₈+2.5%О₂/N₂. Все расчеты и измерения произведены для навески образца массой 25 мг

T, °C	k _{эфф.} , мин ⁻¹		D _{стан}	ε•10 ¹⁹ см ² /молек	W _{расч.}	W _{эсп. реакции}
	N ₂	(0,1NO+2,5O ₂)/N ₂				
225	~0	0,017	0,0057		0,0320	0,128
250	0,0080	0,110	0,0066	7,0	0,0194	0,256
275	0,0170	0,160	0,0075		0,0410	0,297
300	0,0557	0,310	0,0069		0,0690	0,400

(0,1NO+2,5O₂)/N₂ (рис. 4б) при 300 °C. Кинетические кривые спрямляются в координатах уравнения первого порядка. Таким образом были определены значения эффективных констант расходования (k_{эфф}) для всех п.п. (1550, 1425, 1350 см⁻¹) ацетатных комплексов. В табл. 5 приведены значения k_{эфф.} усредненные по трем п.п.

Для определения роли поверхностных комплексов проведено сравнение скоростей их превращения со скоростью реакции. Значения коэффициентов экстинкции для нитратных комплексов определены из спектральных и термодесорбционных экспериментальных данных [52, 53]. Отметим, что величины этих коэффициентов для нитратных структур достаточно близки к значениям, полученным ранее для Fe-Cr-оксидного катализатора СТК. Коэффициенты экстинкции п.п. 1425 и 1550 см⁻¹ ацетатного комплекса взяты из литературы [54]: ε₁₄₂₅ = 3,3•10⁻¹⁹ см²/молек., ε₁₅₅₀ = 7,0•10⁻¹⁹ см²/молек.

Результаты сравнения скорости превращения нитратных поверхностных комплексов со скоростью УВ-СКВ NO_x приведены в табл. 4. При 100—200 °C нитратные поверхностные структуры взаимодействуют с пропаном с заметной скоростью. Вместе с тем конверсии оксидов азота в этом интервале температур не наблюдается. Для подтверждения этого измерение конверсии проводилось также на навеске образца в 50 раз больше указанной в табл. 4 (1250 мг). Конверсии оксидов азота не наблюдалось. Вместе с тем, оценки на основе кон-

стант превращения нитратных комплексов показывают, что конверсия оксидов азота на навеске образца 1250 мг при 100 °C должна быть ~ 5%, при 200 °C ~ 60%.

Совокупность приведенных данных означает, что нитратные комплексы участвуют в процессе, который не ведет к образованию продуктов реакции. В [56, 57], например, рассматривается вытеснение нитратов, стабилизированных на ионах Cu²⁺ в составе столбчатой глины, при взаимодействии их с потоком C₃H₆+O₂. В нашем случае такой процесс сопровождается образованием и накоплением на поверхности ацетатных комплексов, очевидно, с выделением NO_x в газовую фазу. Другими словами, нитратные комплексы на поверхности способны активации пропана, но без образования продуктов реакции. Присутствие кислорода в смеси с пропаном практически не влияет на этот процесс.

Косвенным подтверждением протекания процесса активации пропана без образования продуктов реакции служит отсутствие каких-либо комплексов при дальнейшем превращении нитратов.

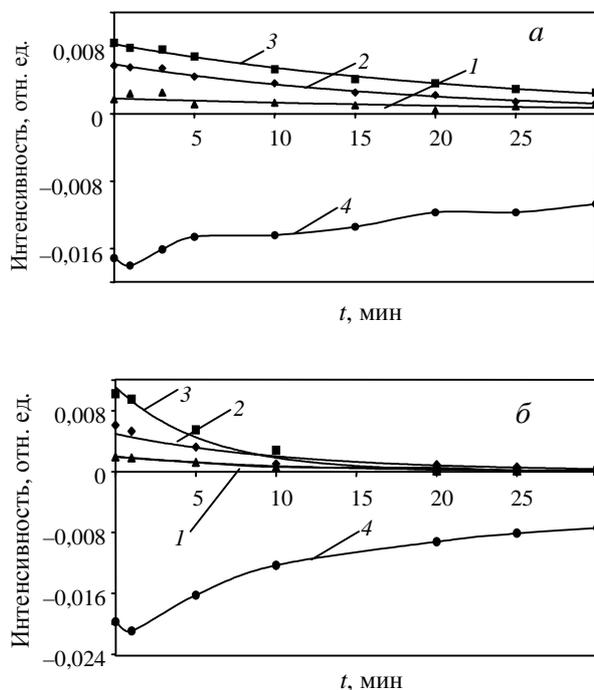


Рис. 4. Динамика изменения интенсивности п.п. ацетатных поверхностных комплексов при 300 °C на образце никель-хромового катализатора:

1 — 1350 см⁻¹; 2 — 1425 см⁻¹; 3 — 1550 см⁻¹; 4 — 1000 см⁻¹; а — в потоке азота; б — в потоке смеси (0,1% NO+2,5%O₂)/N₂

Отметим, что на оксидных катализаторах на основе ZrO_2 при взаимодействии нитратных и ацетатных структур образуется нитроорганический комплекс (см. ниже).

При исследовании процесса СКВ NO_x пропиленом на Al_2O_3 и Cu/Al_2O_3 обнаружено, что взаимодействие ацетатных комплексов с нитратными является стадией, определяющей скорость образования продуктов реакции [13, 14, 18]. В нашем случае ацетатные комплексы при взаимодействии со смесью $(0,1NO+2,5O_2)/N_2$ расходуются с заметной скоростью (табл. 5). При $250\text{ }^\circ\text{C}$ получены следующие значения эффективных констант скорости расходования ацетатных комплексов ($k_{эфф}$) при взаимодействии с потоками N_2 ; $2,5O_2/N_2$; $0,1NO/N_2$; $(0,1NO+2,5O_2)/N_2$:

$$k^{N_2}=0,008, k^{2,5\%O_2/N_2}=0,0363, k^{0,1\%NO/N_2}=0,0733, \\ k^{0,1\%NO+2,5\%O_2/N_2}=0,110 \text{ мин}^{-1}$$

Видно, что основной вклад в расходование ацетатных комплексов вносит их взаимодействие с оксидом азота и кислородом. Можно полагать, что эта поверхностная реакция заканчивает процесс глубокого окисления пропана, в то время как взаимодействие ацетатных комплексов с оксидом азота является составной частью процесса восстановления оксидов азота.

Анализ данных табл. 5 показывает, что скорость реакции НС-СКВ NO_x при температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ значительно выше скорости превращения ацетатного комплекса при взаимодействии его со смесью $(0,1NO+2,5O_2)/N_2$.

Рассмотрим возможные маршруты реакции при повышенных температурах. Никель-хромовый катализатор частично восстанавливается при повышении температуры в присутствии реакционной смеси. На восстановленной поверхности (по данным ТПД NO с масс-спектральным анализом) основным в составе продуктов десорбции NO является молекулярный азот, что указывает на протекание реакции разложения NO . Атомы азота рекомбинируют, атомы кислорода реокисляют поверхность, образуя на ней кислородсодержащие центры. С этими центрами могут реагировать активированные формы углеводорода, регенерируя восстановленную поверхность.

При восстановлении оксидов азота пропаном на $Ni-Cr$ катализаторе при температурах до $200\text{ }^\circ\text{C}$ образуются поверхностные ацетатные комплексы. Далее этой стадии реакция не идет. При дальнейшем повышении температуры реализуется реакция с участием ацетатных комплексов и на восстановленной поверхности начинается реакция разложения NO . В итоге атомы азота рекомбинируют с образованием молекулярного азота, а атомы кислорода в реакции с активированным углеводородом (возможно, в радикальной форме) образуют воду и CO_2 . В результате происходит регенерация активного центра поверхности.

Восстановление оксидов азота пропиленом на катализаторах на основе ZrO_2

Спектры, полученные при взаимодействии реакционной смеси с поверхностью столбчатой глины ($Pt,Cu/ZrO_2-Cr$) в интервале $50-200\text{ }^\circ\text{C}$, состоят из перекрывающихся п.п. изопророксидного комплекса пропилена, координационно связанного ацетона и нитратов. Также присутствуют п.п. в области $1386, 1435, 1575, 2993, 2942, 2920$ и 2885 см^{-1} , которые, в соответствии с литературными данными [30—36], могут быть отнесены к симметричным, валентным и деформационным $C-N$ колебаниям в нитроорганическом поверхностном комплексе. Такое отнесение подтверждается и тем, что в отсутствие NO или C_3H_6 в газовой фазе эти п.п. не наблюдаются. Доказательство того, что перечисленные п.п. относятся к колебаниям в одном поверхностном комплексе выполнено в [47] на основе нестационарных спектральных опытов.

Для установления строения нитроорганического комплекса исследована адсорбция различных нитроорганических соединений (нитрометан, нитроэтан, нитропропан-1) при $150\text{ }^\circ\text{C}$ [46—48]. Эти, а также литературные данные [58, 59] позволяют полагать, что структура нитроорганического комплекса в условиях реакции близка к структуре адсорбированного динитропропана. Присоединение двух NO_2 -групп к молекуле пропилена в процессе селективного каталитического восстановления NO_x на цеолитных катализаторах рассматривается в [60, 61].

В интервале $250-400\text{ }^\circ\text{C}$ при общем уменьшении интенсивности всех п.п. изменяется положение п.п. нитроорганического соединения: снижается частота антисимметричного колебания и увеличивается полуширина п.п. симметричного колебания нитрогруппы, так что оно представляет собой поглощение с плохо разрешенными максимумами при $1392, 1382\text{ см}^{-1}$. На рис. 5 (спектры 1 и 4) приведены для сравнения спектры нитрометана, адсорбированного при 150 и $300\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что с повышением температуры взаимодействия интенсивность и расщепление п.п. 1402 и 1379 см^{-1} уменьшается, и при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в спектрах наблюдается плохо разрешенный дублет с максимумами при $1395, 1387\text{ см}^{-1}$. Эти результаты можно объяснить, если предположить, что при повышении температуры реакции, когда изопророксидного комплекса на поверхности уже нет, ацетатный и нитратные комплексы образуют нитроорганический комплекс, близкий по строению к адсорбированному нитрометану, также как и на массивном ZrO_2 .

На поверхности $Pt,Cu/ZrO_2-Cr$, в отличие от ZrO_2-Cr , в заметных количествах существуют две формы активации пропилена: низкотемпературная — изопророксид и высокотемпературная — ацетат. По-видимому, с их наличием связано существование в разных температурных областях различных структур нитроорганического соединения: динитропропанового комплекса при низких температурах и нитрометанового — при высоких.

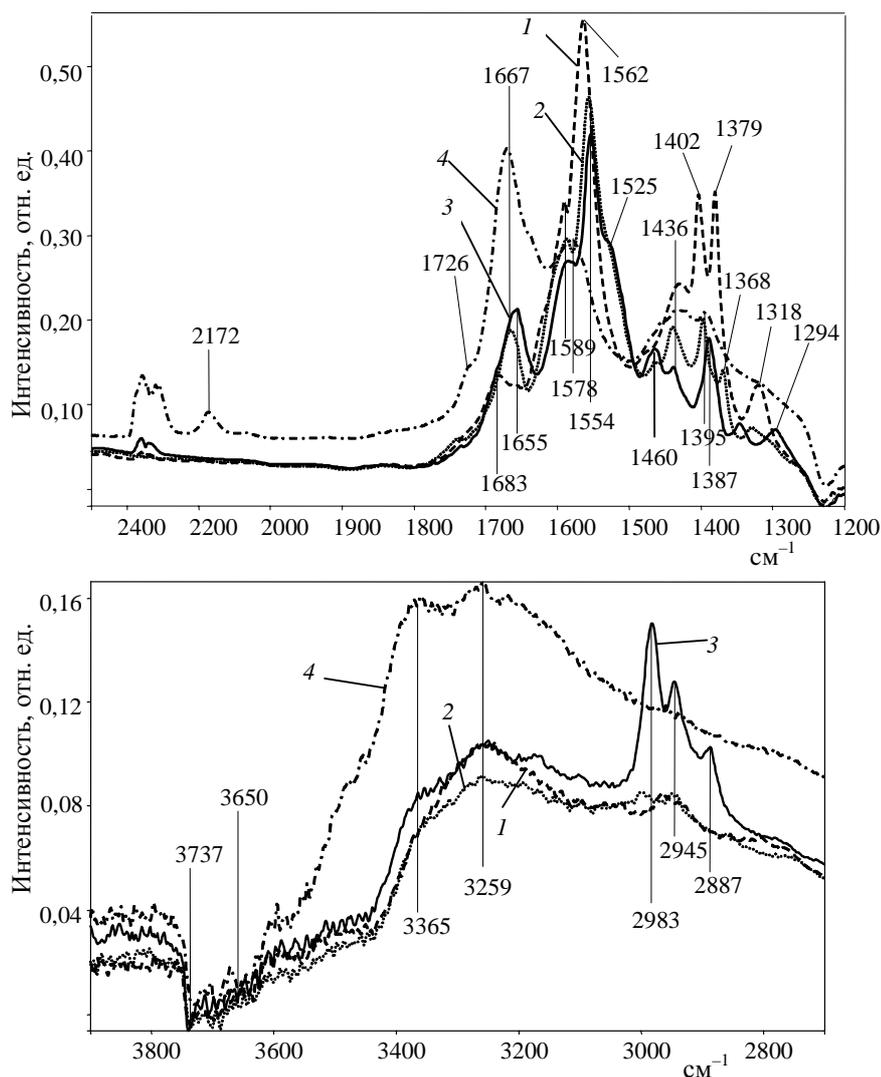


Рис. 5. ИК-спектры поверхностных соединений при взаимодействии нитросоединений с поверхностью Pt,Cu/ZrO₂-СГ:

150 °С; 1 — нитрометан, 2 — нитроэтан, 3 — нитропропан, 4 — адсорбция нитрометана при 300 °С

Для исследования роли нитратных и углеводородных комплексов в образовании нитроорганических интермедиатов проведена серия нестационарных экспериментов. Нитратные комплексы на поверхности формировали при взаимодействии потока (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂ с

поверхностью образца. Затем ИК-кювету с образцом продували потоком азота, напускали смесь (0,2%С₃Н₆+2,5%O₂)/N₂, и следили за изменением интенсивности п.п. поверхностных соединений.

Количественные характеристики превращения нитратных комплексов в условиях СКВ NO_x на Pt,Cu/ZrO₂-СГ и ZrO₂-СГ приведены в табл. 6. Методика определения констант скорости и концентрации нитратных комплексов на поверхности описана подробно в [49, 51].

Данные, приведенные в табл. 6, позволяют сделать два вывода:

Скорость превращения нитратных комплексов близка к скорости реакции СКВ NO_x, что показывает возможность участия нитратных комплексов в реакции в качестве интермедиатов.

Реакционная способность нитратных комплексов значительно возрастает при переходе от массивного ZrO₂ к ZrO₂-СГ и далее к модифицированной столбчатой глине Pt,Cu/ZrO₂-СГ.

Результаты нестационарных измерений показывают, что источником нитроорганического соединения в данном случае является в основном мостиковый нитрат. Углеводородные комплексы на поверхности формировали при взаимодействии потока (0,2%С₃Н₆+2,5%O₂)/N₂ с поверхностью образца при разных температурах. Затем кювету с образцом продували потоком инертного газа и потоком смеси (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂. При этом следили за изменением интенсивности п.п. поверхностных соединений.

При 100 °С на поверхности образуются только изопророксидные комплексы, которые не удаляются с поверхности при продувке катализатора потоком инертного газа. При напуске смеси (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂ изопророксидные комплексы быстро расходуются (рис. 6,

Таблица 6

Характеристики превращения поверхностных нитратных комплексов

Катализатор	T, °С	Эффективная константа скорости превращения нитратных комплексов k ₁ , мин ⁻¹	Скорость превращения нитратных комплексов, W·10 ⁻¹⁸ , мол./мин	Скорость реакции, W·10 ⁻¹⁸ , мол./мин	Ссылка
ZrO ₂	400	0,038	5,0	5,6	[46]
ZrO ₂ -СГ	250	0,035	2,0	1,8	[47]
Pt,Cu/ZrO ₂ -СГ	150	0,070	2,7	3,0	[48]

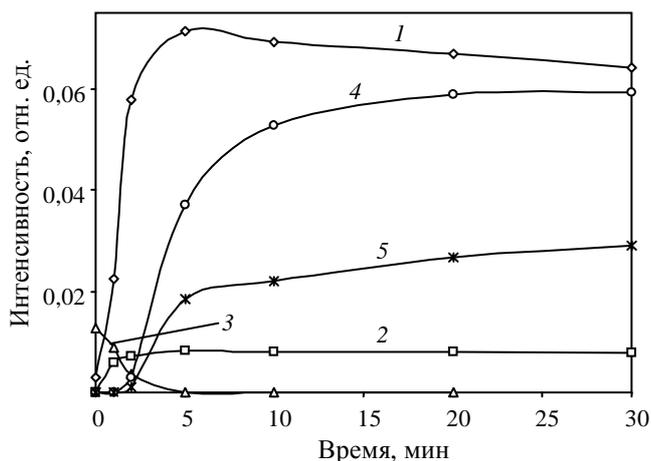


Рис. 6. Динамика изменения интенсивности п.п. поверхностных комплексов на модифицированной столбчатой глине:

100 °С; поток смеси (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂; 1 — ацетоновый, 2 — нитроорганический, 3 — изопропоксидный комплексы; 4 — мостиковый и 5 — бидентатный нитрат

кривая 3); одновременно растет концентрация ацетона и нитроорганических соединений (рис. 6, кривые 1 и 2). Это означает, что источником образования нитроорганического соединения, также как и ацетона, является изопропоксидный комплекс.

На рис. 7 показано изменение спектра в ходе взаимодействия ацетатных комплексов с потоком N₂ (спектр 1) или (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂ (спектр 2) при 300 °С. При взаимодействии ацетатов с (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂ в спектрах наблюдается малоинтенсивное, широкое поглощение при 1390—1380 см⁻¹, которое аналогично поглощению адсорбированного при 300 °С нитрометана (рис. 5). Такое же поглощение, только большей интенсивности обнаружено в спектрах, полученных при взаимодействии реакционной смеси (0,2%NO+0,2%С₃Н₆+2,5%O₂)/N₂ с поверхностью образца. Следовательно, при относительно высоких температурах ацетатные комплексы могут быть источником образования нитроорганического комплекса, близкого по строению к адсорбированному нитрометану.

Таким же образом исследовали реакционную способность нитроорганического комплекса, который формировали при взаимодействии потока (0,2%NO+0,2%С₃Н₆+2,5%O₂)/N₂ с поверхностью катализаторов. Количественные характеристики превращения нитроорганических комплексов в условиях реакции СКВ NO_x на Pt,Cu/ZrO₂-СГ, ZrO₂ и ZrO₂-СГ приведены в табл. 7.

Видно, что величина *k* увеличивается при переходе от массивного ZrO₂ к ZrO₂-СГ и далее к Pt, Cu/ZrO₂-СГ. Кроме того, для каждого катализатора константы скорости расходования нитроорганических и нитратных комплексов близки (табл. 6 и 7) и эти комплексы могут

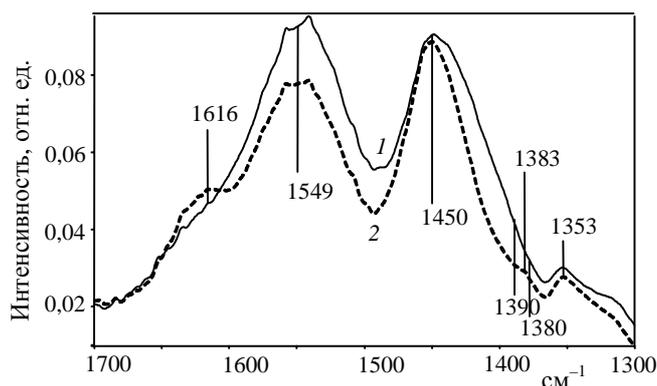


Рис. 7. ИК-спектры, полученные при напуске на заранее сформированный на поверхности Pt,Cu/ZrO₂-СГ ацетатный комплекс при 300 °С:

1 — N₂, 2 — (0,2%NO+2,5%O₂)/N₂.

быть реальными интермедиатами в реакции СКВ NO_x пропиленом.

Также были проведены опыты, в которых на поверхностные нитроорганические комплексы напускали потоки газов 2,5%O₂/N₂ и 0,2%NO/N₂. Скорость уменьшения концентрации нитроорганических комплексов в потоке как 2,5%O₂/N₂, так и 0,2%NO/N₂ совпадает с наблюдаемой в потоке N₂. Это означает, что процесс расходования нитроорганического соединения связан с наличием в условиях реакции NO₂-комплексов. Поскольку при повышенных температурах равновесная концентрация NO₂ мала, образование таких комплексов на поверхности может быть связано с разложением нитратов.

Спектрокинетическое исследование процесса на ZrO₂ содержащих катализаторах показало, что различия в форме активации углеводорода приводят к различной структуре нитроорганического комплекса. На массивном ZrO₂ ацетатный и нитратный комплексы образуют структуру, близкую по строению к адсорбированному нитрометану. Монодентатный нитрат наиболее активен в этом процессе. При относительно низких температурах на модифицированных и немодифицированных столбцах ZrO₂, изопропоксид и нитрат образуют комплекс, близкий по строению к адсорбированному динитропропану.

Таким образом, результаты проведенного исследо-

Таблица 7

Характеристики превращения поверхностных нитроорганических комплексов

Катализатор	<i>T</i> , °С	Эффективная константа скорости превращения нитроорганических комплексов <i>k</i> , мин ⁻¹
ZrO ₂	350	0,032
ZrO ₂ -СГ	250	0,040
Pt,Cu/ZrO ₂ -СГ	150	0,070

вания показывают, что начальными стадиями процесса селективного восстановления оксидов азота углеводородами являются образование поверхностных нитрит-нитратных структур и активация углеводорода. Взаимодействие нитратов и активированного углеводорода приводит к образованию нитроорганических соединений, структура которых определяется формой активации углеводорода. Нитроорганическое соединение при взаимодействии с $\text{NO}_x + \text{O}_2$ разлагается с образованием молекулярного азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Iwamoto, M., Yahiro, H., Yu-u, Y., Shundo, S., Mizuno, N.* Shokubai, 1990, v. 32, p. 430.
2. *Held W., Kogin A., Richter T., Puppe L.* In: Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas, SAE Technical Paper Series 900496, 1990, p. 13.
3. *Matyshak V.A., Ilichev A.N., Ukharsky A.A., Korchak V.N.* J. Catal., 1997, v. 171, p. 245.
4. *Gopalakrishnan R., Stafford P.R., Davidson J.E., Hecker C.W., Bartolomew C.H.* Appl. Catal., B, 1993, v. 2, № 1, p.165.
5. *Kharas K.C.C.* Ibid., 1993, v. 2, № 1, p. 207.
6. *Shapiro E.S., Joyner W.R. e.a.* Stud. Surf. Sci. Cat., 1994, v. 84, p. 1483.
7. *Larsen S.C., Aylor A., Bell A.T., Reimer J.A.* J. Phys. Chem., 1994, v. 98(44), p. 11533.
8. *Genti G., Perathoner S.* Appl. Catal., A, 1995, v. 132, p. 179.
9. *Iwamoto M.* Catal. Today, 1996, v. 29, p. 29.
10. *Amiridis M.D., Zhang T., Farrauto R.J.* Appl. Catal., B, 1996, v. 10, p. 203.
11. *Sadykov V.A., Beloshapkin S.A., Paukshtis E.A. e. a.* Polish J. Environ. Stud., 1997, v. 6, Supl, p. 21.
12. *Sirilumpen M., Yang R.T., Tharapiwattananon N.* J. Mol. Catal., A, 1999, v. 137, p. 273.
13. *Shimizu K., Kawabata H., Maeshima H., Satsuma A., Hattori T.* J. Phys. Chem., 2000, v. 104, p. 2885.
14. *Shimizu K., Kawabata H., Satsuma, A. Hattori T.* Ibid., 1999, v. 103, p. 5240.
15. *Chi Y., Chuang S.S.C.* J. Catal., 2000, v. 190, p. 75.
16. *Satsuma A., Enjoji T., Shimizu K., Sato K., Yoshida H., Hattori T.* J. Chem. Soc., 1998, v. 94, № 2, p. 301.
17. *Petunchi J.O., Hall, W.K.* Appl. Catal., B, 1993, v. 2, p. 17.
18. *Shimizu K., Shibata J., Yoshida H., Satsuma A., Hattori T.* Ibid., 2001, v. 30, p. 151.
19. *Burch R., Breen J.P., Meunier F.C.* Ibid., 2002, v. 39, p. 283.
20. *Gorce O., Baudin F., Thomas C., Da Costa P., Dijega-Mariadassou G.* Ibid., 2004, v. 549, p. 69.
21. *Anderson J.A., Rochester C.H.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1989, v. 185, p. 1117.
22. *Anderson J.A., Rochester C.H.* Ibid., 1989, v. 185, p. 1129.
23. *Yeom Y.H., Wen B., Sachtler W.M.H., Weitz E.* J. Phys. Chem. B, 2004, v. 108, p. 5386.
24. *Yeom Y.H., W.M.H M.Li., Sachtler, Weitz E.* J. Catal. 2007, v. 246, p. 413.
25. *Li M., Yeom Y.H., Weitz E., Sachtler W.M.H.* Ibid., 2005, v. 235, p. 201.
26. *Sun Q., Gao Z.X., Chen H.Y., Sachtler W.M.H.* Ibid., 2001, v. 201, p. 89.
27. *Haneda M., Kintaichi Y., Inaba M., Hamada H.* Catal. Today, 1998, v. 42, p. 127.
28. *Yokoyama C., Misono M.* Ibid., 1994, v. 22, p. 59.
29. *Gerlach T., Baerns M.* Chem. Eng. Sci., 1999, v. 54, p. 4379.
30. *Hadjiivanov K.I.* Catal. Rev.-Sci. Eng., 2000, v. 42, p. 71.
31. *Adelman B., Beutel T., Lei G., Sachtler W.M.H.* J. Catal., 1996, v. 158, p. 327.
32. *Meunier F.C., Breen J.P., Zuzaniuk V. e. a.* Ibid., 1999, v. 187, p. 493.
33. *Tanaka T., Okuhara T., Misono M.* Appl. Catal., 1994, v. 4, L1.
34. *Sumiya S., He H., Abe A. e. a.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, v. 94, p. 2217.
35. *Maunula T., Ahola J., Hamada H.* Appl. Catal. B, 2000, v. 26, p. 173.
36. *Chi Y., Chuang S. S. C.* J. Catal., 2000, v. 190, p. 75.
37. *Finocchio E., Busca G., Lorenzelli V., Willey R.J.* J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1994, v. 90, p. 3347.
38. *Captain D.K., Amiridis M D. J.* Catal., 2000, v. 194, p. 222.
39. *Radtke F., Koepfel R. A., Baiker A.* In : Environmental Catalysis, Rome, SCI Pub., 1995.
40. *Bamwenda G.R., Ogata A., Obuchi A. e. a.* Appl. Catal., B, 1995, v. 6, p. 311.
41. *Long R.Q., Yang R.T.* J. Phys. Chem. B, 1999, v. 103, p. 2232.
42. *Ukisu Y., Sato S., Muramatsu G., Yoshida K.* Catal. Lett., 1991, v. 11, p. 177.
43. *Матышак В.А., Корчак В.Н., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П.* Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 6, с. 915—920.
44. *Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П., Корчак В.Н.* Там же, 2005, т. 46, № 4, с. 550—558.
45. *Третьяков В.Ф., Закирова А.Г., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н., Корчак В.Н., Глебов Л.С., Лунин В.В.* Там же, 2006, т. 47, № 6, с. 900—907.
46. *Матышак В.А., Чернышов К.А., Корчак В.Н., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Садыков В.А.* Там же, 2006, т. 47, № 5, с. 770—778.
47. *Матышак В.А., Чернышов К.А., Корчак В.Н., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Садыков В.А.* Там же, 2006, т. 47, № 4, с. 610—619.
48. *Матышак В.А., Чернышов К.А., Корчак В.Н., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Садыков В.А.* Там же, 2007, т. 48, № 1, с. 81—90.
49. *Matyshak V.A., Krylov O.V.* Catal. Today, 1995, v. 25, №1, p. 1.
50. *Матышак В.А.* Кинетика и катализ, 1997, т. 38, № 3, с. 432.
51. *Крылов О.В., Матышак В.А.* Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996, 316 с.
52. *Матышак В.А., Корчак В.Н., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П., Бухтияров М.Н.* Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 6, с. 921—929.
53. *Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Загорчевная Ю.П., Закирова А.Г., Матышак В.А., Корчак В.Н.* Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 4, с. 559—568.
54. *Матышак В.А., Крылов О.В.* Там же, 2002, т. 43, № 3, с. 422.
55. *Садыков В.А., Лунин В.В., Матышак В.А., Паукитис Е.А., Розовский А.Я., Булгаков Н.Н., Росс. Дж.* Там же, 2003, т. 44, № 3, с. 412.
56. *Valverde J.L., A de Lucas, Dorado F. e. a.* J. Molec. Catal. A: Chemical., 2005, v. 230, p. 23.
57. *Chi Y., Chuang S.S.C.* J. Catal., 2000, v. 190, p. 75.
58. *Панерно Т.Я., Перекалин В.В.* Инфракрасные спектры нитросоединений. Л.: ЛГУ, 1974, 185с.
59. *Noble P., Borgardt F.G., Reed W.L.* Chem. Rev., 1964, v. 64, p. 19.
60. *Yokoyama C., Misono M.* J. Catal., 1994, v. 150, p. 9.
61. *Martens J.A., Cauvel A., Francis A., Hermans C., Jayat F., Remy M., Keung M., Lievens J., Jacobs P.* Angew. Chem. Int. Ed., 1998, v. 37, № 13/14, p. 1901.