

УДК 544.4+502.1

УДАЛЕНИЕ ЗАКИСИ АЗОТА В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Л. А. Исупова^а, *, Ю. А. Иванова^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: isupova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 11.04.2019 г.

Принята к публикации 11.04.2019 г.

Производство азотной кислоты является одним из основных промышленных источников поступления в атмосферу закиси азота, озонразрушающего газа с потенциалом в 310 раз более высоким, чем CO_2 . В обзоре рассмотрены каталитические системы и однореакторные способы (высокотемпературный и низкотемпературный) для снижения выбросов закиси азота в производстве азотной кислоты. Показано, что существующие катализаторы обеспечивают 80–90% разложение закиси азота. Дальнейшее увеличение степени разложения связано с разработкой более активных и стабильных катализаторов.

Ключевые слова: закись азота, каталитическое разложение, катализаторы

DOI: 10.1134/S0453881119060054

ВВЕДЕНИЕ

С активизацией индустриальной деятельности человека в атмосферу стали выбрасываться значительные объемы парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O). Статистика глобальных антропогенных выбросов парниковых газов, собранная C2ES (независимый центр климатических и энергетических решений, некоммерческая организация), свидетельствует, что за последние 20 лет их количество увеличилось приблизительно в четыре раза. Ожидается, что к концу столетия это приведет к повышению температуры планеты на 1.5–2.0°C [1, 2].

В конце XX в. было выработано международное соглашение о сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу для сдерживания глобального потепления, подписанное в 1997 г. в Киото (Япония), и намечены основные пути для этого, такие как:

– изменение структуры топливного баланса стран мира путем перехода к менее “грязным” технологиям (переход от сжигания угля к сжиганию газа, использование АЭС и ГЭС, ветровой энергии и др.);

– широкое внедрение энергосберегающих технологий и очистных сооружений.

Основной объем выбросов парниковых газов приходится на промышленность и сельское хозяйство и составляет около 76% CO_2 , 16% CH_4 и 6% N_2O . Парниковые газы различаются “силой”

влияния на атмосферу; для сравнения парникового воздействия их эффект рассчитывается относительно наиболее распространенного – углекислого газа CO_2 . Закись азота N_2O обладает самым высоким потенциалом глобального потепления, в 310 раз превышающим таковой для CO_2 [2, 3]. В стратосфере N_2O подвергается фотолизу и реагирует с атомами кислорода с образованием оксида азота (NO), который входит в известный цикл разрушения озонового (O_3) слоя [4].

Сокращение выбросов N_2O в сельскохозяйственном секторе до сих пор не имеет значимого прогресса, поэтому единственной возможностью является снижение выбросов в химических производствах, составляющих примерно 30% от общей эмиссии закиси азота [5]. К выбросам N_2O приводят два основных производственных процесса – получение адипиновой и азотной кислот. На долю адипиновой кислоты приходится почти три четверти (70%) промышленных выбросов, а на долю азотной – оставшаяся часть (30%). Общепланетарные выбросы закиси азота от обоих производств составляют более 900 кт/год, от синтеза азотной кислоты – около 300 кт/год [6, 7].

В РФ существует три основные схемы получения азотной кислоты, отличающиеся по мощности и рабочему давлению [8].

Общая технологическая линия производства слабой азотной кислоты состоит из трех стадий:

– каталитическое окисление аммиака до оксида азота;

– последующее окисление оксида азота до диоксида азота;

Сокращения: De- NO_x , – процессы очистки отходящих газов от оксидов азота; СКВ – селективное каталитическое восстановление; D – коэффициент диффузии кислорода в объеме оксида; R – коэффициент гетерообмена кислорода.

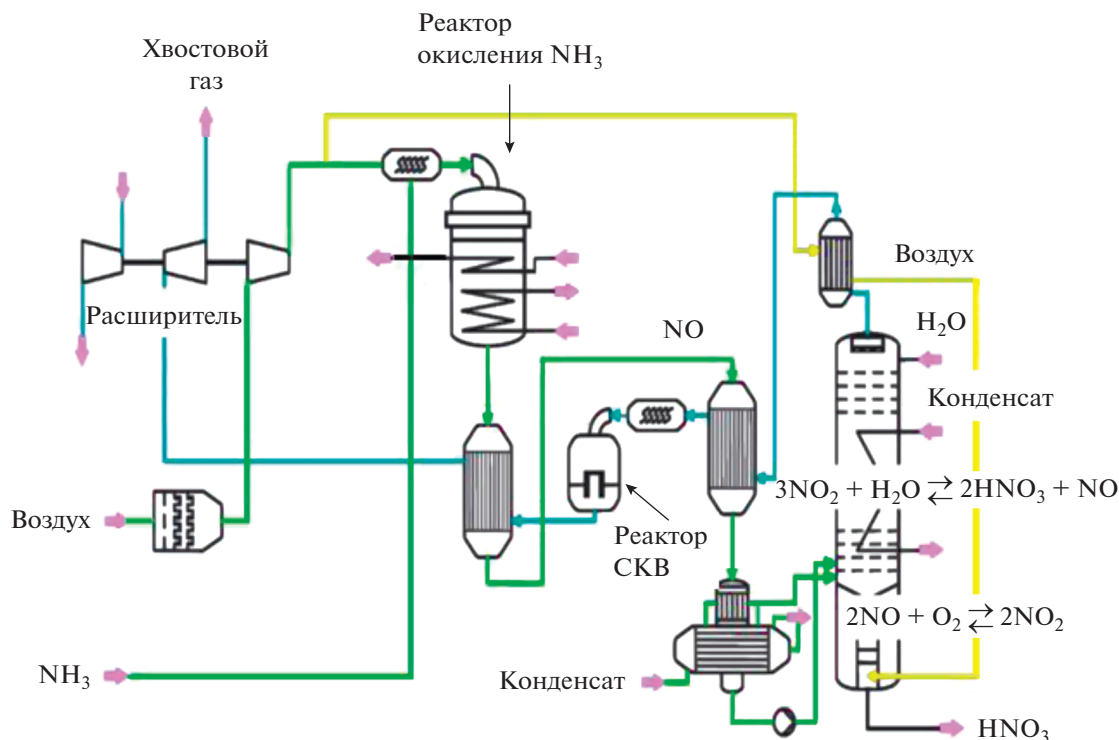
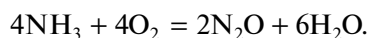


Рис. 1. Схема производства азотной кислоты.

– адсорбция диоксида азота водой с образование азотной кислоты.

Закись азота при синтезе азотной кислоты формируется как побочный продукт на стадии каталитического окисления аммиака, которое протекает в интервале температур 800–1000°C на сетках, состоящих из Pt–Rh(–Pd)-сплавов, в соответствии с реакцией:



Помимо этого образование закиси азота возможно во вторичных реакциях в результате взаимодействия продукта реакции NO и непрореагировавшего (проскочившего) аммиака:



Мониторинг содержания N_2O по газовому тракту в производстве неконцентрированной азотной кислоты (рис. 1) показал, что после каталитического пакета концентрация N_2O варьируется от 500 до 3000 ppm в зависимости от качества и количества платиноидных сеток в пакете и газодинамических условий работы реактора окисления аммиака [9, 10]. В работе [11] было показано, что за время пребывания нитрозных газов в горячей зоне реактора окисления аммиака около 10% N_2O термически разлагается под действием высокой температуры, однако для более полного термического разложения требуется значительное увеличение размера реактора, что нецелесообразно.

Далее нитрозные газы проходят пароперегреватель, котел-утилизатор, охлаждаясь при этом от

900 до 250–270°C, затем окислитель, подогреватель отходящих газов, холодильники-конденсаторы, где освобождаются от основной массы реакционной влаги. Окисленный и охлажденный газ при 50–60°C поступает в абсорбционную колонну, в которую также подают кислый конденсат на орошение и воздух с оксидами азота после отдувочной колонны, где NO_2 связывается водой. При прохождении этого пути наблюдается снижение концентрации N_2O до 500–1500 ppm [10]. Дальнейшее содержание N_2O в выхлопных газах зависит от условий их обязательной очистки от NO_x . Поскольку ПДК оксидов азота NO и NO_2 в атмосфере составляет всего 0.04–0.086 мг/м³ [12], в технологические линии производств азотной кислоты включены схемы De- NO_x , при этом, как показали результаты обследования (табл. 1), особенности реализации процессов De- NO_x могут приводить как к уменьшению, так и к увеличению содержания N_2O в отходящих газах.

При высокотемпературном (неселективном) каталитическом восстановлении NO_x – производится методом высокотемпературного восстановления NO_x природным газом (CH_4) на Pd-содержащих катализаторах при 720–770°C – одновременно с NO_x удаляется и N_2O (табл. 1) [9, 10, 13].

Селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком, протекающее при средних и низких температурах (250–520°C), в зависимости от используемого катализатора (в российских реакторах применяются $\text{WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, нанесенные на

Таблица 1. Уровень эмиссии закиси азота в типовых схемах производства азотной кислоты до и после реактора каталитической очистки [9]

Схема производства	Способ очистки от NO _x	Концентрация N ₂ O, ppm	
		на входе	на выходе
Комбинированная 1/3.5	Селективное восстановление NH ₃ (~280–300°C)	500–800	900–1200
УКЛ-7.3	Высокотемпературное восстановление CH ₄ (~700°C)	870–1390	20–50
УКЛ-7.3	Селективное восстановление NH ₃ (~280–300°C)	~560	~780
УКЛ-7.3	Селективное восстановление NH ₃ (~280–300°C)	900–1200	900–1000
АК-72	Высокотемпературное восстановление CH ₄ (~700°C)	1000–1200	3–50

Al₂O₃ или TiO₂ [14], в зарубежных – Fe-цеолитные катализаторы в технологии Uhde EnviNO_x® [10, 15–18]), в лучшем случае не влияет на содержание закиси азота в отходящих газах. Из-за колебания содержания оксидов азота в отходящих газах при недостаточно точной регулировке дозирования аммиака возможна подача избыточного количества NH₃ для восстановления NO_x, что приводит к продуцированию в реакторе дополнительного количества закиси азота; при точном дозировании аммиака в реактор селективной очистки образования закиси азота практически не происходит.

Таким образом, в технологических схемах производств азотной кислоты, включающих не-селективное удаление оксидов азота, дополнительной очистки от закиси азота не требуется; при селективном удалении NO_x снижения содержания закиси азота, помимо оптимизации стадии окисления аммиака на платиноидных сетках (за счет подбора пакета сеток, улучшения газораспределения в пакете и др.), можно достичь путем введения дополнительной стадии очистки газов от N₂O [10].

Исходя из технологической схемы производств азотной кислоты, в литературе рассматриваются различные возможности для осуществления процесса удаления закиси азота со значительными различиями по температуре и составу газов условиями. Так, описаны варианты высокотемпературного и низкотемпературного удаления закиси азота путем организации двухступенчатых каталитических систем в реакторах окисления аммиака или СКВ, а также с помощью установки дополнительного реактора для очистки отходящих газов в конце газового тракта.

Высокотемпературное разложение N₂O протекает в условиях процесса окисления аммиака при температурах 800–1000°C и давлении 1–13 бар, GHSV = 60000–600000 ч⁻¹. Высокотемпературный способ удаления N₂O предполагает, что в реакторе окисления аммиака после (по ходу газа) платиноидных сеток устанавливают вторую ката-

литическую ступень для разложения закиси азота. Удаление N₂O непосредственно в реакторе после платиновых сеток технологически удобный способ. Он не требует больших дополнительных вложений и изменений в технологической линии. Катализаторы разложения N₂O в условиях процесса окисления аммиака, кроме высокой активности, должны удовлетворять требованиям термостабильности, устойчивости в агрессивной среде (окислы азота, вода, непрореагировавший аммиак), инертностью по отношению к NO (не разлагать NO), а также характеризоваться низким газодинамическим сопротивлением слоя катализатора. Использование блочных катализаторов в таких условиях предпочтительнее.

Низкотемпературная очистка (при 200–520°C) может быть организована в реакторе СКВ NO_x аммиаком либо в дополнительном реакторе очистки хвостовых газов. Технологии комплексной очистки под торговой маркой Uhde EnviNO_x® [18, 19], ориентированные на однореакторные схемы, включают: 1) разложение N₂O в 1-м слое Fe-цеолитного катализатора и селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком во 2-м слое; 2) восстановление оксидов азота аммиаком на катализаторе в 1-м слое и восстановление закиси углеводородами (метаном или пропаном) во 2-м слое. Технологическим трендом на сегодняшний день является возможность осуществления комплексной низкотемпературной каталитической очистки хвостовых газов от NO_x и N₂O в реакторе СКВ, когда в 1-м слое происходит каталитическое восстановление NO_x аммиаком, а во 2-м слое – каталитическое разложение N₂O [10, 20]. Для такого подхода катализаторы 1 и 2 слоя должны работать в близком температурном интервале. В технологии Uhde Envinox, применяющей цеолитные катализаторы для удаления оксидов азота, процессы протекают при температурах около 400°C. Для российских схем, использующих низкотемпературное СКВ NO_x аммиаком при давлении 2.8–0.56 МПа, температурах 200–300°C и GHSV =

Таблица 2. Типичные составы отходящих хвостовых газов в производствах азотной и адипиновой кислот [6]

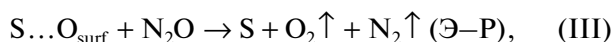
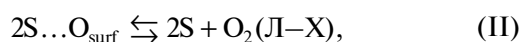
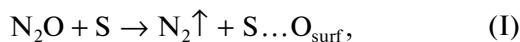
Процесс производства	Температура, °С	Концентрации компонентов, %					
		N ₂ O	NO _x	O ₂	H ₂ O	CO	NH ₃
Адипиновая кислота	200–300	30–50	0.7	4	2–3	0.03	0
Азотная кислота	180–300	0.03–0.3	0.03–0.3	2–4	2–3	0	0–0.12*

* Состав газов после каталитической очистки от NO_x [20].

= 7200 ч⁻¹, организация одnoreакторной схемы комплексной очистки потребует разработки специальных низкотемпературных катализаторов разложения, поскольку цеолитные катализаторы функционируют при температуре выше 350°C [20, 21]. Типичный состав отходящих газов в производствах азотной и адипиновой кислот представлен в табл. 2. Важно также то, что в реакторе СКВ есть свободное пространство, которое позволяет загрузить до 1 м катализатора второй ступени по высоте. Таким образом, гранулированный катализатор второго слоя реактора СКВ должен быть активным в области температур 250–300°C, устойчивым в реакционной среде и обеспечивать снижение закиси азота до 50 ppm при высоте слоя не более 1 м.

МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА

Разложение N₂O ($\Delta H_{298} = -163$ кДж/моль) – экзотермическая необратимая реакция. Этот процесс может протекать по двум механизмам: по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда (Л–Х), характеризующемуся низкой энергией активации стадии диффузии поверхностного кислорода и его рекомбинации (стадия II), или по механизму Элей–Ридела (Э–Р), отличающемуся высокой энергией активации поверхностной диффузии, что требует больших затрат энергии для диффузии кислорода (стадия III) [22–24]:

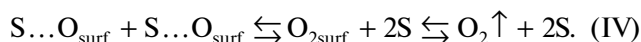


где S – активный центр поверхности; S...O_{surf} – кислород, адсорбированный на активном центре поверхности.

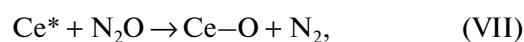
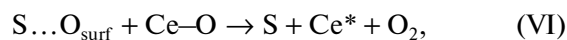
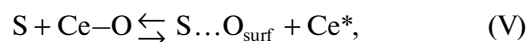
Установлено, что для различных оксидных систем в области температур 400–600°C стадии (II) и (III) относительно медленные по сравнению со стадией (I) [25–29]. Другими словами, десорбцию O₂ можно считать стадией, определяющей скорость каталитического разложения N₂O независимо от механизма образования O₂, что было показано еще в ранних работах [29, 30], где установили линейную зависимость между скоростью обмена кислорода с поверхностью и скоростью

разложения N₂O для ряда оксидов и перовскитов в интервале температур 300–600°C.

Литературные данные свидетельствуют о том, что скорость отдельных стадий и, следовательно, их вклад в процесс разложения, зависят от природы активных центров (кислородные вакансии или катионы металла) и температуры процесса [31–33]. Kiwi-Minsker и соав. [33, 34] продемонстрировали с помощью математической модели, основанной на экспериментальных данных, полученных для Fe–ZSM-5, что скоростьопределяющая стадия разложения N₂O может изменяться в зависимости от температуры реакции. В работе [6], кроме того, было показано, что стадия десорбции кислорода может также лимитироваться переносом кислорода по поверхности при образовании O_{2surf}.



Это позволяет объяснить особенности некоторых оксидных систем, например, таких как CeO₂ [35]. Оксидная система CeO₂ обладает высокой кислородной емкостью, обусловленной легкостью окислительно-восстановительного процесса Ce³⁺/Ce⁴⁺ с подвижным реакционноспособным кислородом на границах раздела фаз активного компонента (центра) и носителя – CeO₂ [36]. Активный центр ответственен за диссоциацию молекул N₂O и образование интермедиатов кислорода (I), тогда как на границе раздела фаз носитель/активный центр за счет диффузии кислорода может протекать кислородный перенос (стадии (V) и (VI)). Стадии (VI) и (VII) приводят к рекомбинации кислорода и закрытию каталитического цикла [37–40]:

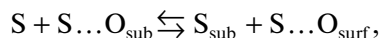


где Ce* – катион церия.

Механизм поверхностного переноса кислорода часто рассматривается и для систем с нанесенными металлами платиновой группы [41–44].

Влияние поверхностного переноса на скорость реакции было отмечено также в работах [31, 45, 46] при исследовании высокотемпературного (700–900°C) разложения закиси азота на оксидах

со структурой перовскита. Так, в работе [31] с помощью метода изотопных релаксаций SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) была установлена корреляция между скоростью разложения N_2O и коэффициентом диффузии кислорода в решетке перовскитов $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$:



где S_{sub} и O_{sub} — катион или кислородная вакансия и кислород приповерхностного слоя оксида соответственно.

В то же время для перовскитов $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ корреляции между скоростью разложения N_2O и коэффициентом диффузии кислорода не отмечалось [45]. Чтобы объяснить наблюдаемую корреляцию с точки зрения механизма реакции авторы [46] выполнили динамические эксперименты для изучения переноса кислорода от N_2O к O_2 в процессе каталитического разложения N_2O на $LaMnO_{3+\delta}$ и показали наличие взаимосвязи между коэффициентом диффузии кислорода в объеме (D) и коэффициентом гетерообмена (R) на поверхности, зависящими от наличия кислородных вакансий. Таким образом, в случае $LaMnO_{3+\delta}$ скоростьопределяющей стадией десорбции кислорода является поверхностный перенос, в то время как для $La_{1-x}Sr_xFeO_{3\pm\delta}$ — десорбция кислорода.

Исследования каталитических систем в разложении N_2O ориентированы на их практическое применение, когда помимо каталитической активности имеет значение влияние на их стабильность других газов, которые обычно встречаются в отходящих газах и оказывают ингибирующее действие. Наибольшей способностью дезактивировать многие оксидные системы обладает вода, затем O_2 и наименьший эффект оказывают NO_x [26, 47, 48]. Авторы [22, 39, 49] объясняют это конкурентной адсорбцией ингибиторов на активных центрах активации N_2O и их блокировкой. Некоторые системы обратно дезактивируются после воздействия ингибиторов, например, Ru/Al_2O_3 при $480^\circ C$ [50], а CuO/CeO_2 при $400^\circ C$ [22, 39].

Введение добавок щелочных металлов и CeO_2 увеличивает устойчивость оксидных систем к воздействию ингибиторов. Исходя из механизма процесса разложения N_2O этот эффект объясняется тем, что низкая энергия ионизации атомов щелочных металлов ослабляет связь активного центра с адсорбированным кислородом, облегчая регенерацию центра [36, 49, 51]. Оксид церия, обладая высокой подвижностью решеточного кислорода, способен быстро подводить кислород к активному центру, обеспечивая образование молекулы кислорода [39, 52–55].

Таким образом, увеличение окислительно-восстановительных способностей каталитических систем облегчает как десорбцию кислорода, так и регенерацию активных центров.

КАТАЛИЗАТОРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N_2O

Каталитические системы, которые исследователи описывают как активные в реакции разложения N_2O , можно разбить на несколько групп: цеолиты с нанесенным активным компонентом; чистые и смешанные оксидные системы; оксидные системы с нанесенными металлами, в том числе благородными (табл. 3). Большинство работ посвящено изучению активности катализаторов в области низких температур с целью определения возможности их применения для очистки отходящих газов в производствах азотной и адипиновой кислот, а также в однореакторных схемах $De-NO_x$ и $De-N_2O$.

Оксидные системы, содержащие металлы платиновой группы

Имеется довольно большое количество работ, в которых показана способность каталитических систем, содержащих металлы платиновой подгруппы (Ru , Rh , Pd , Ir , Pt), разлагать N_2O . Некоторые из них демонстрируют высокую активность при низкой (до $300^\circ C$) температуре [41, 42, 56–59]. На каталитическую активность таких нанесенных катализаторов значительное влияние оказывает оксидный носитель, от природы которого зависит дисперсное распределение металлических активных центров [60, 61] и их состояние (кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства) [41, 42, 62].

Как и многие каталитические системы, катализаторы, содержащие благородные металлы и элементы редкоземельной подгруппы, дезактивируются в присутствии ингибиторов (H_2O , NO_x , O_2 и др.) и имеют к тому же высокую стоимость, что сдерживает их использование в процессах очистки хвостовых выбросов в реальных условиях производств азотной или адипиновой кислот [70].

Оксидные системы на основе переходных металлов

Оксидные каталитические системы на основе $3d$ -металлов, как правило, обладают хорошей каталитической активностью в реакции разложения закиси, при этом имеют низкую стоимость относительно металлов платиновой группы [71]. Такие катализаторы могут применяться в широкой температурной области в зависимости от их свойств. Особый интерес представляют оксиды со структурой шпинели, проявляющие высокую активность благодаря способности легко образовывать поверхностные кислородные вакансии, которые играют роль активных центров в каталитическом разложении закиси азота [52, 72]. Большинство исследований было направлено на изучение оксидных систем на основе Co_3O_4 для низ-

Таблица 3. Катализаторы и условия каталитического разложения N₂O

Система	Состав реакционной смеси	T _{50%} , °C	Ссылка
Оксидные системы, содержащие металлы платиновой группы			
Rh/ZnO, Rh/CeO, Rh/ZSM-5 (0.1–2% Rh)	N ₂ O – 950 ppm (5% O ₂ , 1% H ₂ O), 0.1 г, 80 мл/мин	220	[60]
Ru/MCM-41	10% N ₂ O, GHSV = 4000 ч ⁻¹	315	[128]
Rh/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ (5% Me)	N ₂ O – 60 ppm (21% O ₂), 0.050 г, 50 мл/мин	270	[56]
Rh/НАР-10.5, Rh/Al ₂ O ₃ , Rh/TiO ₂ , Rh/SiO ₂ , Rh/Zn/Al ₂ O ₃ (1% Rh, 0.5–20% Zn)	0.5% N ₂ O, GHSV = 7000 ч ⁻¹	250	[57–59]
Rh + Na ₂ O/Al ₂ O ₃ (0–0.099 мол. % Na ₂ O)	1% N ₂ O, GHSV = 4000 ч ⁻¹	300	[129, 130]
0.5 мас. % M/MeO _x (M = Rh, Pt, Pd; Me = CeO ₂ , CeO ₂ (La), CeO ₂ (Pr), Al ₂ O ₃ ; 10 мас. % La или Pr)	N ₂ O – 1000 ppm, GHSV = 10000 ч ⁻¹	250	[41, 42]
1–4% Ru/Al ₂ O ₃	Механизм отравления катализатора реагентами: O ₂ , CO, CO ₂ , SO ₂ , H ₂ O	340	50
2% Ru/γ-Al ₂ O ₃	N ₂ O – 500 ppm (5% O ₂ , 50 ppm SO ₂ , 10% H ₂ O), GHSV = 56000 ч ⁻¹	350–500	131
Ru _x /Co ₃ O ₄ (x = 0–0.3)	N ₂ O – 500–5000 ppm (2.1% H ₂ O, 1.5% O ₂), GHSV = 54000 ч ⁻¹	280	[61]
Rh/CeO ₂ , Rh/La ₂ O ₃ –CeO ₂ , Rh/CeO ₂ –Al ₂ O ₃ , Rh/Al ₂ O ₃ (1% Rh)	N ₂ O – 500 ppm (6% O ₂ , 6% H ₂ O), GHSV = 60000 ч ⁻¹	220	[132, 133]
Ag/Al ₂ O ₃ , (1–8 мас. % Ag), Rh/Al ₂ O ₃ , Rh–Ag/Al ₂ O ₃ (0.05–0.5% Rh)	N ₂ O – 0.01 атм (0.01 атм. CO), 150 мл/мин	325–410	[134]
Rh ₂ O ₃ /CePO ₄	0.5% N ₂ O (92% CO ₂ , 5% O ₂ , 2% H ₂ O), 0.25 г, 60 мл/мин	290	[135]
0.5% Ir/Al ₂ O ₃ , Ir/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , Ir/CeO ₂	N ₂ O – 1000 ppm (2% O ₂), GHSV = 40000 ч ⁻¹	460	[136]
Ir/TiO ₂ , Ir/Al ₂ O ₃ , Ir/P25 (0.1–5 мас. % Ir)	30% N ₂ O, GHSV = 30000 ч ⁻¹	270	[44]
Ag/Fe _x Al _{2-x} O ₃ (0.0 ≤ x ≤ 2.0)	N ₂ O – 1000–3000 ppm, 50 г, 200 мл/мин	400	137
5% Ag/SiO ₂	N ₂ O – 5000 ppm, GHSV = 7200 ч ⁻¹	490	138
Au/Al ₂ O ₃ , Au/CeO ₂ , Au/Fe ₂ O ₃ , Au/TiO ₂ , Au/ZnO (1 мас. % Au/MeO _x)	N ₂ O – 1000 ppm (2% O ₂), GHSV = 10000–40000 ч ⁻¹	520	139

Таблица 3. Продолжение

Система	Состав реакционной смеси	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
RE/NiO, RE/CuO (RE = Gd, La, Sm, Nd, Pr, Tb, Y)	N ₂ O – 500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	320–440	[66–69]
Pr _{1-x} Ba _x MnO ₃ (x = 0–0.4)	N ₂ O – 5000 ppm (200 ppm NO, 5% O ₂)	450	[140]
Оксидные системы на основе переходных металлов			
AB ₂ O ₄ (A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn; B = Cr, Fe, Co)	N ₂ O – 5000 ppm (5% O ₂), GHSV = 80000 ч ⁻¹	440–780	[72]
MCO ₃ –Co ₃ O ₄ (M = Ca, Sr, Ba; M/Co = 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4)	Влияние природы оксидной добавки и степени замещения	370	[73]
Mg _x Co _{1-x} Co ₂ O ₄ (x = 0–1); K/Co = 0.05–0.2	N ₂ O – 500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	280	[74]
Ni _x Co _{1-x} Co ₂ O ₄ (x = 0–1)	N ₂ O – 500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	250	[75]
K/Cu _x Co _{1-x} Co ₂ O ₄ (x = 0–1)	N ₂ O – 1000 ppm, 0.5 г, GHSV = 54000 ч ⁻¹	300	[47]
Cu _x Co _{1-x} Co ₂ O ₄ (x = 0–1)	N ₂ O – 1500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	280	[76]
Zn _x Co _{1-x} Co ₂ O ₄ (x = 0.25–1)	N ₂ O – 500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	300	[77]
Me/NiO (Me = Li, Na, Cs, K; Me/Ni = 0–0.2)	N ₂ O – 500 ppm, 0.5 г, 200 мл/мин	355	[119]
MgCo _{3-x} O ₄ (x = 0.2–1), MgMn _y Co _{2-y} O ₄ (y = 0.2–1)	2% N ₂ O (4% O ₂ , 8.8% H ₂ O), 1 г, 140 мл/мин	380	[78]
Me/Cu _x Co _{3-x} O ₄ (Me = Ba, K, Na, Sr; x = 0–1)	N ₂ O – 1000 ppm (200 ppm NO, 2% O ₂ , 0.5% H ₂ O), GHSV = 54000 ч ⁻¹	~250	[79]
Co ₃ O ₄	0.1% N ₂ O, 60 л г ⁻¹ ч ⁻¹	375	[80]
K/Co ₃ O ₄ –TiO ₂ , K/Co ₃ O ₄ –SSWM	0.1 мол. % N ₂ O, GHSV = 10909 ч ⁻¹	390	[81]
K/Co–Mn–Al (SBA-15, ММТ, SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃)	0.1 мол. % N ₂ O (0.1 мол. % N ₂ O, 0.005 мол. % NO, 0.9 мол. % H ₂ O, 0.5 мол. % O ₂), GHSV = 40380 ч ⁻¹	350	[82–84]
CuO–CeO ₂ Cu/Ce = 0.3–0.7	N ₂ O – 2000 ppm (2% O ₂), GHSV = 70000 ч ⁻¹	375	[63]
M/Cu–Fe–O _x (M = Ce, La, Nd; Cu/Fe = 0.25–4)	N ₂ O – 2000 ppm, GHSV = 2400 ч ⁻¹	320	[64]
5 мол. % CuO/CeO ₂	5% N ₂ O/He (1% H ₂ O), 350 мг, 30 мл/мин	430	[65]
CuO/CeO ₂ (25–40 мол. % Cu)	N ₂ O – 2500 ppm (H ₂ O или NO = 1.5%), GHSV = 30000–45000 ч ⁻¹	440	[39, 54]
CoCe _x O (x = 0–1)	N ₂ O – 1000 ppm (10% O ₂ , 3% H ₂ O), GHSV = 15000–60000 ч ⁻¹	210	[52, 53]

Таблица 3. Продолжение

Система	Состав реакционной смеси	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
Co_3O_4 , Co-CeO_2 , $\text{K/Co}_3\text{O}_4$, K/Co-CeO_2	$\text{N}_2\text{O} - 500 \text{ ppm}$, $\text{GHSV} = 45000 \text{ ч}^{-1}$	220	[85]
Ce-Co-O	$\text{N}_2\text{O} - 1000 \text{ ppm}$, $\text{GHSV} = 80000 \text{ ч}^{-1}$	270	[38]
$\text{M}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mg}; x = 0-0.99$)	$\text{N}_2\text{O} - 1000 \text{ ppm}$ (10% O_2 , 5% H_2O), $\text{GHSV} = 15000 \text{ ч}^{-1}$	150	[87]
$\text{K/Co}_3\text{O}_4$ ($\text{K/Co} = 0-0.1$)	$\text{N}_2\text{O} - 5000 \text{ ppm}$ (2% O_2), $W/F = 0.3 \text{ г см л}^{-1}$	150	[49]
Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)	5% N_2O , $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	184	[88–91]
$\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$	5% N_2O (1% H_2O), $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	397	[92]
MgCo_2O_4 , MgCoAlO_4 , $\text{ЭCoAl}_2\text{O}_4$, $\text{ЭMg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, Al_2O_4 , $\text{ЭMgAl}_2\text{O}_4$	5% N_2O , $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	350	[93]
$\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ (1.4–6.4% Co)	5% N_2O , $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	513	[94]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15% Co_3O_4)	5% N_2O , $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	410	[95]
$\text{M}_x\text{-Co}_3\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Ce}, \text{K}$)	$\text{N}_2\text{O} - 2000 \text{ ppm}$ (5% O_2 , 2% H_2O , 10% CO_2), $\text{GHSV} = 20000 \text{ ч}^{-1}$	210	[96]
$\text{CoO}_x/\text{ZrO}_2$, $\text{CuO}_x/\text{ZrO}_2$, $\text{FeO}_x/\text{ZrO}_2$, $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ (K^+)	$\text{N}_2\text{O} - 4000 \text{ ppm}$ (4000 ppm O_2 , 4000 ppm NO , 2% H_2O), $\text{GHSV} = 24000 \text{ ч}^{-1}$	400	[97]
$\text{K-Co}_{2.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{K-Zn}_{0.4}\text{Co}_{2.6}\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{K-Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.5–5% N_2O , $\text{GHSV} = 7000 \text{ ч}^{-1}$	250	[98–100]
Co_3O_4 , $\text{Me}_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)	0.68% N_2O (3% O_2), 0.2 г, 80 мл/мин	380	[101]
Me_xCo ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ag}, \text{Ca}$; $x = 0-8.91$)	$\text{N}_2\text{O} - 2000 \text{ ppm}$ (500 ppm NO_x , 2% H_2O , 5% O_2 , 10% CO_2 , 50 ppm SO_2), $\text{GHSV} = 20000 \text{ ч}^{-1}$	320	[102–106]
$\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$	0.1% N_2O (2.3% H_2O), $\text{GHSV} = 10000 \text{ ч}^{-1}$	260	[107]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (0–20% Co_3O_4)	$\text{N}_2\text{O} - 1000 \text{ ppm}$, $\text{GHSV} = 30000 \text{ ч}^{-1}$	400	[37]
$\text{Ce}_y\text{Ba}_x\text{Ni}_9$ ($y = 0-2, x = 0-1.5$)	$\text{N}_2\text{O} - 2000 \text{ ppm}$ (5% O_2), $\text{GHSV} = 20000 \text{ ч}^{-1}$	230	[121, 122]
$\text{Zn}_1\text{Co}_2\text{Zr}_x\text{O}_8$ ($x = 0-0.15$)	$\text{N}_2\text{O} - 500 \text{ ppm}$, 100 мг, 200 мл/мин	420	[123]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{He} : \text{N}_2\text{O} = 2 : 1$, 0.4 г, 180 мл/мин	675**	[124]
$\text{Fe}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-1$)	0.15% N_2O , $\text{GHSV} = 23800 \text{ ч}^{-1}$	470	[125]
$\text{BaFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-1$)	30% N_2O , $\text{GHSV} = 30000 \text{ ч}^{-1}$	550**	[126]
$\text{LaB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$, $\text{CaB}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$, ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}$ и $\text{B}' = \text{Cu}, \text{Ni}$)	20% N_2O , $\text{GHSV} = 22100 \text{ ч}^{-1}$	460–480	[127]

Таблица 3. Окончание

Система	Состав реакционной смеси	$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	Ссылка
Каталитические системы, нанесенные на цеолиты			
Fe/MFI (Fe/Al = 0.75)	N_2O – 1000 ppm (4% O_2 , 0.5% H_2O), GHSV = 15000 ч ⁻¹	475	[136]
Fe-ZSM-5 (Fe/Al = 0.18)	N_2O – 1500 ppm (200 ppm NO_x), GHSV = 13000 ч ⁻¹	350	[137]
Fe-ZSM-5 (0.58–5 мас. % Fe)	0.15% N_2O , GHSV = 36000 ч ⁻¹ Реальные составы (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2)	370–430	[7]
Fe/HZSM-5	2% N_2O (2% O_2 , 10% NO , ~3% H_2O)	250**	[138, 139]
Fe-ZSM-5, Fe-ZSM-12, Fe-BEA (2.6–3.6 мас. % Fe)	N_2O – 5000 ppm, GHSV = 20000 ч ⁻¹	400**	[140]
Fe-ZSM-5 (0.3 мас. % Fe)	2% N_2O , 20 мл/мин Исследована природа центров Fe	250**	[141]
Fe-ZSM-5 (0.1–3.2 мас. % Fe)	N_2O – 1000 ppm (4% O_2), GHSV = 42000 ч ⁻¹	450	[142]
Fe/ZSM-5 (Fe/Al = 0.61)	5% N_2O , 24000 мл г ⁻¹ ч ⁻¹	415	[143]
Fe-ZSM-5 (0.07–0.33 мас. % Fe)	N_2O – 5000 ppm (5% O_2), GHSV = 30000 ч ⁻¹	475–525	[144]
Fe-FER (0.9 мас. % Fe)	N_2O – 1000 ppm (0.5% NO , 2% O_2 , 10% H_2O), GHSV = 350000 ч ⁻¹	400	[145, 146]
Fe-ZSM-5, Fe-RTH, Fe-SSZ-3, Fe-LTA, Fe-FER, Fe-PST-7 (0.7–1% Fe)	N_2O – 1000 ppm (4 об. % O_2), GHSV = 42000 ч ⁻¹	450–520	[147]
Cu-ZSM-5 (Cu/Al > 1)	Исследован механизм и кинетика разложения N_2O	400**	[148]
Cu-ZSM-5 (1.6–9.4 мас. % Cu)	0.5% N_2O , 60 мл/мин	350	[149, 150]
Cu-APSO-34, Cu-ZSM-5	N_2O – 600 ppm	420	[151]
Cu-ZSM-5 (1.48 мас. % Cu)	0.5% N_2O , 60 мл/мин	410	[152]
Cu-ZSM-5	Теоретическое исследование механизма и кинетики разложения N_2O	700**	[153, 154]

* $T_{50\%}$ – самый лучший показатель активности из приведенных данных, как правило, без ингибиторов.

** Температура исследования образцов.

котемпературного разложения закиси азота [22, 37, 38, 49, 52, 53, 72–109]. Специфическое химическое состояние поверхности объясняет замечательные характеристики Co_3O_4 в реакции разложения закиси азота [23, 24]. Как было показано, дополнительное влияние на активность систем на основе Co_3O_4 оказывают метод приготовления [80, 108, 109], природа и количество легирующих примесей (таких как Mg, Cu, Ni, Fe, Zn, Ba, Bi, Ca, Sr, Sn, Pb, Ag, Ce) [52, 53, 64, 74–79, 85–87, 92, 102–107], а также наличие различных промоторов (в качестве которых выступают катионы щелочных металлов) [49, 74, 79, 81–85, 88–91, 98–100].

Было обнаружено, что кобальтсодержащие шпинели превосходят шпинели других переходных металлов не только по активности в разложении N_2O , но и по устойчивости к воздействию O_2 [72, 73, 89]. Добавки CeO_2 [51–53], K [36, 49] или Cs [108] дополнительно увеличивают резистентность кобальтовой шпинели к действию ингибиторов (воды и кислорода). Интерес к элементам редкоземельной подгруппы был вызван результатами работ многих авторов, отмечающих положительный эффект добавки CeO_2 [37, 39, 52, 54, 63–65]. Abu-Zied и соавт. был продемонстрирован также позитивный эффект введения других редкоземельных

элементов и найдена корреляция между электрической проводимостью и способностью допированных оксидных систем восстанавливать активные центры разложения N_2O [66–69].

Каталитические системы, нанесенные на цеолиты

Среди катализаторов разложения закиси азота особое место занимают цеолиты, содержащие Cu, Co и особенно Fe [10, 112–120]. Цеолитные катализаторы, в состав которых входит Cu и Fe, способны выступать как бифункциональные системы для De- NO_x и De- N_2O [18, 19, 116].

Преимущество каталитических систем на основе цеолитов – высокоразвитые поверхности, что позволяет получать системы с высокодисперсным активным компонентом, а также их относительно низкая стоимость. Однако такие системы дезактивируются в присутствии воды [115] и разлагают закись азота при температурах выше $350^\circ C$ [117, 118]. Учитывая требование регламента низкотемпературной селективной каталитической очистки от NO_x в производстве азотной кислоты в России [9], системы на основе цеолитов могут быть использованы в качестве катализаторов разложения закиси азота только после дополнительного подогрева газов после стадии СКВ, что нежелательно [20].

Таким образом, литературные данные позволяют заключить, что системы на основе оксида кобальта наиболее перспективны для разработки однореакторной схемы низкотемпературного (250 – $300^\circ C$) удаления закиси азота в технологических схемах получения азотной кислоты в России.

КАТАЛИЗАТОРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ N_2O

Условия функционирования высокотемпературного катализатора разложения закиси азота в составе двухступенчатой системы в реакторе окисления аммиака выдвигают к ним жесткие требования. Катализаторы должны характеризоваться не только высокой активностью, термостабильностью и устойчивостью в реакционной среде, но также низким перепадом давления в слое, соответствующим гидродинамическим требованиям процесса Освальда. Как правило, катализатор должен быть в виде колец Рашига либо блоков сотовой структуры. Использование блочных катализаторов предпочтительнее, поскольку при меньшем перепаде давления блоки обеспечивают большую однородность потока реакционной газовой смеси, что способствует также улучшению работы катализаторного пакета.

Оксиды со структурой перовскита $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ ($A = La$ или Ca , $B = Mn$, Co или Fe , $A' = Sr$, $B' = Cu$ или Ni), шпинели AB_2O_4 ($A = Mg$, Ca , Mn , Co , Ni , Cu , Cr , Fe , Zn ; $B = Cr$, Fe , Co), корунда, флюорита,

гексаалюминатов наиболее часто рассматриваются в качестве перспективных каталитических систем для высокотемпературного разложения закиси азота (табл. 4). Хорошие показатели демонстрировали нанесенные катализаторы, содержащие Rh и Pd [155, 156], однако применение вышеуказанных катализаторов экономически невыгодно.

Так, “Norsk Hydro” запатентовал серию катализаторов со структурой шпинели $Co_{3-x}M_xO_4$ (где $M = Fe$ или Al , а $x = 0$ – 2), нанесенных на CeO_2 . Присутствие небольшого количества ZrO_2 повышало стабильность их работы [157–160]. Катализаторы, как заявляли авторы, не разлагали NO , были активны, стабильны в широком интервале температур и составов газа, а также в присутствии кислорода и воды. Катализаторы NH-1 и NH-2 были успешно коммерциализированы “Norsk Hydro”.

Катализатор на основе Cu – Zn – Al был разработан, запатентован и коммерциализирован “BASF” в 1999 [161, 162]. В состав лучшего катализатора в виде экструдатов (O_3 -80, O_3 -85, O_3 -86) входит 8% CuO , 30% ZnO и 62% Al_2O_3 .

Катализатор на основе оксидов церия и кобальта коммерциализирован “Yara International” под маркой Yara 58-Y1 (рис. 2). Катализатор содержит $>80\%$ оксида церия, $<1\%$ оксида кобальта и $<1\%$ алюмокобальтового оксида [163]. Сообщалось, что он обеспечивает 90% степень разложения закиси азота. Гранулированный катализатор на основе кобальтата лантана (“Amoxis”) также разработан и применяется для высокотемпературного разложения закиси азота.

Созданные в Институте керамики [164, 165] катализаторы, нанесенные на пористый керамический носитель, для разложения закиси азота и содержащие оксиды Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, La в пилотной установке при температуре выше $800^\circ C$ обеспечивали 100% степень разложения.

В патентной литературе можно найти и другие примеры высокотемпературных катализаторов разложения закиси азота [166–173].

Следует отметить работу [173], в которой были предложены блочные (массивные и нанесенные на носитель) перовскитсодержащие катализаторы состава $M^1M^2_{1-x}M^3_x$ ($M^1 = La$, Nd , Sm , Pg и их смеси, $M^2 = Fe$, Ni и их смеси, $M^3 = Cu$, Co , Mn и их смеси) для высокотемпературного разложения N_2O . Катализатор в условиях агрегата среднего давления, установленный после катализаторного пакета, обеспечивает степень разложения более 90% и демонстрирует высокую стабильность каталитических свойств в процессе его работы (рис. 3).

Основной проблемой высокотемпературного каталитического удаления закиси азота является снижение активности катализатора под влиянием жестких условий реакционной среды. Большинство катализаторов имеют достаточную начальную активность в реакции разложения N_2O , но только незначительная их часть обладает необходимой

Таблица 4. Катализаторы и условия для высокотемпературного разложения N_2O в реакторе окисления аммиака

Система	Состав реакционной смеси	Рабочий интервал $T, ^\circ C$	Ссылка
Rh(Pd)/MeO _x (Me = Ti, Al, Zr)	Условия процесса Освальда*	850–900	[155, 156]
Pd–Rh/MeO _x (Me = Se, Al, Zr)	Условия процесса Освальда*	750–1000	[157]
La _{1-x} Sr _x FeO _{3±δ} , La _{1-x} Sr _x MnO _{3±δ}	0.15% N ₂ O, 1 атм, 4000 с/м	800–1000	[31, 45, 46]
LaCo _{1-x} Fe _x O ₃ (x = 0–0.2)	0.1% N ₂ O (5% NO, 6% O ₂ , 5% H ₂ O), GHSV = 30000 ч ⁻¹	700–900	[188, 189]
La ₂ O ₃ –MnO–CoO	N ₂ O – 2100 ppm (1.5% O ₂ , 0.8% NO), GHSV = 12500 ч ⁻¹	700–900	[190]
La _{0.8} Ce _{0.2} CoO ₃	Условия процесса Освальда*	750–1000	[176]
AB ₂ O ₄ (A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn; B = Cr, Fe, Co)	N ₂ O – 1200–5000 ppm (4–5% O ₂ , 10% NO _x), GHSV = 80000–280000 ч ⁻¹	440–900	[158–160]
Y ₂ O ₃ –ZrO ₂	N ₂ O – 200 ppm (1400 ppm NO, 1% O ₂ , 15% H ₂ O), GHSV = 36000 ч ⁻¹	750	[191]
Ce _x Zr _{1-x} O ₂	N ₂ O – 2000 ppm (1.4% NO, 1% O ₂ , 15% H ₂ O), GHSV = 36000 ч ⁻¹	650–900	[192]
BaRu _{0.2} FeAl _{10.8} O ₁₉	30% N ₂ O, GHSV = 30000 ч ⁻¹	500–1200	[181]
MeO _x /Al ₂ O ₃ , MeO _x /CeO ₂ (Me = Fe, Co, Ni)	Условия процесса Освальда*	800–900	[183–186]
Fe ₂ O ₃ –MeO _x (Me = Al, Ce, La, Cu, Cr)	N ₂ O – 1500 ppm (1500 ppm NO), GHSV = 10000 ч ⁻¹	500–900	[187, 193]
CuO–Al ₂ O ₃	Условия процесса Освальда*	~900	[182]
Co ₂ AlO ₄ /CeO ₂	Условия процесса Освальда*	~900	[158–160]
Na/CaO	0.2% N ₂ O (10% O ₂ , 1% NO), GHSV = 37500 ч ⁻¹	400–750	[194]
M ¹ M _{1-x} ² M _x ³ O ₃ (M ¹ = La, Ce, Nd, Pr, Sm; M ² = Fe, Ni; M ³ = Cu, Co, Mn; x = 0.05–0.9)	Условия процесса Освальда*	~800–900	[173]
LaM _{1-x} ¹ M _x ² O ₃ (M ¹ = Fe, Mn, Co; M ² = Co, Cu, Ni, Zn, Mg; x = 0–0.4)	Условия процесса Освальда*	800–920	[183]

*Условия процесса Освальда: N₂O – 500–3000 ppm, 0.9–15 атм.

стабильностью, как, например, катализатор Co₂AlO₄/CeO₂ (“Yara International”) [159]. Применение его в качестве второго слоя после катализаторного пакета в реакторе окисления аммиака при производительности 90000 тон HNO₃/год позволяло достигать 80% конверсии закиси азота.

Установка блочного массивного катализатора фирмы “Umicore” (рис. 3.) обеспечивала разложение закиси азота до 90% [173, 174].

J. Perez-Ramirez в работе [175] отмечал конкурентную способность гексаалюминатов на основе LaAl₁₁O₁₈ и BaAl₁₁O₁₈, содержащих Fe и Mn, наряду с

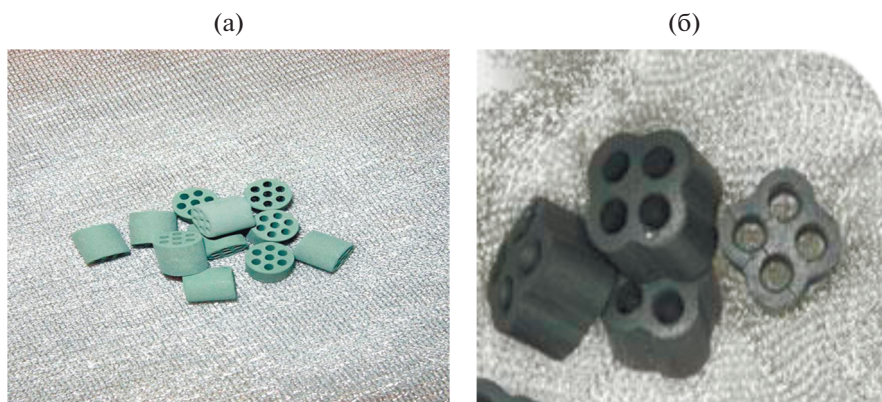


Рис. 2. Внешний вид гранулированных катализаторов “Yara International” и “Jonson Matthey” для разложения закиси азота.

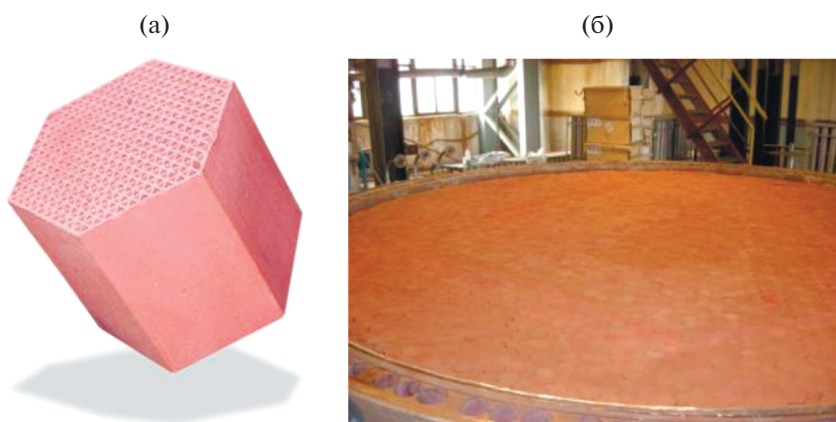


Рис. 3. Внешний вид блочного высокотемпературного перовскитсодержащего катализатора разложения закиси азота (“Umicore”) и реактор окисления аммиака с загруженным катализатором [174].

коммерческими катализаторами $\text{Co}_2\text{AlO}_4/\text{CeO}_2$ [159, 160] и $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ [176]. Указанные образцы обладали высокой стабильностью (до 1100°C), превосходя оксидные системы со структурой шпинели и перовскита, благодаря особенностям их кристаллической структуры. Структура гексаалюминатов $\text{AV}_x\text{Al}_{12-x}\text{O}_{19-\alpha}$ обеспечивает устойчивость оксидов к спеканию и термическим перепадам, а замещение ионов Al на ионы переходных металлов (A = щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы; B = Mn, Fe, Ni, Cr, Co, Pt, Pd, Ru) позволяет получать катализаторы с различными свойствами для окислительно-восстановительных процессов [177–179], в том числе для разложения N_2O [167, 175, 180]. Zhang и соавт. [181] сообщили о способности структуры гексаалюмината прочно фиксировать активные центры Ru, например, в $\text{BaRu}_{0.2}\text{FeAl}_{10.8}\text{O}_{19}$, который может работать при температурах до 1200°C без испарения RuO_2 . Кроме того, гексаалюминатные системы просты в приготовлении и относительно дешевы, однако в целом их активность ниже активности перовскитов (табл. 4, рис. 4).

Еще одной проблемой при эксплуатации катализатора является унос (химический или механи-

ческий) активного компонента [10]. Поэтому использование любых медьсодержащих систем проблематично, поскольку медь при попадании в конечный продукт – нитрат аммония – может катализировать его разложение [10], что небезопасно. Это напрямую касается системы $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, предлагаемой фирмой “BASF” [182]. В работе [183] содержание меди в катализаторе ограничивается 0.3 мас. %.

Среди нанесенных катализаторов особый интерес вызывают железосодержащие оксидные системы, которые обладают хорошими показателями не только в реакции разложения N_2O , но и в окислении остаточного аммиака, проскочившего после сеток. Системы $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, [183–187] являются бифункциональными катализаторами, поскольку обеспечивают не только снижение содержания закиси азота, но также повышение выхода целевого продукта – NO. В длительных испытаниях (катализатор нанесенного типа $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ был размещен в реакторе УКЛ-7) после пробега в течение ~4000 ч катализатор продемонстрировал хорошую стабильность [183]. В работе [186] было показано существенное

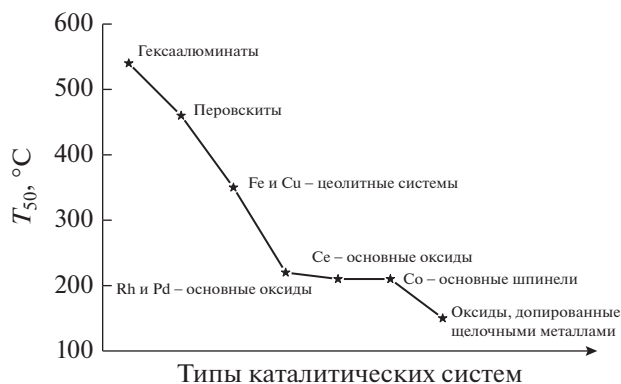


Рис. 4. Сравнительные характеристики каталитических систем для разложения N_2O (условия приведены в табл. 3 и 4).

влияние условий синтеза на свойства катализатора. Так, замена при приготовлении нитратной соли железа на оксалатную, хотя и приводит к уменьшению содержания активного компонента в катализаторе, но не снижает его активность. Поэтому можно предполагать, что оптимизация химического состава катализатора и процедуры его синтеза позволят дополнительно улучшить селективность и термостойкость нанесенного блочного железосодержащего катализатора $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, из литературных данных следует, что в области высоких температур наиболее перспективными катализаторами могут быть гексаалюминаты, перовскиты и оксид железа, а в области низких температур – Co-содержащие шпинели, допированные катионами щелочных металлов (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Производство азотной кислоты является одним из основных промышленных источников поступления закиси азота – озонразрушающего газа – в атмосферу. Среди рассматриваемых в литературе способов каталитического удаления закиси азота в технологии получения азотной кислоты наиболее привлекательными являются однореакторные (высокотемпературная или низкотемпературная) схемы, не требующие установки дополнительного реактора. Они предусматривают организацию высокотемпературного разложения закиси азота путем установки высокотемпературного катализатора второго слоя после платиноидного катализаторного пакета в реакторе окисления аммиака (способ 1) или организацию низкотемпературного разложения путем установки низкотемпературного катализатора после катализатора СКВ в реакторе СКВ NO аммиаком (способ 2).

Реализация высокотемпературного удаления N_2O предъявляет дополнительные требования к катализаторам, такие как термостабильность и инертность по отношению к NO (катализатор не разлагает NO), а каталитический слой не должен

оказывать значительное газодинамическое сопротивление. Поэтому предпочтительно применение блочных катализаторов – массивных или нанесенных – для высокотемпературного разложения закиси азота. Наличие у такого катализатора также активности в реакции окисления аммиака представляет особый интерес, поскольку может позволить снизить содержание платиноидов в составе основного катализаторного пакета.

Однореакторная схема низкотемпературного удаления NO и N_2O реализована на практике фирмой “Uhde” с использованием Fe-цеолитного катализатора при 450°C и обеспечивает разложение на уровне 90%. Однако для реализации однореакторной схемы комплексной очистки в реакторе СКВ на Российских предприятиях требуется разработка низкотемпературного ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) катализатора каталитического разложения закиси азота. Катализаторы на основе Co_3O_4 наиболее перспективны для указанных условий. Такой низкотемпературный катализатор разложения закиси азота может быть использован и для очистки хвостовых газов в производстве адипиновой кислоты.

Приведенные примеры демонстрируют, что каталитические технологии могут быть весьма успешно применены для решения экологических проблем, связанных с эмиссией опасных азотсодержащих газовых выбросов, в существующих схемах промышленного производства азотной кислоты. Обе схемы обеспечивают разложение 80–90% закиси азота. Для более глубокой очистки необходимо разрабатывать катализаторы с повышенной активностью и стабильностью.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А17-117041710090-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H., Chen G., Lu C., Xu X., Ren W., Zhang B., Banger K., Tao B., Pan S., Liu M., Zhang C., Bruhwiler L., Wofsy S. // *Ecosystem Health and Sustainability*. 2014. V. 1. № 4. С. 1.
2. Tuckett R. *Greenhouse Gases / Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4>
3. Ravishankara A.R., Daniel J.S., Portmann R.W. // *Science*. 2009. V. 326. P. 123.
4. Linak W.P., Kramlich J.C. // *Stud. Env. Sci.* 1998. V. 72. P. 265.
5. A report produced for DGXI / Options to Reduce Nitrous Oxide Emissions – Final Report: November. 1998. V. 3.
6. Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // *Appl. Catal. B: Env.* 1996. V. 9. P. 25.
7. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Mulb G., Xub X., Moulijn J.A. // *Catal. Today*. 2002. V. 76. P. 55.
8. Справочник азотчика. Москва: Химия, 1987. Т. 2.

9. Бруштейн Е.А., Ванчурин В.И., Яценко А.В. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 4. С. 7.
10. Perez-Ramirez J., Kartheijn F., Schoffel K., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Env. 2003. V. 44. P. 117.
11. Schwefer M., Maurer R., Groves M. // Nitrogen. Vienna. 12–14 March, 2000.
12. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.695-98. Москва: Минздрав России. 1998.
13. Li Y., Armor J.N. // Appl. Catal. B: Env. 1993. V. 3. P. 55.
14. Shutilov R.A., Shutilov A.A., Zenkovets G.A. // Mater. Today: Proceedings. 2017. V. 4. P. 11490.
15. Sankar S., Putluru R., Schill L., Godiksen A., Poreddy R., Mossin S., Jensen A.D., Fehrmann R. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 183. P. 282.
16. Huang X., Zhang S., Chen H., Zhong Q., Huang X. // J. Mol. Structure. 2015. V. 1098. P. 289.
17. Grzybek T., Papp H. // Appl. Catal. B: Env. 1992. V. 1. P. 271.
18. Groves M.C.E., Sasonow A. // J. Integrative Env. Sci. 2010. V. 7. № S1. P. 211.
19. Perbandt C., Bacher V., Groves M., Schwefer M., Siefert R., Turek T. // Chem. Ing. Technik. 2013. V. 85. P. 705.
20. Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2009. Т. 1. С. 47.
21. Liu N., Zhang R., Chen B., Li Y. // J. Catal. 2012. V. 294. P. 99.
22. Yu H., Wang X. // Catal. Commun. 2018. V. 106. P. 40.
23. Zasada F., Piskorz W., Janas J., Grybos J., Indyka P., Sojka Z. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. P. 6879.
24. Kaczmarczyk J., Zasada F., Janas J., Indyka P.A., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z. // ACS Catalysis. 2016. V. 6. P. 1235.
25. Dandl H., Emig G. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 168. P. 261.
26. Piskorz W., Zasada F., Stelmachowski P., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Today. 2008. V. 137. P. 418.
27. Yamashita T., Vannice A. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 254.
28. Raj S.L., Srinivasan V. // J. Catal. 1980. V. 65. № 1. P. 121.
29. Winter E.R.S. // J. Chem. Soc. A. 1968. V. 0. P. 2889.
30. Сазонов Л.А., Москвина З.В., Артамонов Е.В. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 1. С. 120.
31. Ivanov D.V., Sadovskaya E.M., Pinaeva L.G., Isupova L.A. // J. Catal. 2009. V. 267. P. 5.
32. Li G.N., Pidko E.A., Filot I.A.W., van Santen R.A., Li C., Hensen E.J.M. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 386.
33. Guesmi H., Berthomieu D., Kiwi-Minsker L. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 51. P. 20319.
34. Guesmi H., Berthomieu D., Bromley B., Coqa B., Kiwi-Minsker L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 2873.
35. Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series. Eds. Trovarelli A., Fornasiero P. London: Imperial College Press, 2013. V. 12.
36. Pasha N., Lingaiah N., Seshu Babua N., Siva Sankar Reddy P., Sai Prasad P.S. // Catal. Commun. 2008. V. 10. P. 132.
37. Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Indyka P., Sojka Z., Guillén-Hurtado N., Rico-Pérez V., Bueno-López A., Kotarba A. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 180. P. 622.
38. You Y., Chang H., Ma L., Guo L., Qin X., Li J., Li J. // Chem. Eng. J. 2018. V. 347. P. 184.
39. Zabilskiy M., Djinovi P., Tchernychova E., Pintar A. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 197. P. 146.
40. Iwanek E., Krawczyk K., Petryk J., Sobczak J.W., Kaszkur Z. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 106. P. 416.
41. Parres-Escapuez S., Illán-Gómez M.J., Salinas-Martínez de Lecea C., Bueno-López A. // Appl. Catal. B: Env. 2010. V. 96. P. 370.
42. Parres-Escapuez S., Such-Basanez I., Illan-Gomez M.J., Salinas-Martínez de Lecea C., Bueno-Lopez A. // J. Catal. 2010. V. 276. P. 390.
43. Nobukawa T., Tanaka S., Ito S., Tomishige K., Kameoka S., Kunimori K. // Catal. Lett. 2002. V. 83. № 1–2. P. 5.
44. Liu S., Tang N., Shang Q., Wu C., Xu G., Cong Y. // Chin. J. Catal. 2018. V. 39. P. 1189.
45. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Isupova L.A., Sadovskaya E.M., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Yakovleva I.S. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 457. P. 42.
46. Ivanov D.V., Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 412. P. 34.
47. Franken T., Palkovits R. // Appl. Catal. B: Env. 2015. V. 176–177. P. 298.
48. Amrousse R., Tsutsumi A., Bachar A., Lahcene D. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 450. P. 253.
49. Asano K., Ohnishi C., Iwamoto S., Shioya Y., Inoue M. // Appl. Catal. B: Env. 2008. V. 78. P. 242.
50. Marnellos G.E., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A. // Appl. Catal. B: Env. 2003. V. 46. P. 523.
51. Imamura S., Shono M., Okamoto N., Hamada R., Ishida S. // Appl. Catal. A: Gen. 1996. V. 142. P. 279.
52. Xue L., Zhang C., He H., Teraoka Y. // Appl. Catal. B: Env. 2007. V. 75. P. 167.
53. Xue L., He H., Liu C., Zhang C., Zhang B. // Env. Sci. Technol. 2009. V. 43. № 3. P. 890.
54. Zabilskiy M., Erjavec B., Djinovic P., Pintar A. // Chem. Eng. J. 2014. V. 254. P. 153.
55. Liu Z., He C., Chen B., Liu H. // Catal. Today. 2017. V. 297. P. 78.
56. Doi K., Wu Y. Y., Takeda R., Matsunami A., Arai N., Tagawa T., Goto S. // Appl. Catal. B: Env. 2001. V. 35. P. 43.
57. Huang C., Ma Z., Xie P., Yue Y., Hua W., Gao Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 400. P. 90.
58. Huang C., Ma Z., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 4243.
59. Huang C., Jiang Y., Ma Z., Xie P., Lin Y., Meng T., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 420. P. 73.
60. Oi J., Obuchi A., Bamwenda G.R., Ogata A., Yagita H., Kushiya S., Mizuno K. // Appl. Catal. B: Env. 1997. V. 12. P. 277.
61. Sui C., Zhang T., Dong Y., Yuan F., Niu X., Zhu Y. // Mol. Catal. 2017. V. 435. P. 174.
62. Wood B.R., Reimer J.A., Bell A.T. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 151.
63. Liu Z., He C., Chen B., Liu H. // Catal. Today. 2017. V. 297. P. 78.
64. Xue Z., Shen Y., Shen S., Li C., Zhu S. // J. Indust. Eng. Chem. 2015. V. 30. P. 98.
65. Adamski A., Zaj W., Zasada F., Sojka Z. // Catalysis Today. 2012. V. 191. P. 129.
66. Abu-Zied B.M., Bawaked S.M., Kosa S.A., Ali T.T., Schwiager W. // Catalysts. 2016. V. 6. P. 70.
67. Abu-Zied B.M., Bawaked S.M., Kosa S.A., Ali T.T., Schwiager W., Aqlan F.M. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 419. P. 399.
68. Abu-Zied B.M., Bawaked S.M., Kosa S.A., Ali T.T., Schwiager W. // Int. J. Electrochem. Sci. Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 1568.
69. Abu-Zied B.M., Bawaked S.M., Kosa S.A., Ali T.T., Schwiager W. // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 2230.

70. Xu X., Xu H., Kapteijn F., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Env. 2004. V. 53. P. 265.
71. Li Y., Armor J.N. // Appl. Catal. B: Env. 1992. V. 1. P. 21.
72. Russo N., Fino D., Saracco G., Specchia V. // Catal. Today. 2007. V. 119. P. 228.
73. Abu-Zied B.M., Soliman S.A. // Catal. Lett. 2009. V. 132. P. 299.
74. Abu-Zied B.M. // Chin. J. Catal. 2011. V. 32. P. 264.
75. Abu-Zied B.M., Soliman S.A., Abdellah S.E. // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. P. 1105.
76. Abu-Zied B.M., Soliman S.A., Abdellah S.E. // J. Indust. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 814.
77. Abu-Zied B.M., Soliman S.A., Abdellah S.E. // Modern Res. Catal. 2017. V. 6. 47.
78. Li Z., Cang-cang W., Xiu-feng X. // J. Fuel Chem. Technol. 2016. V. 44. № 12. 1494.
79. Franken T., Palkovits R. // Appl. Catal. B: Env. 2015. V. 176–177. P. 298.
80. Chromcakova Z., Obalova L., Kovanda F., Legut D., Titov A., Ritz M., Fridrichova D., Michalik S., Kustrowski P., Jiratova K. // Catal. Today. 2015. V. 257. P. 18.
81. Klyushina A., Pacultova K., Krejcova S., Slowik G., Jiratova K., Kovanda F., Ryczkowski J., Obalova L. // Catal. Today. 2015. V. 257. P. 2.
82. Obalova L., Karaskova K., Jiratova K., Kovanda F. // Appl. Catal. B: Env. 2009. V. 90. P. 132.
83. Obalova L., Jiratova K., Karaskova K., Kovanda F. // Chin. J. Catal. 2011. V. 32. P. 816.
84. Pacultova K., Karaskova K., Strakosova J., Jiratova K., Obalova L. // C. R. Chim. 2015. V. 18. P. 1114.
85. Kim M.-J., Lee S.-J., Ryu I.-S., Jeon M.-W., Moon S.-H., Roh H.-S., Jeon S.G. // Mol. Catal. 2017. V. 442. P. 202.
86. Yan L., Ren T., Wang X., Gao Q., Ji D., Suo J. // Catal. Commun. 2003. V. 4. P. 505.
87. Yan L., Ren T., Wang X., Ji D., Suo J. // Appl. Catal. B: Env. 2003. V. 45. P. 85.
88. Kotarba A., Kruk I., Sojka Z. // J. Catal. 2002. V. 211. P. 265.
89. Stelmachowski P., Maniak G., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1062.
90. Maniak G., Stelmachowski P., Zasada F., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Today. 2011. V. 176. P. 369.
91. Maniak G., Stelmachowski P., Kotarba A., Sojka Z., Rico-Pérez V., Bueno-López A. // Appl. Catal. B: Env. 2013. V. 136–137. P. 302.
92. Maniak G., Stelmachowski P., Stanek J.J., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Commun. 2011. V. 15. P. 127.
93. Stelmachowski P., Maniak G., Kaczmarczyk J., Zasada F., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B: Env. 2014. V. 146. P. 105.
94. Grzybek G., Wojcik S., Ciura K., Grybos J., Indyka P., Oszejca M., Stelmachowski P., Witkowski S., Inger M., Wilk M., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 210. P. 34.
95. Gudyka S., Grzybek G., Grybos J., Indyka P., Leszczynski B., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 201. P. 339.
96. Tursun M., Wang X., Zhang F., Yu H. // Catal. Commun. 2015. V. 65. P. 1.
97. Pietrogioacomi D., Campa M.C., Carbone L.R., Tuti S., Occhiuzzi M. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 187. P. 218.
98. Grzybek G., Wojcik S., Legutko P., Grybos J., Indyka P., Leszczynski B., Kotarba A., Sojka Z. // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 205. P. 597.
99. Wojcik S., Grzybek G., Grybos J., Kotarba A., Sojka Z. // Catal. Commun. 2018. V. 110. P. 64.
100. Wojcik S., Ercolino G., Gajewska M., Moncada Quintero C.W., Specchia S., Kotarba A. // Chem. Eng. J. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.025>
101. Si-xuan L., Xia L., Li J., Liu X., Sun J., Wang H., Chi Y., Li C., Song Y. // J. Fuel Chem. Technol. 2018. V. 46. № 11. P. 1377.
102. Yu H., Tursun M., Wang X., Wu X. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 185. P. 110.
103. Yu H., Wang X., Wu X. // Mol. Catal. 2018. V. 460. P. 69.
104. Yu H., Wang X., Wu X., Chen Y. // Chem. Eng. J. 2018. V. 334. P. 800.
105. Yu H., Wang X., Li Y. // Catal. Today. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.036>
106. Yu H., Wang X. // Catal. Commun. 2018. V. 106. P. 40.
107. Wang Y., Hu X., Zheng K., Wei X., Zhao Y. // Catal. Commun. 2018. V. 111. P. 70.
108. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Вовк Е.И. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 6. С. 773.
109. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Рогов В.А. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 365.
110. Shen Q., Li L., Li J., Tian H., Hao Z., Hazard J. // J. Hazardous Mater. 2009. V. 163. P. 1332.
111. Papadatos K., Shelstad K.A. // J. Catal. 1973. V. 28. P. 116.
112. Sun K., Xia H., Hensen E., van Santen R., Li C. // J. Catal. 2006. V. 238. P. 186.
113. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S., Romannikov V.N., Volodin A.M., Ione K.G. // J. Catal. 1993. V. 139. P. 435.
114. Dubkov K.A., Ovanesyan N.S., Shteinmaan A.A., Starokon E.V., Panov G.I. // J. Catal. 2002. V. 207. P. 341.
115. Roy P.K., Prins R., Pirngruber G.D. // Appl. Catal. B. 2008. V. 80. P. 226.
116. Ahrens M., Marie O., Bazin P., Daturi M. // J. Catal. 2010. V. 271. P. 1.
117. Xie P., Luo Y., Ma Z., Huang C., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 311.
118. Zhang B., Liu F., He H., Xue L. // Chin. J. Catal. 2014. V. 35. P. 1972.
119. Abu-Zied B.M., Asiri A.M. // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. P. 1837.
120. Rutkowska M., Piwowarska Z., Micek E., Chmielarz L. // Micropor. Mesopor. Mater. 2015. V. 209. P. 54.
121. Zhang F., Wang X., Zhang X., Tursun M., Yu H., Zhao J. // Chem. Eng. J. 2014. V. 256. P. 365.
122. Zhang F., Wang X., Zhang X., Tursun M., Yu H. // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. P. 344.
123. Basahel S.N., Abd El-Maksod I.H., Abu-Zied B.M., Mokhtar M. // J. Alloys and Compounds. 2010. V. 493. P. 630.
124. Ladavos A., Bakas T. // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 73. № 2. P. 229.
125. Perez-Alonso F.J., Melián-Cabrera I., Lopez Granados M., Kapteijn F., Fierro J.L.G. // J. Catal. 2006. V. 239. P. 340.
126. Huang C., Zhuc Y., Wang X., Liu X., Wang J., Zhang T. // J. Catal. 2017. V. 347. P. 9.
127. Alini S., Basile F., Blasioli S., Rinaldi C., Vaccari A. // Appl. Catal. B: Env. 2007. V. 70. P. 323.
128. Kawi S., Liu S.Y., Shen S.-C. // Catal. Today. 2001. V. 68. P. 237.
129. Haber J., Machej T., Janas J., Nattich M. // Catal. Today. 2004. V. 90. P. 15.
130. Haber J., Nattich M., Machej T. // Appl. Catal. B: Env. 2008. V. 77. P. 278.
131. Komvokis V.G., Marnellos G.E., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S. // Appl. Catal. B: Env. 2009. V. 89. P. 627.

132. Kim S.S., Lee S.J., Hong S.C. // J. Indust. Eng. Chem. 2012. V.18. P. 1263.
133. Kim S.S., Lee S.J., Hong S.C. // Chem. Eng. J. 2011. V. 169. P. 173.
134. Angelidis T.N., Tzitzios V. // Appl. Catal. B: Env. 2003. V. 41. P. 357.
135. Liu H., Ma Z. // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 109.
136. Kogel M., Abu-Zied B.M., Schwefer M., Turek T. // Catal. Commun. 2001. V. 2. P. 273.
137. van den Brink R.W., Booneveld S., Pels J.R., Bakker D.F., Verhaak M.J.F.M. // Appl. Catal. B: Env. 2001. V. 32. P. 73.
138. Bulushev D.A., Kiwi-Minsker L., Renken A. // J. Catal. 2004. V. 222. P. 389.
139. Kiwi-Minsker L., Bulushev D.A., Renken A. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 273.
140. Pirngruber G.D. // J. Catal. 2003. V. 219. P. 456.
141. Berrier E., Ovsitser O., Kondratenko E.V., Schwidder M., Grünert W., Brückner A. // J. Catal. 2007. V. 249. P. 67.
142. Park J.-H., Choung J.-H., Nam I.-S., Ham S.-W. // Appl. Catal. B: Env. 2008. V. 78. P. 342.
143. Xia H., Sun K., Liu Z., Feng Z., Ying P., Li C. // J. Catal. 2010. V. 270. P. 103.
144. Shen Q., Wu M., Wang H., Sun N., He C., Wei W. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 441. P. 474.
145. Sadovska G., Bernauer M., Bernauer B., Tabor E., Vondrova A., Sobalik Z. // Catal. Commun. 2018. V. 112. P. 58.
146. Tabora E., Sadovska G., Bernauer M., Szama P., Novakova J., Filab V., Kmjecc T., Kohout J., Zaveta K., Sobalik Z. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 240. P. 358.
147. Lim J.B., Cha S.H., Hong S.B. // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 243. P. 750.
148. Fanson P.T., Stradt M.W., Lauterbach J., Delgass W.N. // Appl. Catal. B: Env. 2002. V. 38. P. 331.
149. Meng T., Ren N., Ma Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 404–405. P. 233.
150. Meng T., Ren N., Ma Z. // Chin. J. Chem. Eng. 2018. V. 26. P. 1051.
151. Palella B.I., Cadoni M., Frache A., Pastore H.O., Pirone R., Russo G., Coluccia S., Marchese L. // J. Catal. 2003. V. 217. P. 100.
152. Zou W., Xie P., Hua W., Wang Y., Kong D., Yue Y., Ma Z., Yang W., Gao Z. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. V. 394. P. 83.
153. Liu X., Yang Z., Zhang R., Li Q., Li Y. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 20262.
154. Liu X., Yang Z., Li Y., Zhang F. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 396. P. 181.
155. Gorywoda M., Jantsch U., Kraus M., Lund J. // Patent DE 102004024026 (A1), 2004.
156. Jantsch U., Lund J., Gorywoda M., Kraus M. // Patent US 20050202966 (A1), 2005.
157. Янч У., Лунд Д., Горивода М., Краус М. // Патент RU 2304465 (C2), 2005.
158. Nirisen O., Schoffel K., Waller D., Ovrebø D. // Patent WO 0202230, 2002.
159. Nirisen O., Schoffel K., Waller D., Ovrebø D. // Patent WO 02/02230 (A1), 2002.
160. Nirisen O., Schoffel K., Waller D., Ovrebø D. // Patent US 2004/0023796 (A1), 2004.
161. Schumacher V., Bürger G., Fetzer T., Baier M., Hesse M. // Patent WO 99/55621, 1999.
162. Schumacher V., Bürger G., Fetzer T., Baier M., Hesse M. // Patent US 6743404 (B1), 2004.
163. Åbø K.M. / Investigation of the Yara 58-Y1 nitrous oxide decomposition catalyst. Master thesis. Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering. Trondheim, June. 2014. https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/bitstream/handle/11250/2351725/10844_FULLTEXT.pdf?sequence=1&isAllowed=y
164. Burckhardt W., Froehlich F., Seifert F. // Key Eng. Mater. 1997. V. 132–136. P. 775.
165. Burckhardt W., Seifert F., Winterstein G. // Patent WO 00/13789. 2000.
166. Neveu G. // Patent WO 99/64139, 1999.
167. Sermon P.A. // Patent US 4088604, 1978.
168. Vernooij P.D. // Patent US 2002/0123424 (A1), 2002.
169. Vernooij P.D. // Patent US 6429168 (B1), 2002.
170. Hamon C., Duclos D. // Patent WO 2004/052512 (A1), 2004.
171. Schwefer M., Maurer R., Turek T. // Patent WO 01/51415 (A1), 2001.
172. Jantsch U., Lund J., Gorywoda M., Kraus M. // Patent US 2009/0130010 (A1), 2009.
173. Neumann J., Isupova L., Pinaeva L., Kulikovskaya N., Zolotarskii I. // Patent WO 2007/104403 (A1), 2007.
174. Jantzen S., Neumann J., Novel A. / Multifunctional Product Family of Umicore's MKS Concept: Beyond a Mere Solution for N₂O Abatement. Uhde Fertiliser Symposium, Dortmund, Germany, May 17–19. 2006.
175. Perez-Ramirez J., Santiago M. // Chem. Commun. 2007. V. 6. P. 619.
176. Axon S., Coupland D., Foy J., Ridland J., Wishart I. // Patent WO 2004/096703 A2, 2004.
177. Machida M., Eguchi K., Arai H. // J. Catal. 1990. V. 123. P. 477.
178. Groppi G., Cristiani C., Forzatti P. // J. Catal. 1997. V. 168. P. 95.
179. Kikuchi R., Iwasa Y., Takeguchi T., Eguchi K. // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 281. P. 61.
180. Konsolakis M. // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 11. P. 6397.
181. Zhang Y., Wang X., Zhu Y., Zhang T. // Appl. Catal. B: Env. 2013. V. 129. P. 382.
182. Baier M., Fetzer T., Hofstadt O., Hesse M., Buerger G., Harth K., Schumacher V., Wistuba H., Otto B. // Patent WO 0023176, 2000.
183. Пинаева Л.Г., Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Марчук А.А. // Патент РФ № 28. 2430781, 2011.
184. Sadykov V.A., Isupova L.A., Zolotarskii I.A., Bobrova L.N., Noskov A.S., Parmon V.N., Brushtein E.A., Telyatnikova T.V., Chernyshev V.I., Lunin V.V. // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 204. P. 59.
185. Pinaeva L.G., Prosvirin I.P., Dovlitova L.S., Danilova I.G., Sadovskaya E.M., Isupova L.A. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2150.
186. Пинаева Л.Г., Довлитова Л.С., Исупова Л.А. // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 2. С. 183.
187. Giecko G., Borowiecki T., Gac W., Kruk J. // Catal. Today. 2008. V. 137. P. 403.
188. Wu Y., Ni X., Beaurain A., Dujardin C., Granger P. // Appl. Catal. B: Env. 2012. V. 125. P. 149.
189. Wu Y., Cordier C., Berrier E., Nuns N., Dujardin C., Granger P. // Appl. Catal. B: Env. 2013. V. 140–141. P. 151.
190. Catalyst for the decomposition of nitrogen protoxide. Patent EP 2616165 (B1), 2011.
191. Granger P., Esteves P., Kieger S., Navascues L., Leclercq G. // Appl. Catal. B: Env. 2006. V. 62. P. 236.
192. Esteves P., Wu Y., Dujardin C., Dongare M.K., Granger P. // Catal. Today. 2011. V. 176. P. 453.
193. Kruk J., Stolecki K., Michalska K., Konkol M., Kowalik P. // Catal. Today. 2012. V. 191. P. 125.
194. Kondratenko E.V., Gçlden V., Sokolov S. // Chem-CatChem. 2010. V. 2. P. 633.