КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 6, с. 751–782

УДК 544.478:661.98

СЕМЬ СОВРЕМЕННЫХ ТРЕНДОВ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ УДАЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

© 2020 г. А. И. Мытарева[a], *, Д. А. Бокарев[a], А. Ю. Стахеев[a]

[a]ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: aim@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 27.03.2020 г.
После доработки 11.04.2020 г.
Принята к публикации 14.04.2020 г.

Ежегодно в результате антропогенной деятельности в атмосферу выбрасываются миллионы тонн оксидов азота (NO_x = NO, NO_2), представляющих серьезную угрозу для здоровья человека. Наиболее эффективным решением проблемы техногенной эмиссии NO_x является каталитическая нейтрализация выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленных предприятий. На сегодняшний день существует ряд каталитических технологий удаления оксидов азота, однако в связи с низкой эффективностью при температурах 100–300°C их применение ограничено. Обзор посвящен современным тенденциям в области разработки высокоактивных катализаторов для удаления оксидов азота из выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов химических производств при температурах ниже 300°C. Основное внимание уделено новым каталитическим системам на основе смешанных оксидов, гидротальцитов, перовскитов, узкопористых цеолитов, металлоорганических каркасных структур (MOF), природных минералов и глин, а также гибридным катализаторам.

Ключевые слова: оксиды азота, селективное каталитическое восстановление NO_x, оксидные катализаторы, гидротальциты, перовскиты, узкопористые цеолиты, MOF, природные глины, композитные катализаторы, гибридные катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881120060118

СОДЕРЖАНИЕ

Введение
1. Смешанные оксиды
2. Гидротальциты и слоистые двойные оксиды
3. Перовскиты
4. Узкопористые цеолиты
5. Металлоорганические каркасные структуры
6. Природные минералы и глины
7. Гибридные системы
Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития химической и металлургической промышленности, энергетики и транспорта неизбежно ведут к загрязнению атмосферного воздуха оксидами азота (NO_x – NO, NO_2) – веществами, оказывающими негативное воздействие как на здоровье человека, так и на окружающую среду в целом. Превышение предельно допустимых концентраций NO_x в воздухе делает человека более восприимчивым к патогенам, вызывающим заболевания дыхательных путей. Соединяясь с атмосферной влагой, NO и NO_2 образуют разбавленные растворы азотистой и азотной кислот, выпадение которых в виде осадков (кислотных дождей) приводит к повышению кислотности почв, природных вод и деградации лесных массивов. Кроме того, NO_x способствуют увеличению концентрации озона в приземном слое, а также участвуют в формировании фотохимического смога [1, 2].

Один из наиболее эффективных способов очистки промышленных газов и выхлопных газов автотранспорта от оксидов азота – их селективное каталитическое восстановление аммиаком (NH_3-СКВ) [3, 4], суть которого заключается во взаимодействии NO_x и NH_3 с образованием безвредных продуктов: молекулярного азота и воды (I). Отличительной особенностью этой технологии является высокая селективность по N_2 даже в при-

Сокращения: СКВ – селективное каталитическое восстановление; СДГ – слоистый двойной гидроксид; СДО – слоистый двойной оксид; ГТО – гидротермальная обработка; ИО – ионный обмен; ТИО – твердофазный ионный обмен; ГО – гомогенное осаждение; АТП – аттапульгит; ММТ – монтмориллонит; ДПГ – доломитовая палыгорскитовая глина; ОГ – органическая глина; MOF – металлоорганические каркасные структуры (metal–organic framework); PILC – столбчатая слоистая глина (pillared interlayered clay).

сутствии большого избытка кислорода. Основной маршрут протекания восстановления NO аммиаком (так называемое “стандартное” NH_3-СКВ) описывается уравнением (I):

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O. \quad (I)$$

Также возможно протекание реакций NO-СКВ (II), “медленного” NH_3-СКВ (III) и “быстрого” NH_3-СКВ (IV) [5]:

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O, \quad (II)$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O, \quad (III)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O. \quad (IV)$$

В качестве катализаторов селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком широко применяются системы на основе ванадия (V_2O_5–WO_3/TiO_2 и V_2O_5–MoO_3/TiO_2) [6, 7], обеспечивающие эффективное восстановление оксидов азота до молекулярного азота при температурах 300–400°C. Однако температура промышленных газов и выхлопных газов дизельных двигателей зачастую ниже 300°C, и в таких условиях использование V-содержащих катализаторов не обеспечивает полного удаления NO_x. Кроме того, легко летучие оксиды ванадия сами являются потенциальными биотоксикантами [8]. Таким образом, разработка экологически безопасных и высокоактивных катализаторов низкотемпературного (ниже 300°C) NH_3-СКВ [9, 10] является актуальной задачей.

Настоящий обзор представляет собой краткое обобщение результатов исследований в области разработки эффективных катализаторов для технологии низкотемпературного селективного восстановления оксидов азота аммиаком, опубликованных за последние 5 лет. Каталитические системы NH_3-СКВ разделены на 7 основных групп: 1) оксидные системы; 2) гидротальциты; 3) перовскиты; 4) узкопористые цеолиты; 5) металлоорганические каркасы; 6) природные минералы и глины и 7) гибридные системы. В обзоре проанализированы как преимущества, так и недостатки катализаторов каждой группы.

1. СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ

Интерес исследователей к оксидам переходных металлов обусловлен в первую очередь их высокими окислительно-восстановительными свойствами и сравнительно небольшой себестоимостью. Наиболее перспективными для проведения реакции NH_3-СКВ являются MnO_x, а также FeO_x и CuO_x. Однако индивидуальные оксиды, как правило, имеют малую площадь поверхности, склонны к спеканию, неустойчивы по отношению к действию паров воды, а также чувствительны к отравлению соединениями серы. В связи с этим множество работ посвящено разработке и исследованию каталитических свойств бинарных и многокомпонентных оксидных катализаторов на основе марганца, железа и меди (табл. 1).

Бинарные оксиды

Редкоземельные элементы активно используются в качестве второго металла в составе бинарных оксидов. Так, церий за счет способности накапливать и отдавать кислород промотирует реакцию окисления NO в NO_2 и, как следствие, в значительной степени повышает каталитическую активность оксидов марганца в реакции NH_3-СКВ, в особенности в области низких температур [11]. Каталитические свойства бинарных оксидов MnO_x–CeO_2 хорошо изучены, поэтому в последнее время внимание исследователей сфокусировано на создании на их основе наноструктурированных катализаторов: нанотрубок и наностержней [12, 13].

В работе [12] полые нанотрубки MnO_x–CeO_2 были получены путем окислительно-восстановительной реакции между водным раствором $KMnO_4$ и наностержнями $Ce(OH)CO_3$, которые также играли роль темплата. Синтезированные каталитические системы благодаря специфической пористой структуре и доступности активных Mn- и Ce-содержащих центров, а также наличию значительного количества хемосорбированного кислорода и высокой концентрации кислотных центров Льюиса позволяют селективно удалять свыше 90% NO_x в температурном интервале 100–180°C. Помимо высокой каталитической активности нанотрубки MnO_x–CeO_2 обладают устойчивостью к отравлению соединениями серы: конверсия NO_x лишь незначительно снижается (со 100 до 84%) в присутствии 100 м. д. SO_2 и 10% H_2O, а после удаления серы и паров воды снова повышается до 90%.

Оригинальный подход к созданию высокоактивных катализаторов для низкотемпературного NH_3-СКВ изложен в [13]: предложено синтезировать в порах керамического фильтра наностержни MnO_x, покрытые наночастицами CeO_2 (рис. 1). Полученные таким образом наноструктурированные катализаторы MnO_x–CeO_2 проявляют весьма значительную каталитическую активность (максимальная конверсия составляет 90% при 250°C) благодаря высокой концентрации центров Mn^{4+} и поверхностного кислорода, участвующих в протекании ключевой стадии NH_3-СКВ – окислении NO в NO_2. Авторы полагают, что предложенный ими метод синтеза наноструктурированных катализаторов низкотемпературного NH_3-СКВ может со временем заменить традиционные методы.

Серьезной проблемой при разработке Mn-катализаторов является их недостаточная сероустойчивость. Улучшить каталитические свойства и повысить устойчивость к отравлению соединениями серы можно путем модификации MnO_x такими редкоземельными элементами, как

Таблица 1. Каталитические свойства смешанных оксидов в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
Нанотрубки MnO_x–CeO_2 (межфазная окислительно-восстановительная реакция)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 30000 ч$^{-1}$	92–180	–	100/100/100 (180°C)	100/84/90 (180°C)	–	[12]
Наностержни MnO_x–CeO_2 (метод электроосаждения)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 GHSV = 10000 ч$^{-1}$	250	–	–	–	–	[13]
$Sm_{0.1}MnO_x$ (метод соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 2 об. % H_2O) GHSV = 49 000 ч$^{-1}$	60–240	–	100/100/100 (100°C)	100/96/– (100°C)	96/91/97 (100°C)	[14]
$Mn_{0.1}EuO_x$ (метод соосаждения)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 108000 ч$^{-1}$	115–400	–	–	–	100/90/94 (350°C)	[15]
$MnNd_{0.1}O_x$ (метод соосаждения)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 108000 ч$^{-1}$	80–270	–	–	–	100/85/93 (150°C)	[16]
$MnGd_{0.1}O_x$ (метод соосаждения)	500 м.д. NH_3; 500 м.д. NO; 5 об.% O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 36000 (100000*) ч$^{-1}$	105–345 (135–340)*	–	100/100/100 (200 °C)	100/90/90 (200°C)	100/60/87 (200°C)	[17]
$Mn_{0.1}Ce_{0.3}TiO_x$ (золь–гель метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 6 об. % H_2O) GHSV = 40000 (80000*) ч$^{-1}$	165–400 (190–400)*	–	–	–	100/82/100 (200°C)	[18]

Таблица 1. Продолжение

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
12.5 мол. % CeO_x–$FeMnO_x$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 30000 ч$^{-1}$	85–135	–	100/91/98 (120°C)	100/96/99 (120°C)	100/76/98 (120°C)	[19]
$Fe_{0.3}Mn_{0.5}Zr_{0.2}$, прок. 500°C (метод соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 35000 ч$^{-1}$	125–400	–	100/98/100 (200°C)	100/98/100 (200°C)	100/95/100 (200°C)	[20]
$Sm_{0.3}MnTi$ (метод обратного соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (50 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 36000 (180000*) ч$^{-1}$	150–435 (330–400)*	–	100/80/100 (200 °C)	100/60/75 (200 °C)	75/58/73 (200 °C)	[21]
$MnTi_{0.1}Eu_{0.3}$ (метод обратного соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (50 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 36 000 ч$^{-1}$	150–450	–	52/45/52 (200°C)	52/29/42 (200°C)	100/53/77 (200°C)	[22]
$MnFeDy_{0.1}$ (золь–гель метод и электропрядение)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (50 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 180000 ч$^{-1}$	150–340	190–310	85/84/85 (150°C)	85/30/40 (150°C)	40/32/40 (150°C)	[23]
$Fe_{0.4}Nb_{0.1}Ce_{0.5}$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 12 об. % H_2O) GHSV = 35000 ч$^{-1}$	180–410	200–410	100/90/100 (220°C)	100/100/100 (220°C)	100/88/100 (220°C)	[24]
$NbSnCeO_x$ (метод гомогенного осаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (8 об. % H_2O) GHSV = 35000 ч$^{-1}$	225–375	–	91/90/91 (250°C)	–	–	[25]

Таблица 1. Продолжение

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
$CeNbAlO_x$ (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 50000 ч$^{-1}$	150–450	–	100/99/100 (250°C)	100/96/100 (250°C)	100/78/96 (250°C)	[26]
$MnCo_2Nb_{0.5}O_x$ (метод соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (10 об. % H_2O) GHSV = 12000 ч$^{-1}$	100–250	–	98/62/87 (150°C)	–	–	[27]
$Mn_{0.15}Nb_{0.02}TiO_x$ (метод соосаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 108000 ч$^{-1}$	115–350	–	–	–	100/90/97 (150°C)	[28]
$Co_{0.2}Ce_{0.35}Mn_{0.45}Ti_{10}$ (золь–гель метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 6 об. % H_2O) GHSV = 40 000 ч$^{-1}$	160–400	–	100/98/100 (240 °C)	100/100/100 (240 °C)	100/96/100 (240 °C)	[29]
$Sm_{0.3}MnNi_2Ti_7O_x$ (метод соосаждения)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 40 000 (120000) ч$^{-1}$	140–390 (202–387)	–	100/91/100 (240°C)	100/96/100 (240°C)	100/85/100 (240°C)	[30]
$Cu_{0.02}Fe_{0.2}W_{0.02}TiO_x$ (золь–гель метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 40 000 (100000*) ч$^{-1}$	195–480 (220–480)*	(235–480)*	100/83/100 (220°C)	–	100/90/100 (220°C)	[31]
$Cu_{0.02}Fe_{0.2}Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_x$ (золь–гель метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 8 об. % H_2O) GHSV = 40000 ч$^{-1}$	150–350	175–360	100/100/100 (200°C)	100/100/100 (200°C)	100/100/100 (200°C)	[32]

Примечание. $(T_1–T_2)$* – температурный интервал максимальной конверсии (>90%) при высокой объемной скорости.
Прочерки означают отсутствие данных в статье.

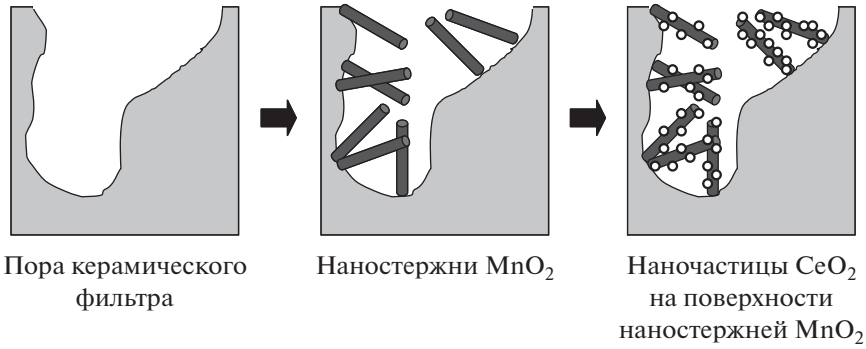

Рис. 1. Схематическое изображение процедуры приготовления наноструктурированных катализаторов MnO_x–CeO_2.

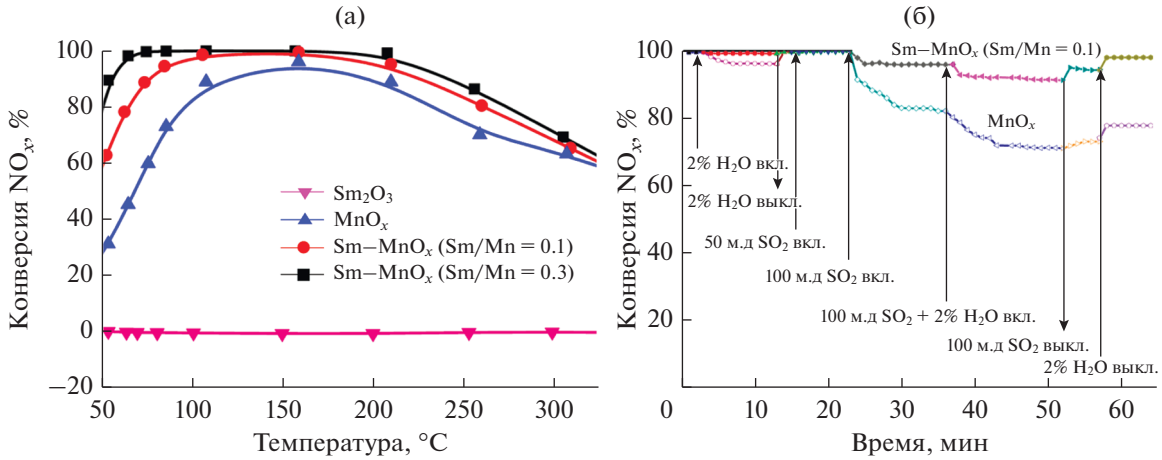

Рис. 2. а – Конверсия NO_x на Sm_2O_3, MnO_x, Sm–MnO_x с различным соотношением Sm/Mn. б – Влияние SO_2 и H_2O на каталитическую активность MnO_x и Sm–MnO_x (Sm/Mn = 0.1). Рисунок адаптирован из работы [14] с разрешения журнала “ACS Catalysis”.

самарий [14], европий [15], неодим [16] и гадолиний [17]. По данным комплексного физико-химического исследования положительный эффект обусловлен тем, что добавление Sm, Eu, Nd и Gd в небольших количествах способствует увеличению удельной площади поверхности, а также возрастанию концентрации активных центров Mn^{4+} и хемосорбированного кислорода.

Модификация MnO_x самарием дает возможность сдвинуть рабочий интервал в область существенно более низких температур [14]. Более 90% оксидов азота восстанавливается до N_2 в присутствии Sm–MnO_x-0.1 (Sm/Mn = 0.1) уже при 60°C (рис. 2а). Кроме того, на каталитические свойства модифицированного самарием образца практически не оказывают влияние пары воды и соединения серы (рис. 2б). При совместном присутствии в газовом потоке SO_2 и H_2O наблюдается незначительное снижение конверсии NO_x со 100 до 91%, однако активность катализатора полностью восстанавливается после удаления соединений серы и паров воды из газового потока.

Интересные результаты были получены при исследовании каталитических свойств серии катализаторов $MnXO_x$ (где X = Ce, Sm, Eu, Nd; X/Mn = 0.01–0.2) [15, 16]. Самым эффективным в реакции NH_3-СКВ оказался образец $MnEuO_x$ (Eu/Mn = 0.1), позволяющий селективно (96–100%) восстанавливать свыше 90% NO_x в интервале температур 105–400°C даже в присутствии соединений серы и паров воды [15]. Важно отметить, что в отличие от большинства других работ, посвященных изучению каталитических свойств оксидных систем в реакции NH_3-СКВ, исследования $MnXO_x$ были проведены при высокой объемной скорости – 108000 $ч^{-1}$.

В работе [17] была синтезирована серия модифицированных Gd катализаторов MnO_x с молярным отношением Gd/Mn = 0.05, 0.1 и 0.3. Наилучшими каталитическими свойствами в реакции NH_3-СКВ обладал образец $MnGdO_x$ (Gd/Mn = 0.1). В его присутствии наблюдалась практически полная конверсия (свыше 90%) оксидов азота в N_2 в широком интервале температур (105–345°C). Кроме того, катализатор $MnGdO_x$ оказался более устойчивым к воздействию SO_2 и паров воды по сравнению с исходным MnO_x.

Многокомпонентные оксиды

Добавление третьего металла в ряде случаев дает возможность облегчить протекание реакции NH_3-СКВ на оксидных системах и сдвинуть их рабочий интервал в область более низких температур. Так, введение Ce [18, 19], Zr [20], Sm [21] и Eu [22] позволяет увеличить каталитическую активность оксидных систем Mn–Fe и Mn–Ti за счет интенсификации скоростьопределяющей стадии реакции NH_3-СКВ – окисления NO в NO_2. Кроме того, модифицированные редкоземельными элементами оксидные катализаторы обладают повышенной гидротермальной стабильностью и устойчивостью к отравлению серосодержащими соединениями.

Высокая конверсия NO и селективность по азоту были достигнуты при использовании Mn-FeDy-катализаторов, представляющих собой нанопроволоки $FeMnO_x$, допированные диспрозием [23]. С использованием комплекса физико-химических методов (рентгенофотоэлектронная спектроскопия, температурно-программированная десорбция NO и NH_3, ИК-Фурье спектроскопия) авторам удалось показать, что добавление диспрозия приводит к росту концентрации активных центров Mn^{4+} и хемосорбированного кислорода, принимающих активное участие в окислении NO в NO_2. Увеличивается и адсорбционная емкость катализатора по NH_3 и NO. При этом обе молекулы адсорбируются в виде высоко реакционноспособных поверхностных соединений (координированного NH_3 и термически нестабильных нитритов соответственно), которые взаимодействуют друг с другом с образованием молекулярного азота и воды при температурах существенно ниже 300°C.

Ведутся также исследования промотирующего эффекта ниобия. В работе [24] обнаружено, что катализаторы $Fe_xNb_{0.5-x}Ce_{0.5}$ (x = 0.45, 0.4 и 0.35) по активности и селективности в реакции NH_3-СКВ заметно превосходят исходные оксидные системы Nb_2O_5 и $Fe_{0.5}$–$Ce_{0.5}$. Аналогичные результаты получены для модифицированных ниобием оксидных систем Sn–Ce [25], Ce–Al [26], Mn–Co [27], Mn–Ti [28]. Введение оксида ниобия повышает общую кислотность за счет образования новых кислотных центров Бренстеда (Nb–OH) и Льюиса (Nb=O) и, как следствие, адсорбционную емкость исследуемых оксидных систем по аммиаку. Помимо этого увеличивается число кислородных вакансий, которые играют важную роль в адсорбции и активации NO и NH_3.

В последние 5 лет в качестве катализаторов реакции NH_3-СКВ все чаще предлагается использовать многокомпонентные оксидные системы. Такие системы помимо основного компонента (MnO_x, FeO_x и CuO_x), выполняющего окислительно-восстановительную функцию, содержат оксиды сразу нескольких промоторов (табл. 1). В результате эффектов синергизма, возникающих между компонентами оксидных катализаторов, в ряде случаев удается значительно повысить не только их активность в области низких температур, но и устойчивость к отравлению соединениями серы и воздействию паров воды.

В работе [29] был изучен эффект промотирования Mn–Ti оксидной системы кобальтом и церием. Синтезированный золь–гель методом катализатор $Co_{0.2}Ce_{0.35}Mn_{0.45}Ti_{10}$ позволяет эффективно удалять NO_x в широком интервале температур даже в присутствии паров воды и SO_2. Анализ результатов позволил авторам заключить, что взаимодействие между Co, Ce, Mn и Ti приводит к росту общей кислотности и образованию новых центров адсорбции NO_x, играющих важную роль в протекании реакции низкотемпературного NH_3-СКВ.

Аналогичные данные были получены при исследовании влияния самария на низкотемпературные каталитические свойства Mn–Ti–Ni оксидной системы [30]. Авторами убедительно показано, что при введении небольшого количества Sm его взаимодействие с Mn, Ti и Ni способствует увеличению площади поверхности, концентрации хемосорбированного кислорода и активных центров Mn^{4+}. Так, синтезированный методом соосаждения катализатор $Sm_{0.3}MnNi_2Ti_7O_x$ позволяет удалять свыше 90% NO_x и практически не теряет свою активность в присутствии паров воды и SO_2.

Промотирование оксидных систем Cu–Fe–Ti церием или вольфрамом оказывает положительный эффект на их каталитические свойства [31, 32]. Катализаторы $Cu_{0.02}Fe_{0.2}Ce_{0.2}Ti_{0.8}O_x$ и $Cu_{0.02}Fe_{0.2}W_{0.02}TiO_x$ проявляют высокую активность при наличии паров воды и соединений серы даже при больших объемных скоростях (100000 ч$^{-1}$). Авторы полагают, что добавление Ce и W в незначительных количествах приводит к увеличению числа кислотных центров и концентрации хемосорбированного кислорода, а также позволяет стабилизировать Cu- и Fe-содержащие активные центры оксидных систем.

Анализ литературы показывает, что смешанные оксиды, состоящие из двух и более компонентов, позволяют эффективно удалять NO_x в интервале 140–350°C, а также обладают высокой селективностью по N_2 и сероустойчивостью. Однако следует отметить, что в подавляющем большинстве работ каталитические тесты проводили в отсутствие паров воды и при низких объемных скоростях (≤30000 ч$^{-1}$). Такие условия эксперимента являются модельными и слишком далеки от реальных условий эксплуатации катализаторов NH_3-СКВ. Кроме того, при расчете конверсии, как правило, не исключалась вероятность адсорбции NO_x на поверхности катализатора в виде термически стойкого нитрата аммония, что тоже может завышать показатели в области низких температур. Таким образом, вопрос о возможности

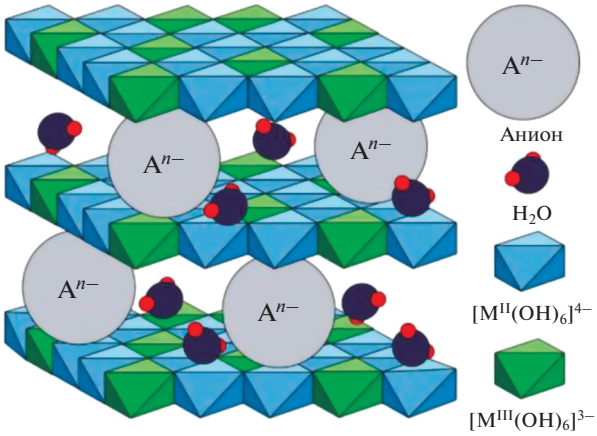

Рис. 3. Схематическое изображение структуры гидротальцитоподобых соединений [35] (open access).

практического применения смешанных оксидов все еще остается открытым и требует проведения более детального исследования их каталитических характеристик.

2. ГИДРОТАЛЬЦИТЫ И СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ОКСИДЫ

Традиционные способы получения (гидротермальный синтез, соосаждение и золь–гель метод) многокомпонентных оксидных катализаторов включают в себя несколько стадий: 1) приготовление суспензий предшественника; 2) удаление растворителя (например, воды) из суспензии; 3) сушку; 4) прокаливание высушенного предшественника для получения металлоксидного катализатора. Неверно подобранные условия каждой из этих стадий могут привести к неоднородному распределению активных компонентов по поверхности катализатора, агломерации и спеканию частиц, что, в свою очередь, негативно скажется на каталитических свойствах оксидной системы.

Альтернативным методом является использование в качестве предшественников оксидных катализаторов гидротальцитоподобных соединений (гидротальцитов или слоистых двойных гидроксидов, СДГ). Это соединения с общей формулой

$$\left[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2\right]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot yH_2O,$$

где M^{2+} – двухвалентный катион металла (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и др.), M^{3+} – трехвалентный катион металла (Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и др.), A^{n-} – межслоевой анион (Cl^-, F^-, CO_3^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и др.), x – мольная доля M^{3+}, как правило, варьируемая в пределах от 0.17 до 0.50, y – количество межслоевых молекул воды [33].

Характерной особенностью СДГ является их уникальная слоистая двумерная наноструктура, которая сохраняется даже после прокаливания (рис. 3). Благодаря простоте и воспроизводимости синтеза, широкому спектру возможных составов, невысокой стоимости гидротальциты служат предшественниками для получения слоистых двойных оксидов (СДО). В свою очередь, СДО могут быть использованы в качестве катализаторов в таких процессах, как альдольная конденсация, алкилирование [34], углекислотный ("сухой") риформинг метана [35], удаление летучих органических соединений [36], получение метанола из углекислого газа [37], селективное окисление аммиака [38], разложение N_2O [39, 40] и др.

Исследования каталитических свойств слоистых двойных оксидов в реакции NH_3-СКВ активно ведутся с конца 1990-х гг. [39]. На сегодняшний день наиболее перспективными являются Cu- и Mn-содержащие оксидные композиции (табл. 2). Каталитическая активность таких композиций во многом определяется соотношениями M^{2+}/M^{3+} и Mn^{3+}/M^{3+} (где $M^{2+} = Cu^{2+}$, $M^{3+} = Mn^{3+}$, Al^{3+}, Ti^{3+} и др.) [41–43]. Так, для образцов Cu–Mn–Al по мере возрастания соотношения $Cu^{2+}/(Mn^{3+} + Al^{3+})$ от 1 до 4 конверсия NO_x при 150°C меняется и составляет 74.3, 91.2, 87.5 и 76.9% соответственно (рис. 4). Зависимость активности от Mn^{3+}/Al^{3+} также проходит через максимум, наилучшие результаты достигаются при соотношении 1 : 1. Полученная в результате оптимизации композиция $Cu_2Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ превосходит оксидные системы Cu_2AlO_x, Cu-Mn/γ-Al_2O_3 и Mn/γ-Al_2O_3 по своим каталитическим свойствам и устойчивости к отравлению соединениями серы.

Работа [43] посвящена оптимизации состава оксидной системы Cu-Mg-Mn-Al с целью получения максимальной конверсии NO_x в области низких температур. Для этого соотношение $(Cu^{2+} + Mg^{2+})/(Mn^{3+} + Al^{3+})$ в исходном Cu-Mg-Mn-Al-CO_3 слоистом двойном гидроксиде сохраняли равным 2, а соотношение Cu^{2+}/Mg^{2+} варьировали в пределах от 0 до 3. Наибольшей активностью в интервале 100–225°C обладает оксидная система $Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$. Важно отметить, что даже при увеличении объемной скорости с 60 000 до 105 000 ч$^{-1}$ эта система сохраняет свою эффективность и позволяет удалять свыше 90% NO_x в интервале 100–200°C. Согласно результатам физико-химического анализа высокая активность $Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ по сравнению с остальными образцами обусловлена повышенной концентрацией Mn^{4+} и Cu^{2+}, активных в NH_3-СКВ, а также бóльшим количеством кислотных центров и наличием на его поверхности кислородных вакансий.

Улучшить каталитические свойства СДО можно не только путем оптимизации состава исходного гидротальцита, но также подбором наиболее подходящих условий прокаливания исходного слоистого двойного гидроксида. Влияние температуры прокаливания на активность СДО в реак-

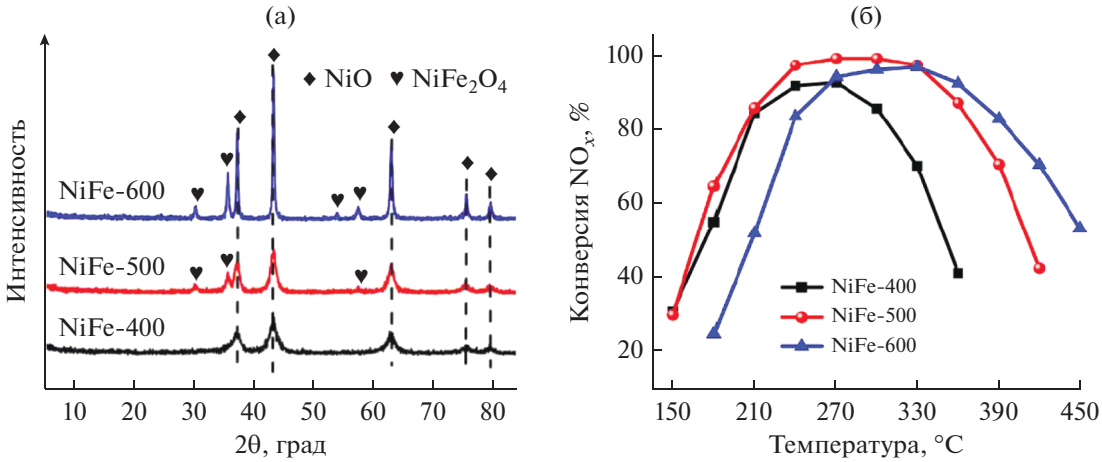

Рис. 4. а – Дифрактограммы Ni–Fe-оксидов, полученных прокаливанием исходного слоистого двойного гидроксида при температурах 400–600°C. б – Влияние температуры прокаливания исходного слоистого двойного гидроксида на активность Ni–Fe-оксидов [44] (open access).

ции NH_3-СКВ было исследовано в [44, 45]. Для серии оксидных систем Ni-Fe, приготовленных прокаливанием Ni-Fe-СДГ при 400, 500 и 600°C, установлено, что при высоких температурах формируются две активные фазы: 1) NiO, отвечающая за протекание реакции низкотемпературного NH_3-СКВ, и 2) $NiFe_2O_4$, вносящая свой вклад в высокотемпературное восстановление NO_x [44]. Оптимального соотношения между NiO и $NiFe_2O_4$ и, как следствие, максимального эффекта синергизма между ними удается достичь путем прокаливания исходного Ni-Fe-СДГ при 500°C (рис. 4).

Схожие результаты были получены в работе [45], посвященной изучению каталитических свойств Co-Mn-Al оксидных систем. Оксиды были синтезированы путем прокаливания исходного слоистого двойного гидроксида при 500, 600 и 700°C. Показано, что наибольшей активностью в реакции NH_3-СКВ обладает образец Co-Mn-Al, приготовленный прокаливанием СДГ при 500°C: конверсия NO_x на нем при 90–200°C заметно выше, чем на двух других образцах. Согласно результатам комплексного физико-химического исследования повышение температуры прокаливания приводит к уменьшению количества кислотных центров, снижению концентрации центров Mn^{4+} и хемособированного кислорода, отвечающих за протекание реакции низкотемпературного NH_3-СКВ.

Промотирование слоистых двойных оксидов металлами, например, Mn [46, 47] и Ce [48], также способствует увеличению их каталитической активности (табл. 2). В [46] было проведено сравнительное исследование каталитических и физико-химических свойств Co-Mn-Al и Mn/Co-Al оксидных систем. В случае Co–Mn–Al конверсия NO_x выше 90% наблюдается при 125–275°C, в то время как на Mn/Co-Al такое же количество оксидов азота конвертируется в более широком интервале температур 90–300°C. Авторы полагают, что повышенная активность нанесенного катализатора связана с несколькими причинами, одной из которых является бóльшая концентрация активных и кислотных центров.

Влияние содержания активного металла на каталитические свойства слоистого двойного оксида было изучено в [47, 48]. В работе [47] исследовали каталитические свойства образцов Mn/Co-Al, приготовленных пропиткой слоистого двойного оксида водным раствором нитрата марганца, при этом концентрацию Mn варьировали от 0.05 до 0.5 мас. %. В качестве образцов сравнения использовали Co-Al и MnO_x. Введение даже небольшого количества марганца (0.05 мас. %) приводит к резкому увеличению каталитической активности по сравнению с СДО и оксидом марганца во всем исследуемом интервале температур, что указывает на возникновение эффекта синергизма между носителем и нанесенным металлом. Сопоставление полученных результатов для всех катализаторов Mn/Co-Al показывает, что наибольшей эффективностью в реакции NH_3-СКВ обладает образец с содержанием марганца 0.25 мас. %: конверсия NO_x на нем составляет 74% при 100°C и более 95% при 150–300°C.

Важно отметить, что слоистые двойные оксиды и нанесенные каталитические системы на их основе сохраняют высокую активность в реакции NH_3-СКВ даже в присутствии соединений серы и паров воды. Практически для всех рассмотренных выше катализаторов наблюдается незначительная потеря активности при введении в газовый поток H_2O: конверсия оксидов азота снижается лишь на 2–7% (табл. 2). Одновременная подача воды и оксида серы в ряде случаев приводит к более заметным изменениям, например, на $Cu_2Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ и $Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}O_x$ конверсия NO_x снижается на 29% (с 91 до 62% и с 97 до 68%

Таблица 2. Каталитические свойства гидротальцитов в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
$CuMn_{0.5}Ti_{0.5}$ (метод соосаждения, прок. 400°C)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 60 000 $ч^{-1}$	100–250	–	90/78/– (200°C)	90/70/– (200°C)	78/65/73 (200°C)	[41]
$Cu_2Mn_{0.5}Al_{0.5}$ (метод соосаждения, прок. 400°C)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 60 000 $ч^{-1}$	150	–	91/78/90 (150°C)	–	91/62/81 (150°C)	[42]
$Cu_{0.5}Mg_{1.5}Mn_{0.5}Al_{0.5}$ (метод соосаждения, прок. 400°C)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об.% O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 60000 (105 000*) $ч^{-1}$	100–225 (100–200)*	–	97/78/91 (150°C)	97/69/– (150°C)	97/68/87 (150°C)	[43]
Ni–Fe (метод соосаждения в присутствии мочевины, прок. 500°C)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 45 000 $ч^{-1}$	220–350	–	–	99/98/99 (300°C)	99/97/99 (300°C)	[44]
Co_3MnAl (гидротермальный метод, прок. 500°C)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 45 000 $ч^{-1}$	125–275	–	–	99/88/– (240°C)	88/75/84 (240°C)	[45]
Mn/Co–Al (гидротермальный метод, прок. 500°C)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 45 000 $ч^{-1}$	90–300	–	99/92/– (240°C)	–	92/81/91 (240°C)	[46]
0.25% Mn/Co–Al (метод соосаждения в присутствии мочевины, прок. 500°C)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 10 об. % H_2O) GHSV = 40 000 $ч^{-1}$	130–350	–	100/98/100 (200°C)	100/93/100 (200°C)	100/77/92 (200°C)	[47]
2% Ce/Cu–Al (метод соосаждения, прок. 400°C)	500 м. д. NH_3; 500 м.д. NO; 5 об.% O_2; Ar (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 60 000 $ч^{-1}$	170–225	200 (83%)	–	–	83/79/– (150°C)	[48]

Примечание. $(T_1–T_2)$* – температурный интервал максимальной конверсии (>90%) при высокой объемной скорости.
Прочерки означают отсутствие данных в статье.

соответственно). Однако этот эффект обратим, и сразу же после удаления SO_2 и H_2O из газового потока наблюдается практически полное восстановление начальной каталитической активности.

В целом слоистые двойные оксиды доказали свою эффективность в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком. Одной из основных проблем, которую все еще необходимо решить, является их узкий рабочий интервал (как правило, 100–300°C). Между тем катализаторы NH_3-СКВ должны обеспечивать эффективное удаление NO_x и при бóльших температурах (до 600°C), что связано с особенностями работы дизельных двигателей. Кроме того, лишь ограниченное число исследований проведено при высоких объемных скоростях и с использованием газовых смесей, моделирующих состав реальных выхлопных газов. В значительной части работ также отсутствует информация о стабильности катализаторов в условиях реакции, а также о влиянии гидротермальной обработки на каталитические свойства СДО.

3. ПЕРОВСКИТЫ

К перовскитам относятся сложные оксиды с общей химической формулой ABO_3, где A – крупный катион (лантаноиды, щелочные или щелочноземельные металлы), B – катионы меньшего размера (переходные металлы). Элементарная ячейка перовскита образована правильными октаэдрами, в центре которых находится катион B, окруженный шестью анионами O (рис. 5). Октаэдры BO_6 соединены между собой вершинами и образуют трехмерный каркас. В пустотах этого каркаса располагаются правильные кубооктаэдры, состоящие из катионов A, окруженных двенадцатью атомами O [49]. Интересной особенностью перовскитов является возможность частичной замены как катионов A, так и катионов B, что приводит к образованию кислородных вакансий или изменению степени окисления A и B. Это, в свою очередь, позволяет направленно регулировать каталитические свойства систем на основе перовскитов [50].

Высокая адсорбционная емкость, кислотно-оснóвные и окислительно-восстановительные свойства, подвижность кислорода, устойчивость к отравлению соединениями серы, термическая стабильность и низкая стоимость делают перовскиты перспективными для решения задач экологического катализа. Так, ABO_3 хорошо зарекомендовали себя в качестве компонентов систем накопления–восстановления NO_x (*англ.* NO_x storage reduction catalyst или NSR) и их комбинаций с катализаторами NH_3-СКВ (*англ.* NSR-SCR combined system) [49, 51]. Кроме того, они проявляют активность в реакциях разложения закиси азота [52], селективного каталитического восстановления NO_x углеводородами (УВ-СКВ) и водородом (H_2-СКВ) [51].

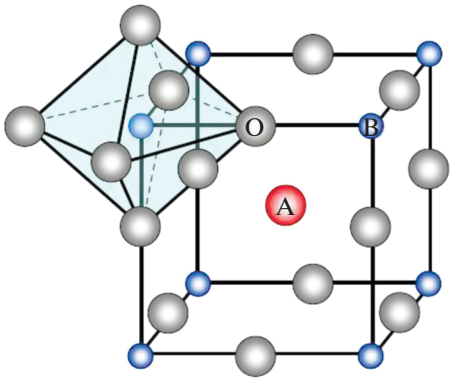

Рис. 5. Фрагмент структуры перовскита ABO_3.

В последние 5 лет все чаще стали появляться работы, посвященные исследованию каталитических свойств перовскитов в реакции NH_3-СКВ (табл. 3). В работах [53–55] продемонстрирована высокая эффективность $LaMnO_3$ в удалении оксидов азота при низких температурах (170–300°C): максимального значения конверсия NO (70–80%) достигала уже при 200–250°C. Кроме того, показано, что перовскиты позволяют одновременно удалять как оксиды азота, так и ртуть [53, 54]. Полученные данные указывают на то, что $LaMnO_3$ и подобные ему соединения ABO_3 могут рассматриваться как весьма перспективные и недорогие каталитические системы для очистки отходящих газов угольных электростанций.

Влияние частичного замещения катионов La и Mn на каталитические свойства $LaMnO_3$ было детально исследовано в [54] на примере синтезированных золь–гель методом перовскитов с общей формулой $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3$ (где A = Ca, Sr, Ce; B = Cu, Co, Fe; $x = 0$ и 0.2; $y = 0$ и 0.2). Авторы продемонстрировали, что замещение части катионов La в бóльшей степени влияет на каталитические свойства $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_3$, чем замещение катионов Mn. Так, введение Ca, Sr и Ce способствует повышению концентрации поверхностного кислорода и поверхностных Mn^{4+}-центров, обладающих активностью в реакциях NH_3-СКВ и окисления ртути. Показано, что наилучшими каталитическими свойствами при 200°C обладает образец $La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$: конверсия NO на нем составляет 90%, а конверсия Hg – 98%.

Аналогичное исследование проведено в [55]. Перовскиты состава $La_{0.9}A_{0.1}MnO_3$ (где A = Sr, Ce) и $LaMn_{0.95}B_{0.05}O_3$ (где B = Fe, V), а также образец сравнения $LaMnO_3$ были приготовлены цитратным методом и протестированы в реакции NH_3-СКВ. Показано, что частичное замещение как катионов A, так и катионов B может способствовать увеличению каталитической активности перов-

Таблица 3. Каталитические свойства перовскитов в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии, °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц.}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
$LaMnO_3$ (золь–гель метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2 GHSV не указана	175–300 (>60%)	–	–	–	–	[53]
$LaMnO_3$ (золь–гель метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2 GHSV = 30000 $ч^{-1}$	170–265 (>70%)	–	–	–	–	[54]
$LaMnO_3$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 6 об. % O_2; Ar GHSV = 30000 $ч^{-1}$	200–340 (>70%)	–	–	–	–	[55]
$La_{0.8}Ce_{0.2}MnO_3$ (золь–гель метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2 GHSV = 30000 $ч^{-1}$	150–300 (>60%)	–	–	–	–	[54]
$La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 6 об. % O_2; Ar GHSV = 30000 $ч^{-1}$	190–325 (>80%)	–	–	–	–	[55]
$LaMn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 6 об. % O_2; Ar GHSV = 30000 $ч^{-1}$	225–360 (>90%)	–	–	–	–	[55]

Прочерки означают отсутствие данных в статье.

скита. Так, для образцов $La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$ и $LaMn_{0.95}Fe_{0.05}O_3$ получены более высокие значения максимальной конверсии NO (~90 и 100% соответственно) по сравнению с исходным $LaMnO_3$ (~80%). Однако селективность перовскитов по молекулярному азоту все еще недостаточна из-за возможного протекания реакций окисления аммиака и монооксида азота с образованием N_2O, NO и NO_2: выход N_2 увеличивается с ~30% для исходного $LaMnO_3$ до ~45 и ~42% для Ce-, Fe-замещенных образцов соответственно.

Очевидно, что перовскиты обладают довольно высокой каталитической активностью в реакции NH_3-СКВ при температурах 180–300°C. Однако их потенциал раскрыт не полностью. В частности, пока трудно оценить, при каких максимальных объемных скоростях и температурах можно проводить реакцию без заметной потери активности, а также какова сероустойчивость, термическая и гидротермальная стабильность этих соединений. Кроме того, на данный момент отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния метода синтеза перовскитов на их каталитические свойства в реакции NH_3-СКВ. Однако уже сейчас понятно, что благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам перовскиты могут использоваться в качестве одного из компонентов в составе композитных каталитических систем, что будет более подробно обсуждено в главе “Гибридные системы”.

4. УЗКОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Наряду с оксидными системами перспективными катализаторами являются системы на основе цеолитов. Их высокая активность в реакции NH_3-СКВ обусловлена: 1) наличием двух типов активных центров, позволяющих осуществлять окислительно-восстановительные (катионы металлов) и кислотно-оснóвные (группы –OH) взаимодействия, и 2) развитой трехмерной системой каналов и пор, облегчающей перенос реагентов и продуктов. Среди коммерчески доступных цеолитов, модифицированных Cu, Fe, Mn и другими металлами, наилучшими каталитическими свойствами в области температур ниже 350°C обладают Cu-содержащие широкопористые цеолиты со структурой типа BEA (Beta) и MFI (ZSM-5), а также узкопористые CHA (SSZ-13, SAPO-34 и др.), AEI (SAPO-18 и SSZ-39), AFX (SSZ-16), KFI (ZK-5), LTA и др. (табл. 4) [56–59].

Однако практическое применение цеолитов Beta и ZSM-5 затруднено по ряду причин. В частности, длительное воздействие высоких температур в присутствии паров воды приводит к “вымыванию” алюминия из кристаллической решетки цеолитов (деалюминированию). Cu-содержащие Beta и ZSM-5 подвержены этому процессу в большей степени, поскольку медь образует термически стабильные шпинели $CuAl_2O_4$, что, в свою очередь, ускоряет разрушение структуры цеолитов [60]. Cu–Beta и Cu–ZSM-5 также обладают высокой чувствительностью к отравлению угле-

Таблица 4. Основные группы синтетических цеолитов, используемых при разработке катализаторов NH_3-СКВ [63]

Тип структуры цеолита	Пористая структура	Размер колец (число Т-атомов)	Размер пор, Å
*BEA	3D	12 6 5 4	5.95
FAU	3D	12 6 4	7.35
MOR	2D	12 8 5 4	6.45
MFI	3D	10 6 5 4	4.46
FER	2D	10 8 6 5	4.69
LTA	3D	8 6 4	4.21
KFI	3D	8 6 4	4.04
AEI	3D	8 6 4	3.84
AFX	3D	8 6 4	3.73
CHA	3D	8 6 4	3.72

водородами, которые адсорбируются на их поверхности при низких температурах, блокируя активные центры, а затем по мере повышения температуры окисляются с выделением большого количества тепла. Это, в свою очередь, приводит к термическому разрушению кристаллической решетки цеолита. Еще одним существенным недостатком Cu-содержащих широкопористых цеолитов является их активность в образовании N_2O.

Узкопористые цеолиты по сравнению с широкопористыми Beta и ZSM-5 обладают более высокой гидротермальной стабильностью и устойчивостью к отравлению углеводородами. Кроме того, они позволяют восстанавливать оксиды азота практически без образования побочных продуктов: концентрация N_2O, как правило, не превышает 5 м. д. [58, 60]. Из всего многообразия имеющихся на сегодняшний день узкопористых цеолитов (CHA, AEI, AFX, KFI, LTA и др.) наиболее перспективными и потому активно изучаемыми являются Cu–CHA: Cu-содержащие SSZ-13 и SAPO-34 [57–59, 61].

Поскольку особенности синтеза Cu–CHA, их каталитические свойства, термическая и гидротермальная стабильность, а также строение активных центров и механизм реакции NH_3-СКВ были подробно описаны в обзорах [57–59, 61, 62], в настоящей работе основное внимание сфокусировано на влиянии промотирования на активность и гидротермальную стабильность Cu-содержащих цеолитов. В частности, рассмотрены примеры наиболее удачных каталитических композиций, полученных дополнительной модификацией Cu-SSZ-13 различными элементами и их комбинациями: Fe, Mn, Ce, La, Y, Yb, Sm и Mn–Ce (табл. 5).

Одной из самых сложных проблем, возникающих при разработке высокоэффективных Cu-содержащих цеолитных катализаторов для реакции NH_3-СКВ, является одновременное увеличение их низкотемпературной активности и гидротермальной стабильности. Так, для достижения максимально возможной эффективности удаления NO_x при 100–200°C разработаны однореакторные методы синтеза Cu-SSZ-13 с высоким содержанием меди (>3 мас. %). Однако большое количество меди негативно сказывается на каталитической активности цеолитов при 450–600°C, а также на их стабильности в условиях высокотемпературных гидротермальных обработок [64]. Возможный путь решения этой проблемы – введение второго металла. Наиболее подходит для этой цели железо, поскольку реакция NH_3-СКВ на Fe-содержащих активных центрах в цеолитах протекает при температурах выше 300°C и, кроме того, присутствие Fe способствует стабилизации меди в структуре цеолита [65].

Влияние железа на каталитические свойства и гидротермальную стабильность Cu-содержащего цеолита SSZ-13 было исследовано в работах [66–68]. Так, в [66] убедительно продемонстрировано преимущество Cu–Fe/SSZ-13 перед Cu/SSZ-13 и Fe/SSZ-13. Катализаторы были получены путем введения металлов или их смеси в исходный NH_4/SSZ-13 методом ионного обмена в жидкой фазе. Модифицированный Fe/SSZ-13 позволяет эффективно удалять оксиды азота только в области повышенных температур (400–500°C), в то время как Cu-содержащие цеолиты проявляют высокую активность в более широком температурном интервале 180–500°C. Дополнительная модификация железом (Cu–Fe/SSZ-13) приводит к заметному увеличению конверсии NO_x при 300–500°C.

В [67] катионы железа вводили в синтезированный однореакторным способом Cu-SSZ-13 путем ионного обмена в растворе $Fe(NO_3)_3$. Часть полученного таким образом катализатора Fe/Cu-SSZ-13 была подвержена гидротермальной обработке (ГТО) при 750°C в токе воздуха, содержащего 10 об. % воды, в течение 16 ч. Свежий и обработанный образцы цеолита тестировали в реакции NH_3-СКВ в интервале температур 100–700°C. Показано, что введение железа способствует расширению рабочего интервала Cu-цеолита. Так, Cu-SSZ-13 со значительным содержанием меди (8.27 мас. % Cu) позволяет удалять более 90% NO_x при 150–450°C. На Fe/Cu-SSZ-13 (0.14 мас. % Cu; 0.0089 мас. % Fe) тех же результатов удается достичь при 215–625°C. Высокая активность моди-

фицированного железом образца сохраняется и после ГТО (табл. 5), в то время как Cu-SSZ-13 практически полностью дезактивируется.

Влияние способа введения железа в Cu-SSZ-13 было детально изучено в работе [68]. Образцы Fe/Cu-SSZ-13 приготовлены путем: 1) ионного обмена в жидкой фазе (ИО); 2) твердофазного ионного обмена (ТИО); 3) гомогенного осаждения (ГО). Каталитические свойства модифицированных железом цеолитов исследованы в реакции NH_3-СКВ до и после гидротермальной обработки (750°C, 10% H_2O, 16 ч). Установлено, что самой высокой активностью и приемлемой гидротермальной стабильностью по сравнению с другими образцами (Fe/Cu-SSZ-$13_{ТИО}$ и Fe/Cu-SSZ-$13_{ГО}$) обладает Fe/Cu-SSZ-$13_{ИО}$. Согласно результатам комплексного физико-химического анализа использование ионного обмена в жидкой фазе позволяет получать более равномерное распределение катионов железа в структуре цеолита, что, в свою очередь, положительно влияет на его каталитические свойства и стабильность.

Расширить температурный интервал и увеличить гидротермальную стабильность Cu-SSZ-13 можно путем его модификации марганцем. В работе [69] методом ионного обмена была синтезирована серия цеолитов Cu–Mn/SSZ-13 с различным соотношением Mn/Cu: 0/10, 2/10, 4/10 и 6/10. Наиболее высокой каталитической активностью в реакции NH_3-СКВ обладает образец Cu(0.20)-Mn(0.10)/SSZ-13 (Mn/Cu = 4/10): конверсия NO на нем превышает 90% в интервале 175–550°C, что почти на 50°C шире, чем в случае Cu(0.35)-Mn(0)/SSZ-13 (Mn/Cu = 0/10), не содержащем марганец (рис. 6). Даже после гидротермальной обработки (800°C, 10% H_2O, продолжительность не указана) Cu(0.20)-Mn(0.10)/SSZ-13 позволяет эффективно удалять NO при 180–475°C. Таким образом, марганец не только повышает низкотемпературную активность Cu-содержащего цеолита, но также способствует стабилизации меди, препятствуя ее агломерации в результате воздействия высоких температур и паров воды.

Активно исследуется влияние Ce на каталитические свойства Cu-SSZ-13. Установлено, что добавление церия позволяет расширить рабочий интервал температур Cu-содержащих цеолитов [70], а также дает возможность увеличить их гидротермальную стабильность [70–72]. Кроме того, модификация Ce повышает устойчивость Cu-SSZ-13 к отравлению соединениями серы и парами воды [73]. Так, каталитические свойства образца Ce/Cu-SSZ-13 не меняются при добавлении в газовый поток H_2O (табл. 5). В присутствии SO_2 или $H_2O + SO_2$ конверсия NO_x на модифицированном церием цеолите заметно снижается, но в меньшей степени, чем на Cu-SSZ-13: от 100 до 94% (до 90% на Cu-SSZ-13) и от 100 до 70% (до 40% на Cu-SSZ-13) соответственно.

В работе [74] в качестве модификаторов для обогащенного алюминием Cu/SSZ-13 использовали церий, лантан, самарий, иттербий и иттрий. Обнаружено, что добавки редкоземельных элементов не оказывают влияния на каталитические свойства исходного Cu-цеолита, однако способствуют улучшению его гидротермальной стабильности. Так, цеолиты M–Cu/SSZ-13 (где M = Ce, La, Sm, Yb и Y) после ГТО (800°C, 10% H_2O, 16 ч) обладали большей активностью по сравнению с Cu/SSZ-13 при температурах ниже 250°C. Наилучший результат был получен для образца Y–Cu/SSZ-13. Исследование цеолитов с различным содержанием иттрия (0.8–2.9 мас. %) показало, что положительный эффект достигается лишь при относительно небольших количествах редкоземельного элемента (0.8 и 1.3 мас. %).

Модифицированные различными металлами Cu-содержащие цеолиты имеют хороший потенциал применения в качестве катализаторов для удаления NO_x благодаря высокой каталитической активности и селективности по N_2 в широком диапазоне температур (200–550°C), а также термической и гидротермальной стабильности. Однако необходимо отметить, что некоторые вопросы остаются малоизученными. Так, лишь в нескольких работах уделяется внимание устойчивости модифицированных Cu-SSZ-13 по отношению к сере. Следует учитывать, что введение второго металла может интенсифицировать образование термически устойчивых сульфатов. Кроме того, в ряде случаев тестирование цеолитных систем в реакции NH_3-СКВ проводили в отсутствие паров воды и при объемных скоростях ниже 50000 $ч^{-1}$.

5. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ

Металлоорганические каркасные структуры (*англ.* Metal-organic framework или MOF) представляют собой гибридные пористые материалы, в которых неорганические узлы (ионы металлов, металлсодержащие кластеры) связаны друг с другом органическими мостиками (лигандами) [75]. От неорганических пористых носителей (цеолитов или мезопористых силикатов), широко используемых на практике, MOF выгодно отличаются разнообразием химического состава и топологии каркаса, большой удельной площадью поверхности, достигающей в ряде случаев 5900 $м^2/г$, более однородным распределением пор по размерам и форме, высоким содержанием активного металла и его доступностью для реагентов [76]. Еще одним привлекательным свойством MOF является их термическая стабильность [77]. Благодаря этим характеристикам, MOF могут найти применение в таких областях, как гетерогенный катализ, хранение и селективная сорбция газов [78], направленный транспорт лекарственных средств

Таблица 5. Каталитические свойства узкопористых цеолитов в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		свежий	после ГТО	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
2.19% Cu–0.51% Fe/SSZ-13 (метод совместного ионного обмена)	360 м. д. NH_3; 360 м. д. NO; 14 об. % O_2; 2.5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 200 000 $ч^{-1}$ ГТО: 750°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	175–500 (с H_2O)	225–350 (с H_2O)	–	–	–	[66]
0.09% Fe/0.14% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 GHSV = 50 000 $ч^{-1}$ ГТО: 750°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	215–625	250–475	–	–	–	[67]
3.0% Fe/3.3% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2) GHSV = 400 000 $ч^{-1}$ ГТО: 750°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	225–475	350 (45%)	–	96/86/– (300 °C)	96/75/– (300 °C)	[68]
Cu(0.2)–Mn(0.1)/SSZ-13 (метод совместного ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; 2.5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 30 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O	175–550 (с H_2O)	180–475 (с H_2O)	–	–	–	[69]
2.79% Ce/2.18% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 7 об. % O_2; Ar GHSV = 40 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 20 ч	225–580	225–525	–	–	–	[70]
0.5% Ce/2.4% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; 2.8 об. % H_2O; N_2 GHSV = 800 000 $ч^{-1}$ Предварительная обработка: 650°C,10 об. % H_2O, 4 ч ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 8 ч	250–550 (>80%) (с H_2O)	350 (85%) (с H_2O)	–	–	–	[71]
0.3% Ce/3.6% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	200 м. д. NH_3; 200 м. д. NO; 8 об. % O_2; 10 об. % H_2O; N_2 GHSV = 60 000 $ч^{-1}$ ГТО: 850°C, 10 об. % H_2O, 5 ч	200–500 (с H_2O)	300 (80%) (с H_2O)	–	–	–	[72]

Таблица 5. Продолжение

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		свежий	после ГТО	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
2.40% Ce/5.81% Cu–SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 100 000 $ч^{-1}$	145–525	–	100/100/100 (300°C)	100/94/98 (300°C)	100/70/80 (300°C)	[73]
2.2% Cu/1.6% Ce /SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 80 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	160–570 (с H_2O)	165–460 (с H_2O)	–	–	–	[74]
2.8% Cu/1.3% Y /SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 80 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	165–565 (с H_2O)	160–550 (с H_2O)	–	–	–	[74]
3.0% Cu/2.7% Yb/SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 80 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	165–610 (с H_2O)	175–520 (с H_2O)	–	–	–	[74]
3.4% Cu/1.8% La/SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об.% O_2; 5 об.% H_2O; N_2 GHSV = 80 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об.% H_2O, 16 ч	165–565 (с H_2O)	175–480 (с H_2O)	–	–	–	[74]
3,4% Cu/2,3% Sm/SSZ-13 (метод ионного обмена)	500 м.д. NH_3; 500 м.д. NO; 10 об.% O_2; 5 об.% H_2O; N_2 GHSV = 80 000 $ч^{-1}$ ГТО: 800°C, 10 об. % H_2O, 16 ч	165–600 (с H_2O)	175–480 (с H_2O)	–	–	–	[74]

Прочерки означают отсутствие данных в статье.

[79, 80], химическая сенсорика [81], нелинейная оптика [82], создание люминофоров [83, 84].

Перспективность использования MOF в качестве катализатора для процесса низкотемпературного селективного восстановления оксидов азота аммиаком впервые была продемонстрирована в патентной литературе. Так, уже в 2010 г. китайской компанией “Zhonghuan (China) Engineering Co., Ltd.” был запатентован метод, позволяющий эффективно удалять свыше 80% NO_x при температурах 80–200°C в присутствии монометаллических M/MIL-101 (где M = Mn, Fe, Cu, V, Ce) [85], однако стоит отметить, что тестирование проводили при крайне низкой объемной скорости (3000 $ч^{-1}$). Исследователи Даляньского технологического университета предложили использовать в качестве катализатора для NH_3-СКВ системы MIL-100(Fe), MIL-53(Fe), ZIF-100(Co) [86]. Утверждается, что они проявляют высокую активность в NH_3-СКВ в интервале температур 250–350°C при объемной скорости 40000 $ч^{-1}$ даже в присутствии SO_2.

В научной литературе исследования каталитических свойств MOF в NH_3-СКВ появились лишь в 2014 г. Наиболее интересные результаты приведены в табл. 6. В одной из первых работ в этой области [76] авторы показали, что катализатор MIL-100(Fe), активированный в токе N_2 при 250°C, обладает повышенной каталитической активностью при низких температурах по сравнению с традиционной системой V_2O_5–WO_3/TiO_2: более 90% NO_x восстанавливается до N_2 в присутствии MOF в интервале 225–300°C (рис. 7). Согласно расчетам, проведенным в рамках теории функционала плотности (ТФП, *англ.* Density Functional Theory или DFT), столь высокие показатели эффективности обусловлены тем, что NH_3-СКВ протекает на MIL-100(Fe) по механизму, включающему две стадии: 1) окисление NO на льюисовских кислотных центрах, 2) взаимодействие NO и NO_2 с аммиаком в соответствии с реакцией (IV) “быстрого” NH_3-СКВ [87].

Существенное влияние на каталитические свойства MOF оказывают условия проведения активации [88, 89]. Так, в работе [88] образцы M-MOF-74 (где M = Mn, Co) были активированы перед проведением каталитических тестов MOF двумя различными способами: 1) вакуумированием при 180°C в течение 14 ч и 2) термической обработкой в среде N_2 при 300°C в течение 7 ч. Mn-MOF-74 и Co-MOF-74 после вакуумирования практически не проявляли каталитической активности в реакции NH_3-СКВ, что, по мнению авторов, связано с недостаточно полным удалением растворителей (метанол, вода, диметилформамид), адсорбированных на координационно ненасыщенных центрах. Положительного эффекта удалось достичь при использовании термической обработки в среде N_2: максимальная конверсия

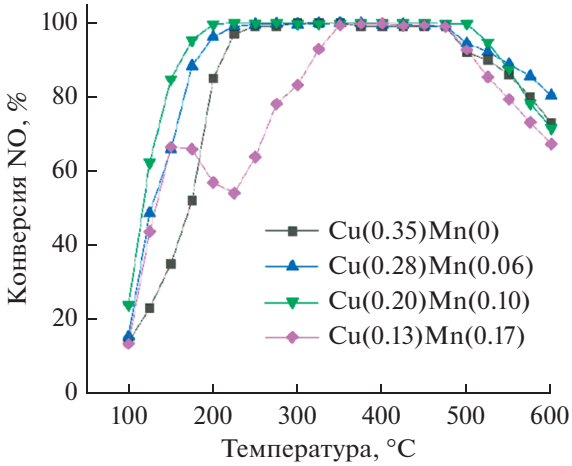

Рис. 6. Конверсия NO на Cu-Mn/SSZ-13 цеолитах с различным соотношением Mn/Cu [69] (open access).

NO_x, полученная в присутствии Mn-MOF-74 и Co-MOF-74, составляла 99% (при 220°C) и 70% (при 210°C) соответственно.

В работе [89] был детально исследован эффект температуры активации в вакууме. Образцы MIL-100(Fe) вакуумировали в течение 12 ч при температурах 100, 150, 180 и 200°C. Наилучшими каталитическими свойствами в NH_3-СКВ обладает MIL-100(Fe), активированный при температуре 200°C: максимальная конверсия NO_x на нем достигает 100%, в то время как на неактивированном образце не превышает 80%. Авторы полагают, что вакуумирование способствует увеличению числа координационно ненасыщенных центров (ионов Fe^{2+}/Fe^{3+}), на которых и протекает реакция восстановления NO_x.

Ли и др. (Li et al.) выявили зависимость каталитических свойств Cu-BTC (или HKUST-1) от температуры предварительной термической обработки в N_2 [90, 91]. Так, конверсия оксидов азота на образце Cu-BTC, выдержанном в токе N_2 в течение 3 ч при 230°C, превышала 90% при 200–300°C, в то время как на образцах, обработанных при 180, 210 и 250°C, тех же результатов удалось достичь в более узком интервале – 215–280°C. Аналогичные результаты были получены для системы Ni-MOF [92]. Установлено, что термическая обработка в N_2 приводит к образованию активных Ni-центров и увеличению их дисперсности.

Изменение условий синтеза также может повлиять на физико-химические свойства MOF. В работе [93] был изучен эффект от использования различных сорастворителей (изопропанол и этанол) в сольвотермальном синтезе Cu-MOF-74 (Cu-MOF-74-iso и Cu-MOF-74-eth соответственно). Авторы показали, что применение изопропанола в качестве сорастворителя способствует увеличению удельной поверхности MOF и его адсорбционной емкости по NH_3. Как следствие, по своим

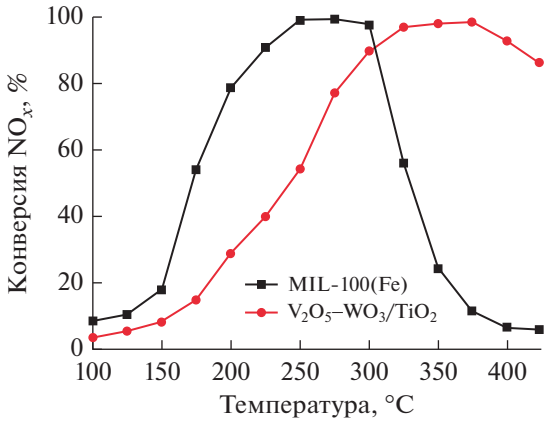

Рис. 7. Конверсия NO_x в присутствии MIL-100(Fe) и V_2O_5–WO_3/TiO_2. Рисунок адаптирован из работы [76] с разрешения журнала "RSC Advances".

каталитическим свойствам в реакции NH_3-СКВ образец Cu-MOF-74-iso превосходит Cu-MOF-74-eth, в особенности в области низких температур. Следует отметить, что в отличие от Cu-содержащих цеолитов и оксидных систем, Cu-MOF-74, полученные с использованием сорастворителей, дают возможность проводить реакцию восстановления NO_x со 100% селективностью по N_2 без образования N_2O.

Перспективными каталитическими свойствами обладают гетерометаллические MOF, содержащие два или более ионов металлов в узлах решетки [94, 95]. Так, синтезированный в работе [94] гидротермальным методом биметаллический MOF MIL-100(Fe-Mn) значительно превосходит по активности монометаллические образцы MIL-100(Fe) и MIL-100(Mn). Максимальная конверсия NO_x в присутствии MIL-100(Fe-Mn) составляет 99%, в то время как на MIL-100(Fe) и MIL-100(Mn) она не превышает 78 и 53% соответственно. Бóльшая эффективность биметаллического MOF в реакции NH_3-СКВ связана, по мнению авторов, с возникновением эффекта синергизма между Fe и Mn.

Еще одним способом улучшения каталитических свойств MOF в реакции NH_3-СКВ является инкапсулирование в их поры наноразмерных частиц металлов или их оксидов. Полученные таким образом композитные MOF обладают повышенной каталитической активностью, гидротермальной стабильностью и устойчивостью к отравлению серой. Так, модифицированный оксидом церия CeO_2/MIL-100(Fe) позволяет удалять оксиды азота в области более низких температур (T_{50} = 150°C) по сравнению с исходным MIL-100(Fe) (T_{50} = 178°C) [96]. Исследование механизма реакции дало авторам возможность предположить, что рост низкотемпературной активности композитного каркаса CeO_2/MIL-100(Fe) обусловлен интенсификацией образования NO_2 благодаря высокой концентрации на поверхности MOF хемосорбированного кислорода и центров Ce^{3+}, что, в свою очередь, способствует протеканию реакции между NO_x и NH_3 по "быстрому" маршруту (IV).

Каталитической активностью в реакции NH_3-СКВ обладают системы, в которых металлы или их оксиды нанесены непосредственно на поверхность MOF [97–101]. При этом, как было показано в работе [97], образцы, приготовленные методом пропитки (MnCe@MOF), более активны по сравнению с образцами, полученными *in situ* допированием металлоорганического каркаса Mn и Ce (MnCeMOF). По мнению авторов, преимущество нанесенных систем в реакции NH_3-СКВ обусловлено доступностью металлов, поскольку они расположены на поверхности носителя, а не встроены в каркас, и, как следствие, их окислительно-восстановительные свойства выражены сильнее.

Интересным подходом к созданию эффективных катализаторов низкотемпературного NH_3-СКВ является использование MOF в качестве темплатов для синтеза оксидных систем [97, 102–104]. В результате термолиза металлоорганических каркасов удается получать пористые наночастицы оксидов металлов, кристаллическую структуру и физико-химические свойства которых можно легко варьировать путем изменения условий синтеза (температуры, природы сорастворителя, атмосферы и т.д.) [102]. В ряде работ было показано, что синтезированные таким образом оксиды превосходят по своим низкотемпературным каталитическим свойствам исходные металлоорганические каркасы и оксидные системы, приготовленные традиционными способами (например, соосаждением). Установлено, что подобные каталитические системы также более активны по сравнению с широко используемым на практике катализатором V_2O_5–WO_3/TiO_2 [103, 104].

Благодаря высокой каталитической активности и селективности катализаторы на основе металлоорганических каркасов могут рассматриваться как перспективные каталитические системы для NH_3-СКВ при 200–300°C. Однако пока их применение на практике ограничено. Одной из причин является недостаточная термическая стабильность MOF: лишь немногие виды металлоорганических каркасов сохраняют свою структуру при температурах выше 300°C. Кроме того, каталитическая активность MOF, как правило, заметно снижается в присутствии паров воды ввиду возникающей между молекулами H_2O и NH_3 конкуренции за центры адсорбции [93, 95, 101]. К счастью, этот эффект обратим, и после удаления паров H_2O из газового потока первоначальные значения конверсии NO_x восстанавливаются. Иначе дела обстоят при введении в газовый поток соединений серы. Обработка MOF в токе SO_2 может приводить к необратимой потере каталитической активности [99, 101].

Таблица 6. Каталитические свойства металлоорганических каркасных структур в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
MIL-100(Fe), актив. в N_2 при 250°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2; (500 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 30 000 ч$^{-1}$	225–300	–	–	–	98/88/96 (250°C)	[76]
23.87% Mn–MOF-74, актив. в N_2 при 300°C (гидротермальный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; Ar; GHSV = 50000 ч$^{-1}$	195–260	–	–	–	–	[88]
26.33% Co–MOF-74, актив. в N_2 при 300°C (гидротермальный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; Ar; GHSV = 50 000 ч$^{-1}$	210 (70%)	–	–	–	–	[88]
MIL-100(Fe), актив. в вакууме при 200°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; GHSV = 15000 ч$^{-1}$	240–320	–	–	–	–	[89]
Cu–BTC, актив. в N_2 при 230°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; GHSV = 30000 ч$^{-1}$	205–305	–	–	–	–	[91]
Ni–MOF, актив. в N_2 при 220°C (сольвотермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; GHSV = 15000 ч$^{-1}$	225–400	–	–	–	–	[92]
29.4% Cu–MOF-74-iso, актив. в N_2 при 230°C (сольвотермальный метод с использованием сорастворителя)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; Ar; (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 50000 ч$^{-1}$	205–240	–	98/54/97 (230°C)	95/85/95 (230°C)	–	[93]
MIL-100(Fe–Mn), актив. в вакууме при 100°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2; (250 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 15000 ч$^{-1}$	260–330	–	–	–	96/90/90 (280°C)	[94]
$Mn_{0.66}Co_{0.34}$–MOF-74, актив. в N_2 при 250°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; Ar; (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 50000 ч$^{-1}$	175–250	–	98/67/97 (200°C)	98/98/98 (200°C)	98/74/98 (200°C)	[95]
0.08IM–CeO_2/MIL-100(Fe), актив. в N_2 при 250°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2; (500 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 30000 ч$^{-1}$	196–300	–	99/95/99 (250°C)	99/90/95 (250°C)	98/92/95 (250°C)	[96]
4.92% Mn–5.50% Ce@UiO-67 (метод пропитки)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; (200 м. д. SO_2, 3 об. % H_2O) GHSV = 4 000 ч$^{-1}$	170–325	–	97/91/– (200°C)	97/90/– (200°C)	–	[97]
8.5% MnO_x/UiO-66, актив. в вакууме при 200°C (*in-situ* нанесение)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; (100 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 5 000 ч$^{-1}$	100–290	–	99/95/97 (200°C)	99/98/99 (200°C)	99/92/98 (200°C)	[98]

Таблица 6. Окончание

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
2.11% MnO_x@MIL-125(Ti), актив. в N_2 при 50°C (метод пропитки)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2; (200 м. д. SO_2, 5 об. % H_2O) GHSV = 30000 ч$^{-1}$	175–425	–	100/96/98 (200°C)	100/57/60 (200°C)	–	[99]
3% Mn@6.8% CuBTC, актив. в He при 230°C (гидротермальный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2; GHSV = 30000 ч$^{-1}$	200–265	–	–	–	–	[100]
CuO@Cu_3(BTC)$_2$ ядро-оболочка (метод роста *in-situ*)	600 м. д. NH_3; 600 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2; (150 м. д. SO_2, 4 об. % H_2O) GHSV = 60000 ч$^{-1}$	200–240	–	95/74/95 (200°C)	95/80/88 (200°C)	95/60/80 (200°C)	[101]
MnO_x (термолиз Mn–MOF-74 при 300°C в токе воздуха)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; Ar; GHSV = 50000 ч$^{-1}$	220–260	–	–	–	–	[102]
α-Fe_2O_3 (термолиз MIL-100(Fe) при 400°C в токе N_2 и при 350°C в токе воздуха)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2; (500 м. д. SO_2, 8 об. % H_2O) GHSV = 30000 ч$^{-1}$	210–350	–	100/81/– (275°C)	–	81/82/95 (275°C)	[104]

Прочерки означают отсутствие данных в статье.

6. ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ И ГЛИНЫ

Катализаторы природного происхождения, в частности, различные глины (монтмориллонит, каолинит, бентонит, аттапульгит и др.), находят широкое применение в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки и каталитического крекинга нефти. Их значительная адсорбционная емкость и каталитическая активность обусловлены большой площадью поверхности, высокой кислотностью, наличием центров, отвечающих за окислительно-восстановительные взаимодействия. К числу неоспоримых преимуществ природных катализаторов перед синтетическими относятся: 1) низкая стоимость, 2) доступность, 3) простая технология подготовки (размол, формовка гранул, активация растворами кислот), 4) широкий выбор химических составов.

За последние 5 лет в литературе появилось множество статей, посвященных изучению активности и селективности катализаторов природного происхождения в реакции NH_3-СКВ. Результаты наиболее интересных из них приведены в табл. 7. Особое внимание уделяется низкотемпературным (100–300°C) каталитическим свойствам минералов и глин, модифицированных переходными металлами: гидроксиапатита [105, 106], аттапульгита [107–109], доломитовой палыгорскитовой глины [110], монтмориллонита [111–113]. В ряде работ также рассматривается вопрос стабильности природных катализаторов и их устойчивости по отношению к соединениям серы и парам воды.

Работа [105] посвящена детальному исследованию каталитических свойств двух серий образцов Cu/гидроксиапататит (2–11 мас. % Cu), приготовленных различными методами: 1) ионным обменом и 2) пропиткой по влагоемкости. Авторам удалось убедительно показать, что концентрация меди, метод ее нанесения и выбор соли-предшественника существенным образом влияют на активность полученных катализаторов в реакции NH_3-СКВ. Многообещающий результат получен для образца с содержанием Cu 6 мас. %, введенной методом ионного обмена с использованием нитрата меди в качестве предшественника: максимальная конверсия NO_x на нем составляет 90% в области температур 255–310°C.

В [106] предпринята попытка улучшить каталитические свойства гидроксиапатита путем его модификации железом. Серия катализаторов Fe/гидроксиапатит с различной концентрацией активного металла (2–7 мас. % Fe) была синтезирована методом ионного обмена в растворе нитрата железа. В качестве образца сравнения использовали Cu/гидроксиапатит (6 мас. % Cu) из [105]. Показано, что активность Fe-катализатора заметно ниже: максимальная конверсия NO_x на Fe/гидроксиапатит (5 мас. % Fe) не превышает 60%, в то время как на Cu/гидроксиапатит (6 мас. %

Cu) она достигает 90%. Кроме того рабочий интервал Fe-содержащих образцов смещен в область бóльших температур (300–500°C).

В работах [107, 108] предложено использовать в качестве носителей для катализаторов NH_3-СКВ глинистый минерал аттапульгит (АТП), который по химическому составу представляет собой природную смесь кристаллогидратов силиката магния и алюминия. Аттапульгит обладает высокими показателями удельной площади поверхности, пористости и адсорбционной способности. Кроме того, на поверхности его кристаллов, имеющих форму наностержней с диаметром 40–50 нм и длиной от сотен нанометров до нескольких микрометров, имеются дефекты, которые могут служить центрами зародышеобразования и роста наночастиц металлов.

Индивидуальная активность аттапульгита низкая (конверсия NO_x на нем не превышает 30%), однако она может быть в значительной степени увеличена путем нанесения на поверхность наностержней минерала наночастиц переходных металлов, например, Cu или Mn. Так, Cu/АТП с содержанием металла всего 1 мас. % позволяет удалять свыше 90% оксидов азота при 350°C, при этом даже в присутствии SO_2 и паров воды конверсия NO_x составляет 67% [107]. Введение Mn также положительно влияет на каталитическую активность аттапульгита [108]: с ростом содержания марганца от 0 до 7 мас. % значение максимальной конверсии повышается от 27 до 85%, при этом рабочий интервал катализатора сдвигается в область более низких температур почти на 100°C.

Простой и весьма эффективный метод синтеза высокоактивных катализаторов на основе аттапульгита предложен в работе [109]. На первой стадии для удаления примесей исходный минерал обрабатывали смесью серной и азотной кислот ($H_2SO_4/HNO_3 = 3/1$). Затем на поверхности наностержней аттапульгита формировали подобные “наноцветам” кристаллы MnO_2 (нц-MnO_2), для чего в суспензии минерала растворяли $KMnO_4$ (pH ~ 3) и выдерживали при 78°C в течение 4 ч. Наночастицы γ-Fe_2O_3 на поверхность нц-MnO_2/АТП наносили из раствора солей $FeSO_4$ и $FeCl_3$ (pH ~10). Уровень pH регулировали добавлением ледяной уксусной кислоты или гидрата аммиака. Приготовленный таким образом катализатор γ-Fe_2O_3/нц-MnO_2/АТП отличается высокой каталитической активностью при 150–300°C и устойчивостью к соединениям серы и парам воды (рис. 8).

Перспективные катализаторы получены в [110] путем модификации марганцем доломитовой палыгорскитовой глины (ДПГ). Активный металл (10 мас. % Mn) наносили на предварительно прокаленный при 300°C природный носитель тремя различными способами: 1) пропиткой, 2) осаждением и 3) цитратным методом. Каталитические свойства образцов Mn/ДПГ исследованы в реакции NH_3-СКВ как в отсутствие, так и в присутствии паров воды. Все исследуемые Mn/ДПГ катализаторы проявляют высокую активность в области низких температур: в отсутствие паров воды полная конверсия NO_x при селективности 94% по N_2 наблюдается при 180–300°C. Наличие в газовом потоке паров воды негативно сказывается на каталитических свойствах Mn-содержащих образцов, и их рабочий интервал смещается в сторону бóльших температур на 60°C.

Метод приготовления катализаторов оказывает заметное влияние на их активность и устойчивость по отношению к парам воды при температурах ниже 180°C. Так, при 120°C на Mn/ДПГ, полученном осаждением, удалось конвертировать 83% (62% с H_2O) оксидов азота, в то время как на системах, синтезированных пропиткой и цитратным методом – только 55% (35% с H_2O) и 68% (39% с H_2O) соответственно. Согласно результатам физико-химического исследования использование метода осаждения позволило создать катализатор с более высокой концентрацией решеточного кислорода и центров Mn^{4+}, проявляющих активность в реакции NH_3-СКВ.

Еще одним перспективным носителем, имеющим природное происхождение, является столбчатый монтмориллонит PILC (от *англ.* Pillared Interlayered Clay – столбчатая слоистая глина). Природный минерал монтмориллонит (ММТ) обладает очень низкой удельной площадью поверхности, из-за чего его применение для решения каталитических задач затруднено. Однако из него можно получить термически стабильный PILC с развитой удельной поверхностью и регулярным распределением макро- и мезопор. Для этого осуществляют ионный обмен (интеркаляцию) катионов Na^+, находящихся в межслоевом пространстве кристаллической структуры исходного минерала, на крупные поликатионы Al, Zr, Ti, Fe, Cr или Ce с последующим их превращением в оксиды соответствующих металлов в результате прокаливания [111]. Внедренные оксиды удерживают на себе слои монтмориллонита подобно опорам (*англ.* Pillar – колонна, столб).

В [111] было показано, что интеркалированный катионами церия монтмориллонит (Ce-ММТ) превосходит по каталитической активности исходный минерал: он позволяет удалять до 90% NO_x при температуре 400°C (против 10%). Дополнительная модификация Ce-ММТ γ-MnO_2 (2–8 мас. %) оказывает воздействие на его низкотемпературные характеристики. Увеличение концентрации оксида марганца до определенного предела способствует росту активности в NH_3-СКВ: максимальная конверсия NO_x (97%) получена на образце 6% γ-MnO_2/Ce-ММТ при 250°C. Следует отметить, что столь высокая эффективность удаления

Таблица 7. Каталитические свойства природных минералов и глин в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
6% Cu/гидроксиапатит (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 1 об. % O_2 GHSV = 30000 $ч^{-1}$	255–310	–	–	–	–	[105]
5% Fe/гидроксиапатит (метод ионного обмена)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 1 об. % O_2 GHSV = 30000 $ч^{-1}$	375 (60%)	–	–	–	–	[106]
1% Cu/АТП (метод пропитки)	50 м. д. NH_3; 50 м. д. NO; 4 об. % O_2; N_2 (500 м. д. SO_2, 8 об. % H_2O) GHSV = 15000 $ч^{-1}$	350	–	93/85/– (350°C)	93/67/– (350°C)	–	[107]
7% Mn/АТП (метод пропитки)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 GHSV = 25 000 $ч^{-1}$	250–300 (85%)	–	–	–	–	[108]
Г-Fe_2O_3/нц-MnO_2/АТП (гидротермальный метод	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (200 м. д. SO_2; 10 об. % H_2O) GHSV = 45000 $ч^{-1}$	150–300	–	–	98/89/94 (200°C)	98/86/90 (200°C)	[109]
10% Mn/ДПГ (метод осаждения)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (3 об. % H_2O) GHSV = 10000 $ч^{-1}$	140–300	210–300	–	–	–	[110]
6% γ-MnO_2/Ce–ММТ (метод осаждения)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (200 м. д. SO_2, 3 об. % H_2O) GHSV = 25000 $ч^{-1}$	230–325	–	–	–	97/87/95 (250°C)	[111]
12% Mn–6% Ce/AlCr(2 : 2)-PILC (метод пропитки)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 GHSV = 100000 $ч^{-1}$	180–300	–	–	–	–	[112]
1% Mo/12% Mn–6% Ce/AlZr(1 : 1)-PILC (ионный обмен)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 12 об. % H_2O) GHSV = 100000 $ч^{-1}$	190–300	–	98/97/98 (240°C)	98/96/98 (240°C)	98/94/98 (240°C)	[113]

Прочерки – это отсутствие данных в статье.

оксидов азота сохраняется даже в присутствии паров воды и SO_2.

Вопросы о влиянии выбора поликатионов и их соотношения на каталитические свойства модифицированного Mn и Ce столбчатого монтмориллонита подробно рассмотрены в работе [112]. PILC были синтезированы путем интеркаляции исходного монтмориллонита поликатионами алюминия, хрома и их смесями с молярным соотношением Al : Cr, варьируемым в пределах от 0 : 4 до 4 : 0. Mn (12 мас. %) и Ce (6 мас. %) наносили методом пропитки. Установлено, что соотношение Al : Cr влияет не только на формирование межслоевого пространства, текстуру и окислительно-восстановительные свойства модифицированных активными компонентами столбчатых глин, но и на их каталитические характеристики. Так, активность и селективность систем Mn–Ce/AlCr(2 : 2)-PILC была намного выше, чем у образцов, полученных на основе Al-PILC, Cr-PILC и AlCr-PILC с молярными соотношениями Al : Cr равными 3 : 1 и 1 : 3. Сопоставление результатов каталитических тестов с данными физико-химического анализа позволило авторам заключить, что между носителем и Mn–Ce в результате их сильного взаимодействия возникает эффект синергизма.

В работе [113], которая послужила продолжением [112], исследовали влияние переходных металлов (V, W, Co и Mo; 1 мас. %) на каталитические свойства 12% Mn-6% Ce/AlZr-PILC с молярным соотношением Al : Zr = 1 : 1. Показа-

но, что самыми многообещающими каталитическими свойствами в реакции NH_3-СКВ обладает образец Mo/Mn-Ce/AlZr-PILC. Конверсия NO_x на нем превышает 90% в интервале 190–300°C, при этом селективность по молекулярному азоту составляет более 85%. Кроме того, Mo-содержащий образец не теряет свою активность как в присутствии паров воды или SO_2, так и при их совместной подаче.

Катализаторы на основе природных минералов и глин представляют собой достойную альтернативу традиционным V_2O_5–WO_3/TiO_2. Их характерной особенностью является возможность варьировать каталитические свойства путем несложных физико-химических обработок, например, растворами кислот или воздействием высоких температур, интеркалированием или модификацией поверхности различными металлами. Кроме того, благодаря высокой активности и сероустойчивости при температурах ниже 300°C, а также наличию слоистой кристаллической структуры минералы и глины могут быть использованы в качестве компонентов нанокомпозитных систем (см. главу “Гибридные системы”). Однако требуется проведение дополнительных исследований по установлению влияния паров воды и высоких температур, а также изучение возможности регенерации катализаторов, имеющих природное происхождение, в случае их отравления серосодержащими соединениями.

7. ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ

В последнее время активно ведутся работы по созданию гибридных (композитных, нанокомпозитных и мультизонных) каталитических систем, обеспечивающих высокую эффективность удаления NO_x (или сразу нескольких компонентов выхлопных газов) в широком диапазоне температур, а также обладающих устойчивостью к действию паров воды, отравлению серосодержащими соединениями и углеводородами. Идея заключается в объединении в одном блоке двух или более компонентов, выполняющих разные каталитические функции. На сегодняшний день существует три вида подобных катализаторов: 1) композитные системы, полученные механическим смешением; 2) нанесенные нанокомпозитные системы; 3) мультизонные системы (рис. 9). Ниже каждый из этих видов будет рассмотрен подробнее (табл. 8).

Композитные системы, полученные механическим смешением

Механическое смешение двух или более компонентов – один из самых эффективных способов получения композитных катализаторов. Их высокая активность может быть обусловлена несколькими причинами. Первая причина заключается в аддитивности действия входящих в состав

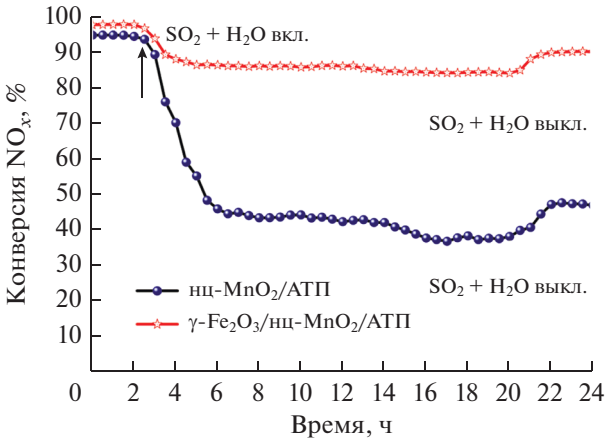

Рис. 8. Конверсия NO_x на нц-MnO_2/АТП и γ-Fe_2O_3/нц-MnO_2/АТП в присутствии SO_2 и H_2O. Рисунок адаптирован из работы [109] с разрешения журнала “New Journal of Chemistry”.

механической смеси компонентов. Так, в [114] предлагается объединить каталитические свойства Cu-цеолита при температурах ниже 300°C и Fe-цеолита при температурах выше 300°C. Показано, что механическая смесь 1.5% Cu-SAPO-34 и 7.4% Fe-MOR, взятых в массовом соотношении 1 : 1, действительно позволяет эффективно удалять оксиды азота в более широком температурном интервале по сравнению с индивидуальными компонентами.

Другой причиной является возникновение синергических эффектов между компонентами механической смеси. Перспективность использования этих эффектов при разработке катализаторов для реакции NH_3-СКВ впервые была продемонстрирована в [115]. Показано, что смешение оксидного ($Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ или $Mn/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$) и цеолитного (0.7% Fe-Beta) компонентов приводит к сверхаддитивному увеличению каталитической активности. Авторы полагают, что возникновение синергического эффекта обусловлено высокой скоростью образования на оксидном компоненте NO_2 (V), который инициирует протекание реакции NH_3-СКВ по “быстрому” маршруту на цеолитном компоненте (VI):

$$NO + O_2 \rightleftarrows \rightarrow 2NO_2 \text{ – на оксидном компоненте,} \quad (V)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \text{ – на цеолитном компоненте.} \quad (VI)$$

Более детально природа эффекта синергизма в композитных катализаторах, полученных механическим смешением оксидного и цеолитного компонентов, изучалась в [116]. Для этой цели была специально разработана модельная каталитическая система, состоящая из каталитически малоактивных в условиях реакции “стандартного” NH_3-СКВ (I) компонентов $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и H-Beta.

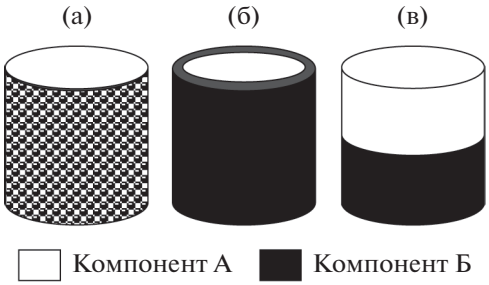

Рис. 9. Схематическое изображение композитных (а), нанокомпозитных (б) и мультизонных (в) гибридных каталитических систем.

Конверсия NO_x на них не превышала 5% (рис. 10). Сопоставление имеющихся в литературе данных и результатов серии экспериментов с послойной загрузкой компонентов, изменением степени контакта между ними и массового соотношения оксид/цеолит позволило авторам заключить, что увеличение каталитической активности (конверсия $NO_x > 90\%$) при наличии плотного контакта между оксидом и цеолитом действительно обусловлено вовлечением NO_2, образующегося на $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (V), в реакцию восстановления (VI), протекающую на H-Beta.

На основе полученных данных о природе эффекта синергизма был разработан оригинальный подход к созданию высокоактивных композитных катализаторов низкотемпературного NH_3-СКВ. Основная его идея заключается в комбинировании двух компонентов, один из которых должен обладать высокой активностью в реакции окисления NO (например, Mn- и Ce-содержащие оксидные композиции), а другой – в реакции восстановления эквимолярной смеси $NO + NO_2$ (Fe-содержащие цеолиты). Так, весьма перспективными являются композитные системы [Mn/MO_2 + FeBeta] (где M = Ti или Al) [117] и [$Mn\text{-}Ce/CeO_2\text{-}ZrO_2$ + FeBeta] [118], полученные механическим смешением оксида и цеолита в массовом соотношении 3 : 1, позволяющие удалять более 80% NO_x при температурах 300–575 и 200–300°C соответственно.

Исследованию причины возникновения эффекта синергизма также посвящен цикл работ [119–121]. На примере композитных систем, приготовленных смешением $CuMnO_x$, $CeZrO_x$ или Mn_2O_3 (оксидный компонент) и Fe-ZSM-5 (цеолитный компонент), удалось показать, что увеличение каталитической активности в области низких температур не связано напрямую с образованием NO_2. Сопоставительный анализ литературных данных и полученных в ходе работы результатов позволил предложить иное объяснение природы синергического эффекта. По мнению авторов NO окисляется на оксидном компоненте с образованием реакционноспособного газообразного промежуточного соединения HNO_2, которое диффундирует к поверхности цеолитного компонента. На активных центрах цеолита HNO_2 восстанавливается аммиаком до H_2O и N_2.

Свой взгляд на природу эффекта синергизма, возникающего между компонентами композитных катализаторов, представили авторы работы [122], посвященной изучению каталитических свойств систем [1.6% Fe-SSZ-13 + $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$] с различным массовым соотношением компонентов. Неаддитивное увеличение каталитической активности, по их мнению, возникает в результате разделения между компонентами функций активации молекул реагентов во времени и пространстве. Так, $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$ отвечает за окисление NO в газообразный HNO_2 или поверхностные $-NO_2/-NO_3$. Роль 1.6% Fe-SSZ-13 заключается в адсорбции NH_3 и его активации в виде $-NH_4^+$. Кроме того, на поверхности цеолита накапливаются $-NO_2/-NO_3$, которые наряду с HNO_2 вступают в реакцию с различными формами аммиака (газообразной или активированной) с образованием нестабильного промежуточного комплекса NH_4NO_2. Этот комплекс легко разрушается при температурах ниже 300°C с выделением воды и молекулярного азота.

Еще одним проявлением синергизма в композитных катализаторах является повышение устойчивости к отравлению углеводородами. Известно, что низкотемпературная каталитическая активность цеолитов в реакции NH_3-СКВ заметно снижается в присутствии углеводородов вследствие их адсорбции на активных центрах, отвечающих за активацию NO. Эффективное решение данной проблемы было найдено в работе [123]. Предлагается смешивать FeBeta с оксидным катализатором MnO_x/CeO_2. Обнаружено, что каталитические свойства полученной таким образом композитной системы не зависят от присутствия в газовом потоке C_3H_6. Авторы предполагают, что молекулы углеводорода окисляются на активных центрах оксидного катализатора с образованием оксигенированных промежуточных комплексов, которые затем выступают в роли восстановителей оксидов азота.

Нанесенные нанокомпозитные системы

Большая часть работ в области разработки нанокомпозитных каталитических систем для реакции NH_3-СКВ посвящена исследованию активности наночастиц многокомпонентных оксидов, нанесенных на цеолиты [124–126] или на носители, имеющие природное происхождение, например, аттапульгит [127–129], монтмориллонит [129, 130] и сепиолит [129]. Важно отметить, что такие нанесенные катализаторы, как правило, превосходят по своим свойствам каталитические системы аналогичного состава, полученные механическим смешением. Плотный контакт между компонентами способствует быстрому переносу

Таблица 8. Каталитические свойства гибридных систем в реакции NH_3-СКВ

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
1.5% Cu–SAPO-34 + 7.4% Fe-MOR (1 : 1) (механическое смешение)	150 м. д. NH_3; 75 м. д. NO; 75 м. д. NO_2; 10 об. % O_2; 50 м. д. C_3H_6/C_3H_8; 5 об. % CO_2; 667 м. д. CO; 2 об. % H_2O GHSV ≈ 143000 ч$^{-1}$	–	250–450	–	–	–	[114]
$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ + H-Beta (3 : 1) (механическое смешение)	580 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 6 об. % H_2O; N_2 GHSV = 270000 ч$^{-1}$	–	375–500	–	–	–	[116]
8% Mn/TiO_2 + 0.9% FeBeta 8% Mn/Al_2O_3 + 0.9% FeBeta (3 : 1) (механическое смешение)	580 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 6 об. % H_2O; N_2 GHSV = 270000 ч$^{-1}$	–	300–575 (>80%)	–	–	–	[117]
8% Mn–8% Ce/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ + + 0.9% Fe–Beta (3 : 1) (механическое смешение)	600 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % CO_2; 6 об. % H_2O; N_2 GHSV = 270000 ч$^{-1}$	–	200–300 (>80%)	–	–	–	[118]
$CuMnO_x$ + 0.4% Fe–ZSM-5 (1 : 1) (механическое смешение)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; He GHSV = 300000 ч$^{-1}$	240–330 (>80%)	–	–	–	–	[119]
$CuMnO_x$ + 0.2% Fe–ZSM-5 (1 : 1) (механическое смешение)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; He GHSV = 300000 ч$^{-1}$	200–400 (>80%)	–	–	–	–	[120]
$CeZrO_x$ + 0.4% Fe–ZSM-5 (1 : 1) (механическое смешение)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 2 об. % O_2; He GHSV = 300000 ч$^{-1}$	380–550	–	–	–	–	[121]
1.6% Fe–SSZ-13 + + $Fe_{0.2}Mn_{0.4}TiZr_{0.03}O_x$ (7 : 1) (механическое смешение)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % H_2O; N_2 GHSV = 80000 ч$^{-1}$	–	220–550	–	–	–	[122]

Таблица 8. Продолжение

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
2% Fe–Beta + 50% MnO_x/CeO_2 (1 : 1) (механическое смешение)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 10 об. % CO_2; 5 об. % H_2O; N_2 (500 м. д. C_3H_6) GHSV = 80000 ч$^{-1}$	–	190–390 (+ C_3H_6)	–	–	–	[123]
Mn–Ce/Cu/SSZ-13 (метод совместной пропитки)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2, 3 об. % H_2O) GHSV = 50000 ч$^{-1}$	125–450	–	–	100/90/100 (300°C)	100/70/95 (300°C)	[125]
$ZnTi_{10}O_x$/Cu/SSZ-13 (1 : 5) (золь-дисперсионный метод)	500 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % H_2O; 10 об. % CO_2; N_2 (50 м. д. SO_2) GHSV = 80000 ч$^{-1}$	–	160–500	–	–	100/73/73 (250°C)	[126]
Ce(1)–Mn(0.25)/АТП (метод пропитки)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (100 м. д. SO_2) GHSV = 25000 ч$^{-1}$	240–350	–	–	–	96/61/83 (250°C)	[127]
$MnFeTiO_x$/АТП (метод соосаждения)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 (200 м. д. SO_2) GHSV = 45000 ч$^{-1}$	150–300	–	–	97/80/93 (300°C)	–	[128]
$MnCrO_x$/АТП (гидротермальный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 GHSV = 35000 ч$^{-1}$	165–350	–	–	–	–	[129]
$MnCrO_x$/ММТ (гидротермальный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 GHSV = 35000 ч$^{-1}$	180–330	–	–	–	–	[129]

Таблица 8. Продолжение

Катализатор (метод приготовления)	Условия	Температурный интервал максимальной конверсии (>90%), °C		Конверсия NO_x, % нач./после вкл. X/ после выкл. X ($T_{реакц}$)			Ссылка
		без H_2O	с H_2O	H_2O	SO_2	$H_2O + SO_2$	
$MnCrO_x$/сепиолит (гидротермальный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 5 об. % O_2; N_2 (200 м. д. SO_2) GHSV = 35000 ч$^{-1}$	115–350	–	–	–	98/85/90 (220°C)	[129]
$CeMo_{0.15}O_x$/ОГ (метод пропитки)	850 м. д. NH_3; 850 м. д. NO; 10 об. % O_2 (200 м. д. SO_2; 5 об. % H_2O) GHSV = 5000 ч$^{-1}$	200–430	–	100/99/100 (330°C)	100/92/100 (330°C)	100/68/100 (330°C)	[130]
$LaMnO_3/CeO_2$ (цитратный метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 6 об. % O_2; Ar GHSV = 30000 ч$^{-1}$	175–340	–	–	–	–	[131]
$LaMnO_3$/АТП (золь–гель метод)	1000 м.д. NH_3; 1000 м.д. NO; 3 об. % O_2; N_2 GHSV = 25000 ч$^{-1}$	200–300 (>70%)	–	–	–	–	[132]
$La_{0.9}Ce_{0.1}MnO_3$/ АТП (золь–гель метод)	1000 м. д. NH_3; 1000 м. д. NO; 3 об. % O_2; N_2 GHSV = 25000 ч$^{-1}$	200–340 (>70%)	–	–	–	–	[133]
FeBeta‖[Mn–Ce/CeO_2–ZrO_2 + + FeBeta] (зонирование)	600 м. д. NH_3; 500 м. д. NO; 10 об. % O_2; 5 об. % CO_2; 200 м. д. CO; 500 м. д. n–C_4H_{10}; 6 об. % H_2O; N_2 GHSV = 270000 ч$^{-1}$	–	250–500 (+ n-C_4H_{10})	–	–	–	[118]
0.9% FeBeta‖12% Mn–12% Ce/0.9% FeBeta на монолите (зонирование)	380 м. д. NH_3; 330 м. д. NO; 10 об. % O_2; 6 об. % H_2O; N_2 GHSV = 36000 ч$^{-1}$	–	250–475	–	–	–	[134]

Прочерки означают отсутствие данных в статье.

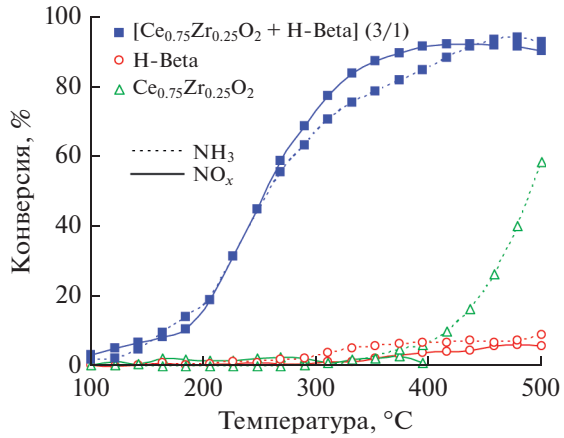

Рис. 10. Каталитическая активность индивидуальных компонентов ($Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и H-Beta) и композитного катализатора на их основе. Рисунок адаптирован из работы [116] с разрешения журнала "Topics in Catalysis".

промежуточных соединений от одного компонента к другому, облегчая тем самым протекание реакции NH_3-СКВ [117].

В работе [125] Cu/SSZ-13 модифицировали марганцем и церием, используя метод совместной пропитки растворами нитратов Mn и Ce. Молярное соотношение MnO_x : CeO_2 : Cu/SSZ-13 составляло 6 : 4 : 90. Установлено, что добавка марганца и церия позволяет сместить рабочий интервал цеолита в низкотемпературную область. Так, для эффективной работы (конверсия NO_x выше 90%) Cu/SSZ-13 температура должна быть не менее 175°C, в то время как для Mn-Ce/Cu/SSZ-13 – всего 125°C. Помимо активности в реакции NH_3-СКВ модифицированный марганцем и церием Cu-содержащий цеолит обладает устойчивостью к соединениям серы и парам воды.

Высокие каталитические свойства и серо-устойчивость продемонстрировал нанокомпозитный катализатор $ZnTiO_x$/Cu/SSZ-13, полученный золь-дисперсионным методом в [126]: даже в присутствии SO_2 и H_2O конверсия NO_x на нем превышала 73%, в то время как на Cu/SSZ-13 и механической смеси $ZnTiO_2$ + Cu/SSZ-13 она составляла только 66%. Предполагается, что $ZnTiO_x$ за счет тесного контакта с цеолитом выполняет роль своеобразного "щита", защищающего Cu-содержащие активные центры от отравления серой. На это указывают результаты экспериментов по регенерации, а также данные термогравиметрического анализа и температурно-программированной десорбции SO_2, согласно которым в случае нанокомпозитного катализатора $ZnTiO_x$/Cu/SSZ-13 образуется заметно меньше сульфата меди и больше сульфатов цинка.

Перспективными катализаторами для проведения реакции NH_3-СКВ при температурах ниже 350°C являются нанокомпозиты, представляющие собой двух- и трехкомпонентные оксиды Mn-X и Mn-X-Ti (где X = Ce, Fe, Cr, Ti), нанесенные на аттапульгит. Так, в работе [127] исследованы каталитические свойства серии образцов Mn-Ce/АТП. Показано, что такие системы превосходят по своей низкотемпературной активности широко применяемый на практике катализатор V_2O_5-WO_3/TiO_2. При этом существенное влияние на эффективность удаления NO_x оказывает молярное соотношение металлов в составе оксидной композиции нанокомпозита: оптимальными каталитическими характеристиками обладает образец с молярным соотношением Ce/Mn = 1/0.25.

Серия эффективных нанокомпозитных катализаторов была получена в [128] осаждением $MnFeO_x$, $MnCrO_x$, $MnTiO_x$ и $MnFeTiO_x$ на поверхность аттапульгита. Самым активным и селективным в реакции NH_3-СКВ был образец $MnFeTiO_x$/АТП за счет более высокой концентрации активных центров Mn^{4+} и поверхностного кислорода. Он позволяет превращать свыше 90% оксидов азота в N_2 (селективность 90–100%) в интервале 150–300°C. Кроме того, $MnFeTiO_x$/АТП обладает большей стабильностью в условиях реакции и устойчивостью к отравлению соединениями серы по сравнению с традиционным катализатором V_2O_5–WO_3/TiO_2.

Выбор носителя природного происхождения оказывает существенное влияние на каталитические свойства нанесенного оксидного катализатора. Так, в работе [129] показано, что низкотемпературная активность (ниже 200°C) $MnCrO_x$ при его нанесении на различные глины и минералы падает в следующем ряду: сепиолит > аттапульгит > > монтмориллонит. Согласно результатам физико-химического исследования высокая каталитическая активность $MnCrO_x$/сепиолит обусловлена сильным взаимодействием между носителем и Mn-Cr-композицией, приводящим к возрастанию концентрации хемосорбированного кислорода, увеличению кислотности и образованию большого количества активных центров Mn^{4+} и Cr^{6+}.

Оригинальный подход к созданию нанокомпозитных катализаторов на основе оксидного компонента и монтмориллонита был предложен в [130]. Исходный минерал подвергали полному ионному обмену с раствором, содержащим крупные поверхностно-активные катионы (октадецилтриметиламмония и цетилтриметиламмония). Это способствовало расширению межслоевого пространства монтмориллонита, увеличению его удельной площади поверхности, а также снижению содержания щелочных металлов, которые являются каталитическими ядами. Полученная "органическая глина" (ОГ) была модифицирована молибденом и церием, из которых на стадии прокаливания в межслоевом пространстве образуются высокодисперсные наночастицы $CeMoO_x$. Катализатор $CeMoO_x$/ОГ обладает высокой эффективность в реакции NH_3-СКВ и устойчивостью к отравлению серой.

В литературе имеются примеры успешного создания нанокомпозитных катализаторов, представляющих собой наночастицы перовскитов, нанесенные на различные оксидные материалы (TiO_2, CeO_2) или природные минералы (например, аттапульгит). Такие системы проявляют значительно бóльшую активность в низкотемпературной области по сравнению с ненанесенными перовскитами. Носитель в данном случае может выполнять различные функции. Так, высокая эффективность нанокомпозитного катализатора $LaMnO_3/CeO_2$ при температурах ниже 300°C обусловлена активностью оксидного носителя в реакции окисления NO в NO_2 [131]. Использование в качестве носителя аттапульгита, обладающего значительной удельной площадью поверхности, способствует интенсификации адсорбции молекул аммиака в виде поверхностных форм $-NH_4^+$ и накоплению активированных молекул монооксида азота ($-NO_2$). Взаимодействие $-NH_4^+$ и $-NO_2$ приводит к образованию H_2O и N_2 даже при температурах ниже 300°C [132, 133].

Мультизонные системы

Особый интерес представляет разработка мультизонных гибридных каталитических систем, обеспечивающих эффективное удаление не только NO_x, но и CO, несгоревших углеводородов и остаточного аммиака. Перспективность подобных систем для комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов химических предприятий была впервые продемонстрирована в [118]. За счет пространственного разделения каталитических функций (зон) удается обеспечить независимое протекание нескольких реакций, отличающихся по своей химической природе (зона восстановления и зона окисления).

Полифункциональность действия двухзонной системы, состоящей из цеолита FeBeta (фронтальная зона) и нанокомпозитного катализатора [Mn–Ce/CeO_2–ZrO_2 + FeBeta] (задняя зона), была исследована в реакциях NH_3-СКВ, полного окисления несгоревших углеводородов, монооксида углерода и остаточного аммиака. Показано, что FeBeta ‖ [Mn–Ce/CeO_2–ZrO_2 + FeBeta] позволяет одновременно удалять свыше 90% NO_x, NH_3 и CO при 250–500°C, а также n-C_4H_{10} при 350–500°C в присутствии паров воды и при высокой объемной скорости (180000 $ч^{-1}$). Установлено, что FeBeta отвечает за протекание реакции NH_3-СКВ при 300–500°C. Роль [Mn–Ce/CeO_2–ZrO_2 + + FeBeta] заключается в удалении NO_x и NH_3 при температурах ниже 300°C, а также в окислении углеводорода и монооксида углерода. Двухзонные системы могут быть легко нанесены на монолит путем пропитки одной из его половин катализатором восстановления, а другой – катализатором окисления [134].

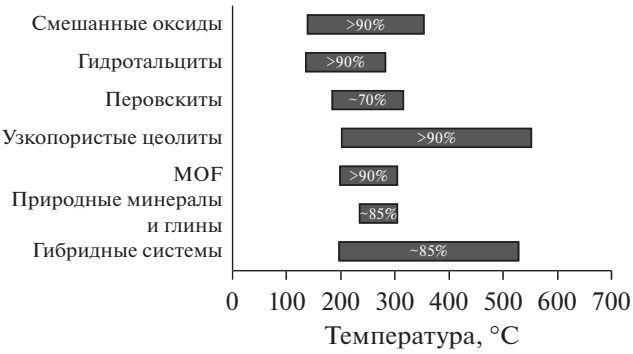

Рис. 11. Максимальная конверсия NO_x и рабочие интервалы температур для различных групп катализаторов.

Анализ литературы показывает, что на сегодняшний день гибридные системы являются наиболее перспективными катализаторами реакции NH_3-СКВ. Они эффективно удаляют NO_x в широком интервале температур, обладают высокой устойчивостью к парам воды, серосодержащим соединениям и углеводородам. Преимущество подобных систем перед остальными рассмотренными выше катализаторами заключается в возможности их использования для нейтрализации не только оксидов азота, но и CO, летучих органических соединений, остаточного аммиака. В перспективе необходимо более детально исследовать их каталитические свойства в условиях, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации систем каталитической очистки отходящих газов предприятий и выхлопных газов автотранспорта, а также оценить их термическую и гидротермальную стабильность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка высокоэффективных экологически безопасных катализаторов для реакции селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком остается актуальной задачей. За последние 5 лет предложено множество каталитических систем, из которых наиболее перспективными свойствами обладают многокомпонентные смешанные оксиды, гидротальциты, перовскиты, узкопористые цеолиты, MOF, природные минералы и глины, а также гибридные катализаторы (рис. 11). Смешанные оксиды и гидротальциты являются бесспорными лидерами с точки зрения низкотемпературных характеристик. Их рабочий интервал температур, как правило, лежит в области 140–350°C.

Интерес исследователей к перовскитам, природным минералам и глинам обусловлен не только их высокими каталитическими характеристиками при температурах ниже 300°C и термической стабильностью, но также дешевизной и доступностью, что особенно важно при разработке катализаторов для нейтрализации отходящих газов промышленных предприятий. Активно исследуются всевозможные металлоорганические каркасные

структуры. Благодаря большой удельной площади поверхности, а также равномерному распределению активных центров и их доступности для реакции на основе MOF удается создавать системы, превосходящие по своим характеристикам традиционные V-содержащие катализаторы.

Следует, однако, отметить, что существенным недостатком многих из перечисленных систем является относительно узкий интервал рабочих температур (см. рис. 11), а также недостаточная устойчивость каталитических характеристик в присутствии паров воды и серосодержащих соединений.

Наибольший потенциал практического применения имеют модифицированные различными металлами узкопористые Cu-содержащие цеолиты и гибридные каталитические системы, состоящие из двух и более компонентов. Они способны работать в широком диапазоне температур (200–550°C), сохраняя высокую активность даже в присутствии паров воды и соединений серы. Преимуществом гибридных систем является потенциальная возможность их использования для одновременного проведения сразу нескольких каталитических процессов: восстановления NO_x и окисления CO, углеводородов, остаточного NH_3.

В перспективе предстоит изучить стабильность рассмотренных катализаторов в условиях реакции NH_3-СКВ, расширить рабочий интервал в область температур ниже 200°C, обеспечить высокую устойчивость к отравлению серой, углеводородами, парами воды, а также оценить возможность их регенерации. Кроме того, в контексте введения все более строгих нормативов на выбросы выхлопных газов необходимо исследовать эффективность их применения для удаления других ныне нерегулируемых, однако оказывающих негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека, экотоксикантов: N_2O, NH_3, муравьиной и изоциановой кислот и др.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят программу развития Научных Школ ИОХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boningari T., Smirniotis P.G.* // Curr. Opin. Chem. Eng. 2016. V. 13. P. 133
2. *Nguyen H.P., Matsuoka M., Kim T.H., Lee S.W.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2018. V. 367. P. 429.
3. *Villamaina R., Nova I., Tronconi E., Maunula T., Keenan M.* // Emission Contr. Sci. Technol. 2019. V. 5. № 4. P. 290.
4. *Li J., Chang H., Ma L., Hao J., Yang R.T.* // Catal. Today. 2011. V. 175. № 1. P. 147.
5. *Nova I., Tronconi E.* Urea-SCR technology for De-NO_x after treatment of diesel exhausts. New York: Springer. 2014. P. 716.
6. *Liu Z., Yu F., Ma C., Dan J., Luo J., Dai B.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 9. 771.
7. *Damma D., Ettireddy P.R., Reddy B.M., Smirniotis P.G.* // Catalysts. V. 9. № 4. 349.
8. *Wang H., Huang B., Yu C., Lu M., Huang H., Zhou Y.* // Appl. Catal. A: Gen. 2019. V. 588. 117207.
9. *Zhang M., Huang B., Jiang H., Chen Y.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2017. V. 11. № 4. P. 594.
10. *Li X., Shi H., Wang T., Zhang Y., Lu X., Zuo S., Li Z., Yao C.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. V. 89. P. 119.
11. *Liu C., Shi J.-W., Gao C., Niu C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 522. P. 54.
12. *Li C., Tang X., Yi H., Wang L., Cui X., Chu C., Li J., Zhang R., Yu Q.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 428. P. 924.
13. *Kim S.H., Park B.C., Jeon Y.S., Kim Y.K.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 38. P. 32112.
14. *Meng D., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Wang L., Lu G.* // ASC Catal. 2015. V. 5. № 10. P. 5973.
15. *Sun P., Guo R.-T., Liu S.-M., Wang S.-X., Pan W.-G., Li M.-Y.* // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 531. P. 129.
16. *Guo R.-T., Sun P., Pan W.-G., Li M.-Y., Liu S.-M., Sun X., Liu S.-W., Liu J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 44. P. 12566.
17. *Fan Z., Shi J.-W., Gao C., Gao G., Wang B., Wang Y., He C., Niu C.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 348. P. 820.
18. *Leng X., Zhang Z., Li Y., Zhang T., Ma S., Yuan F., Niu X., Zhu Y.* // Fuel. Process. Technol. 2018. V. 181. P. 33.
19. *France L.J., Yang Q., Li W., Chen Z., Guang J., Guo D., Wang L., Li X.* // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 206. P. 203.
20. *Fang N., Guo J., Shu S., Luo H., Li J., Chu Y.* // J. Taiwan Inst. Chem. E. 2018. V. 93. P. 277.
21. *Gao C., Shi J.-W., Fan Z., Wang B., Wang Y., He C., Wang X., Li J., Niu C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 564. P. 102.
22. *Gao C., Shi J.-W., Fan Z., Yu Y., Chen J., Li Z., Niu C.* // Fuel. Proc. Technol. 2017. V. 167. P. 322.
23. *Gao C., Xiao B., Shi J.-W., He C., Wang B., Ma D., Cheng Y., Niu C.* // J. Catal. 2019. V. 380. P. 55.
24. *Ali S., Li Y., Zhang T., Hasnain Bakhtiar S.U., Leng X., Li Z., Yuan F., Niu X., Zhu Y.* // Mol. Catal. 2018. V. 461. P. 97.
25. *Yan L., Liu Y., Zha K., Li H., Shi L., Zhang D.* // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. № 2. P. 502.
26. *Shi R., Zhang Y., Yuan B., Zheng Z., Ni L., Feng R., Lin X., Dai L.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 2. P. 205.
27. *Xu T., Wang C., Wu X., Zhao B., Chen Z., Weng D.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 99. P. 97004.
28. *Liu J., Guo R.-T., Guan Z.-Z., Sun X., Pan W.-G., Liu X.-Y., Wang Z.-Y., Shi X., Qin H., Qiu Z.-Z., Liu S.-W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 2. P. 835.
29. *Chen L., Yuan F., Li Z., Niu X., Zhu Y.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 354. P. 393.
30. *Tong Y., Li Y., Li Z., Wang P., Zhang Z., Zhao X., Yuan F., Zhu Y.* // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 590. 117333.
31. *Ma S., Zhao X., Li Y., Zhang T., Yuan F., Niu X., Zhu Y.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 248. P. 226.
32. *Ma S., Tan H., Li Y., Wang P., Zhao C., Niu X., Zhu Y.* // Chemosphere. 2020. V. 243. 125309.
33. *Wijitwongwan R., Intasa-ard S., Ogawa M.* // ChemEng. 2019. V. 3. № 3. P. 68.
34. *Бельская О.Б., Степанова Л.Н., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Зайковский В.И., Саланов А.Н., Лихолобов В.А.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. 554.
35. *Dębek R., Motak M., Grzybek T., Galvez M.E., Da Costa P.* // Catalysts. 2017. V. 7. № 1. P. 32.

36. *Jabłońska M., Chmielarz L., Węgrzyn A., Góra-Marek K., Piwowarska Z., Witkowski S., Bidzińska E., Kuśtrowski P., Wach A., Majda* // Appl. Clay Sci. 2015. V. 114. P. 273.
37. *Frusteri L., Cannilla C., Todaro S., Frusteri F., Bonura G.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 12. P. 1058.
38. *Basąg S., Kocoł K., Piwowarska Z., Rutkowska M., Baran R., Chmielarz L.* // React. Kinet. Mech. Catal. 2017. V. 121. P. 225.
39. *Jabłońska M., Palkovits R.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 1. P. 49.
40. *Klyushina A., Pacultová K., Karásková K., Jirátová K., Ritz M., Fridrichová D., Volodarskaja A., Obalová L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 425. P. 237.
41. *Yan Q., Chen S., Zhang C., Wang Q., Louis B.* // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 238 P. 236.
42. *Yan Q., Chen S., Qiu L., Gao Y., O'Hare D., Wang Q.* // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 9. P. 2992.
43. *Yan Q., Chen S., Zhang C, O'Hare D., Wang Q.* // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 526. P. 63.
44. *Wang R., Wu X., Zou C., Li X., Du Y.* // Catalysts. 2018. V. 8. № 9. P. 384.
45. *Wu X., Feng Y., Liu X., Liu L., Du Y., Li Z.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 495. P. 143513.
46. *Wu X., Feng Y., Du Y., Liu X., Zou C., Li Z.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 467–468. P. 802.
47. *Wang R., Hao Z., Li Y., Liu G., Zhang H., Wang H., Xia Y., Zhan X.* // Appl. Catal. B; Env. 2019. V. 258. P. 117983.
48. *Yan Q., Gao Y., Li Y., Vasiliades M.A., Chen S., Zhang C., Gui R., Wang Q., Zhu T., Efstathiou A.M.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 255. P. 117749.
49. *Onrubia-Calvo J.A., Pereda-Ayo B., De-La-Torre U., González-Velasco J.R.* / In book: Perovskite Materials, Devices and Integration. Ed. Tian H. London: IntechOpen, 2019.
50. *Русских О.В., Иванов Д.В., Исупова Л.А., Чезганов Д.С., Остроушко А.А.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. P. 719.
51. *Jabłońska M., Palkovits R.* // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 9. P. 2057.
52. *Исупова Л.А., Куликовская Н.А., Сапутина Н.Ф., Герасимов Е.Ю., Цыбуля С.В.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. P. 770.
53. *Xu H., Qu Z., Zong C., Quan F., Mei J., Yan N.* // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 186. P. 30.
54. *Yang J., Zhang M., Li H., Qu W., Zhao Y., Zhang J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 29. P. 9374.
55. *Zhang R., Yang W., Luo N., Li P., Lei Z., Chen B.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 146. P. 94.
56. *Яшник С.А., Исмагилов З.Р.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. P. 777.
57. *Dusselier M., Davis M.E.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 11. P. 5265.
58. *Wang J., Zhao H., Haller G., Li Y.* // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 202. P. 346.
59. *Xin Y., Li Q., Zhang Z.* // ChemCatChem. 2017. V. 10. № 1. P. 29.
60. *Blakeman P.G., Burkholder E.M., Chen H.-Y., Collier J.E., Fedeyko J.M., Jobson H., Rajaram R.R.* // Catal. Today. 2014. V. 231. P. 56.
61. *Mohan S., Dinesha P., Kumar S.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 384. P. 123253.
62. *Paolucci C., Di Iorio J.R., Ribeiro F.H., Gounder R., Schneider W.F.* // Adv. Catal. 2016. V. 59. P. 1.
63. *Database of Zeolite Structures*, http://www.iza-structure.org/databases/.
64. *Song J., Wang Y., Walter E.D., Washton N.M., Mei D., Kovarik L., Engelhard M.H., Prodinger S., Wang Y., Peden C.H.F., Gao F.* // ACS Catal. 2017. V. 7. № 12. P. 8214.
65. *Gao F., Wang Y., Kollár M., Washton N.M., Szanyi J., Peden C.H.F.* // Catal. Today. 2015. V. 258. Part 2. P. 347.
66. *Wang A., Wang Y., Walter E.D., Washton N.M., Guo Y., Lu G., Peden C.H.F., Gao F.* // Catal. Today. 2019. V. 320. P. 91.
67. *Zhang T., Li J., Liu J., Wang D., Zhao Z., Cheng K., Li J.* // AIChE. 2015. V. 61. № 11. P. 3825.
68. *Wang Y., Xie L., Liu F., Ruan W.* // J. Environ. Sci. 2019. V. 81. P. 195.
69. *Song C., Zhang L., Li Z., Lu Y., Li K.* // Catalysts. 2019. V. 9. № 5. P. 455.
70. *Wang J., Peng Z., Qiao H., Yu H., Hu Y., Chang L., Bao W.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 5. P. 1174.
71. *Wang Y., Shi X., Shan Y., Du J., Liu K., He H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 14. P. 6416.
72. *Usui T., Liu Z., Ibe S., Zhu J., Anand C., Igarashi H., Onaya N., Sasaki Y., Shiramata Y., Kusamoto T., Wakihara T.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 10. P. 9165.
73. *Li X., Feng J., Xu Z., Wang J., Wang Y., Zhao W.* // React. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 128. № 1. P. 163.
74. *Zhao Z., Yu R., Shi C., Gies H., Xiao F.-S., De Vos D., Yokoi T., Bao X., Kolb U., McGuire R., Parvulescu A.-N., Maurer S., Müller U., Zhang W.* // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. № 1. P. 241.
75. *Исаева В.И., Кустов Л.М.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 3. С. 179.
76. *Wang P., Zhao H., Sun H., Yu H., Chen S., Quan X.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 90. P. 48912.
77. *Tafipolsky M., Amirjalayer S., Schmid R.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 129. № 3. P. 304.
78. *Li H., Wang K., Sun Y., Lollar C.T., Li J., Zhou H.-C.* // Mater. Today. 2018. V. 21. № 2. P. 108.
79. *Wu M.-X., Yang Y.-W.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. № 23. P. 1606134.
80. *Liu Y., Zhao Y., Chen X.* // Theranostics. 2019. V. 9. № 11. P. 3122.
81. *Kreno L.E., Leong K., Farha O.K., Allendorf M., Van Duyne R.P., Hupp J.T.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1105.
82. *Mingabudinova L.R., Vinogradov V.V., Milichko V.A., Hey-Hawkins E., Vinogradov A.V.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5408.
83. *Cui Y., Yue Y., Qian G., Chen B.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 2. P. 1126.
84. *Liu Y., Xie X.-Y., Cheng C., Shao Z.-S., Wang H.-S.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 35. P. 10743.
85. Патент CN101920213A.
86. Патент CN103418239A.
87. *Zhang M., Wang W., Chen Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 4. P. 2211.
88. *Jiang H., Wang Q., Wang H., Chen Y., Zhang M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 40. P. 26817.
89. *Shi Y., Li C., Liu X., Zhang H., Zhao Q., Li X.* // Integr. Ferroelectr. 2017. V. 181. № 1. P. 14.
90. Патент CN103752169A.
91. *Li C., Shi Y., Zhang H., Zhao Q., Xue F., Li X.* // Integr. Ferroelectr. 2016. V. 172. № 1. P. 169.
92. *Sun X., Shi Y., Zhang W., Li C., Zhao Q., Gao J., Li X.* // Catal. Commun. 2018. V. 114. P. 104.
93. *Jiang H., Zhou J., Wang C., Li Y., Chen Y., Zhang M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. № 13. P. 3542.

94. *Zhang W., Shi Y., Li C., Zhao Q., Li X.* // Catal. Lett. 2016. V. 146. № 10. P. 1956.
95. *Jiang H., Niu Y., Wang Q., Chen Y., Zhang M.* // Catal. Commun. 2018. V. 113. P. 46.
96. *Wang P., Sun H., Quan X., Chen S.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 301. P. 512.
97. *Zhang X., Shen B., Zhang X., Wang F., Chi G., Si M.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 10. P. 5928.
98. *Zhang M., Huang B., Jiang H., Chen Y.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2017. V. 11. № 4. P. 594.
99. *Sun H., Liu Z., Wang Y., Quan X., Zhao G.* // J. Hazard. Mater. 2019. V. 380. P. 120800.
100. *Yao Z., Qu D., Guo Y., Yang Y., Huang H.* // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 2019. P. 2935942.
101. *Yu Y., Chen C., He C., Miao J., Chen J.* // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 3. P. 979.
102. *Jiang H., Wang C., Wang H., Zhang M.* // Mater. Lett. 2016. V. 168. P. 17.
103. *Peng B., Feng C., Liu S., Zhang R.* // Catal. Today. 2018. V. 314. P. 122.
104. *Gong Z., Niu S.-L., Zhang Y.-J., Lu C.-M.* // Mater. Res. Bull. 2020. V. 123. P. 110693.
105. *Schiavonia M., Campisia S., Carnitia P., Gervasinia A., Delplanche T.* // Appl. Catal. A : Gen. 2018. V. 563. P. 43.
106. *Campisi S., Galloni M.G., Bossola F., Gervasini A.* // Catal. Commun. 2019. V. 123. P. 79.
107. *Chen C., Cao Y., Liu S., Chen J., Jia W.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 480. P. 537.
108. *Xie A., Zhou X., Huang X., Ji L., Zhou W., Luo S., Yao C.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 230.
109. *Xie A., Tao Y., Jin X., Gu P., Huang X., Zhou X., Luo S., Yao C., Li X.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 6. P. 2490.
110. *Zuo H., Xu D., Liu W., Dan H., Liu X., Lin S., Hou P.* // Appl. Clay Sci. 2018. V. 152. P. 276.
111. *Huang X., Xie A., Zhou X., Xia J., Luo S., Yao C., Li X.* // J. Mater. Res. 2018. V. 33. № 21. P. 3559.
112. *Chen D., Cen C., Feng J., Yao C., Li W., Tiana S., Xiong Y.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2016. V. 91. № 11. P. 2842.
113. *Chen D., Feng J., Sun J., Cen C., Tian S., Yang J., Xiong Y.* // J. Chem. Techol. Biotechnol. 2020. V. 95. № 5. P. 1441.
114. *Hamoud H.I., Valtchev V., Daturi M.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 250. P. 419.
115. *Stakheev A.Yu., Baeva G.N., Bragina G.O., Teleguina N.S., Kustov A.L., Grill M., Thøgersen J.R.* // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 427.
116. *Mytareva A.I., Stakheev A.Yu., Baeva G.N., Bokarev D.A., Kustov A.L., Thøgersen J.R.* // Top. Catal. 2016. V. 59. № 10–12. P. 919.
117. *Мытарева А.И., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Криворученко Д.С., Белянкин А.Ю., Стахеев А.Ю.* // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 228.
118. *Mytareva A.I., Bokarev D.A., Baeva G.N., Belyankin A.Yu., Stakheev A.Yu.* // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 192.
119. *Salazar M., Hoffmann S., Tkachenko O.P., Becker R., Grünert W.* // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 182. P. 213.
120. *Salazar M., Hoffmann S., Singer V., Becker R., Grünert W.* // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 199. P. 433.
121. *Salazar M., Hoffmann S., Tillmann L., Singer V., Becker R., Grünert W.* // Appl. Catal. B: Env. 2017. V. 218. P. 793.
122. *Yu R., Zhao Z., Shi C., Zhang W.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 4. P. 2216.
123. *Zhao Q., Chen B., Bai Z., Yu L., Crocker M., Shi C.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 242. P. 161.
124. *Криворученко Д.С., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Стахеев А.Ю.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. Р. 729.
125. *Liu Q., Fu Z., Ma L., Niu H., Liu C., Li J., Zhang Z.* // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 547. P. 146.
126. *Yu R., Zhao Q., Chen B., Bai Z., Yu L., Crocker M., Shi C.* // Appl. Catal. B: Env. 2020. V. 269. P. 118825
127. *Xie A., Zhou X., Huang X., Ji L., Zhou W., Luo S., Yao C.* // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 230.
128. *Tang Y., Tao Y., Wu J., Xu L., Huang X., Zhou X., Xie A., Luo S., Yao C., Li X.* // J. Mater. Res. 2019. V. 34. № 7. P. 1188.
129. *Xie A., Tang Y., Huang X., Jin X., Gu P., Luo S., Yao C., Li X.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 897.
130. *Xu B., Liu Y., Shen Y., Zhu S.* // RSC Adv. 2018. V. 8. № 5. P. 2586.
131. *Zhang R., Yang W., Luo N., Li P., Lei Z., Chen B.* // Appl. Catal. B: Env. 2019. V. 146. P. 94.
132. *Shi H., Li X., Xia J., Lu X., Zuo S., Luo S., Yao C.* // J. Inorg. Organomet. Polym. 2017. V. 27. № 1S. P. 166.
133. *Li X., Yin Yu., Yao C., Zuo S., Lu X., Luo S., Ni C.* // Particuology. 2016. V. 26. P. 66.
134. *Mytareva A.I., Bokarev D.A., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Belyankin A.Yu., Stakheev A.Yu.* // Top. Catal. 2019. V. 62. P. 86.

Seven Modern Trends in $DeNO_x$ Catalyst Development

A. I. Mytareva[1, *], D. A. Bokarev[1], and A. Yu. Stakheev[1]

[1]*Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: aim@ioc.ac.ru*

Every year millions of tons of nitrogen oxides (NO_x = NO, NO_2) posing a serious threat to human health are emitted into the atmosphere as a result of anthropogenic activities. The most effective solution to the problem of NO_x emission is a catalytic neutralization of vehicle exhaust gases and industrial waste gases. There are a number of catalytic technologies for nitrogen oxides abatement; however, their application is limited due to the low efficiency at temperatures of 100–300°C. The review is devoted to the modern trends in the development of highly active catalysts for the removal of NO_x from vehicle exhaust gases and waste gases of chemical plants at the temperatures below 300°C. The main attention is paid to the new catalytic systems based on mixed oxides, hydrotalcites, perovskites, small-pore zeolites, metal–organic frameworks (MOF), natural minerals and clays, as well as hybrid catalysts.

Keywords: nitrogen oxides, selective catalytic reduction of NO_x, oxide catalysts, hydrotalcites, perovskites, small-pore zeolites, MOF, natural clays, composite catalysts, hybrid catalysts