

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20180613

Изучение кинетики окисления сажи на поверхности катализатора PtPd/MnO_x-Al₂O₃

С. А. ЯШНИК¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: yashnik@catalysis.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово (Россия)

Аннотация

Выбросы сажи совместно с отработанными газами автомобилей с дизельными двигателями наносят огромный вред окружающей среде. Для эффективного удаления сажи используют сажевые фильтры с каталитическим покрытием. На примере катализатора PtPd/MnO_x-Al₂O₃ рассмотрены кинетические параметры (энергия активации и предэкспоненциальный фактор) процесса окисления сажи кислородом и NO_x в термопрограммируемом и изотермическом режимах. Показано, что воспроизводимые кинетические данные получаются в изотермическом режиме при условии проведения процесса в кинетически контролируемой области. Эта информация важна для сопоставления окислительных свойств катализаторов с целью совершенствования составов каталитических покрытий для сажевых фильтров.

Ключевые слова: сажа, отработанные газы дизельного двигателя, окислительный катализатор для дизеля, марганецалюмооксидный катализатор

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на высокую экономичность и низкие эмиссии диоксида углерода, дизельные двигатели наносят большой урон окружающей среде, загрязняя ее недогоревшими остатками горючих смесей и токсичными оксидами азота. При неполном сгорании углеводородных топлив дизельные двигатели выбрасывают в атмосферу с продуктами сгорания частицы сажи, содержание которых варьируется от 0.05 до 0.25 г/м³ в зависимости от типа двигателя и состава топлива [1, 2]. Уже сейчас на долю дизельных двигателей приходится до 20 % всех частиц сажи, обнаруживаемых в воздухе промышленных городов Европы [3] и до 60 % в городах России [2]. Учитывая, что количество автомобилей с дизельными двигателями с каждым годом рас-

тет, в странах Европы, США и Японии законодательно закреплены и постоянно ужесточаются требования по токсичности выхлопных газов. К примеру, стандарт ЕВРО-5, действующий в странах Евросоюза с 2009 г. [4] и в России с 2016 г. [5], требует двукратного снижения содержания сажи и NO_x в выхлопных газах дизельного двигателя по сравнению с нормами ЕВРО-4.

Сажа, выбрасываемая с дизельными выхлопными газами, представляет собой высокодисперсные твердые частицы размером 0.1–1 мкм [6, 7], в состав которых входят адсорбированные на их поверхности тяжелые углеводороды (парафины и ароматические соединения разного состава), вода и неорганические соединения (сульфат-ионы, и др.), зольные соединения и продукты износа двигателя (оксиды Fe, Al, Cu, и др.) [7, 8]. Частицы

сажи окисляются до диоксида углерода кислородом воздуха при температурах около 600 °С [1, 7], однако при высоких температурах дополнительно могут образоваться оксиды азота. Температура выхлопных газов дизеля значительно ниже и обычно не превышает 400 °С [6], к тому же наличие воды и других неорганических соединений существенно осложняют окисление сажи. По этой причине первые устройства очистки отработанных газов дизельных двигателей от сажи были основаны на процессах коагуляции, осаждения и фильтрации [3, 9]. Первые два процесса оказались медленными и малоэффективными, а фильтрация обеспечивала 90 % эффективность удаления сажи [10, 11]. Этот метод успешно реализован в нескольких вариантах практического применения: сажевый фильтр закрытого типа, сажевый фильтр с каталитическим покрытием и сажевый фильтр с автоматической регенерацией (так называемые Diesel Particulate Filter (DPF) и Filtre a Particules (FAP), соответственно) [10]. В большинстве случаев сажевый фильтр представляет собой блок сотовой структуры с поочередно закрытыми каналами [6, 7, 11, 12]. Стенки сажевых фильтров производят из керамических пористых материалов (корунд, карбид кремния, и др. [11, 12]), через которые фильтруются выхлопные газы, а сажа оседает на их поверхности и в пористом пространстве стенок.

Оседая в сажевом фильтре, сажа создает газодинамическое сопротивление, снижая эффективность дизеля, поэтому необходима периодическая регенерация фильтров. Активная регенерация осуществляется при температурах около 500 °С и содержании кислорода не менее 10 об. %, однако в таких жестких условиях полное окисление сажи не достигается, а вот активная поверхность катализатора может снижаться. Для пассивной регенерации сажевых фильтров используют диоксид азота (NO_2), который в силу большей окислительной способности (по сравнению с кислородом) инициирует окисление сажи уже при температурах 250–300 °С [13, 14]. С другой стороны, температуру окисления сажи можно понизить путем использования катализатора, наносимого непосредственно на стенки сажевого фильтра в виде покрытия [7], или впрыскиваемого в поток газа для автоматической регенерации фильтра [10].

Составы каталитических покрытий для сажевых фильтров, обладающие высокой эффективностью в окислении сажи кислородом и диоксидом азота, разрабатываются и интенсивно изучаются в научных лабораториях и автомобильных компаниях. Среди них практическое применение к настоящему моменту получили только каталитические покрытия на основе металлов платиновой группы, например Pt/CeO₂ и Pt/TiO₂ [11, 12, 15–17], в том числе допированные Zr, La и Pr [11, 15]. Ряд исследуемых систем не ограничивается Pt-металлами и включает оксиды переходных [8, 11, 18–24] и редкоземельных металлов [25, 26]. Учитывая, что температура выхлопных газов дизеля не превышает 400 °С, катализаторы, способные окислять NO до NO₂ или содержащие мобильный (активный) кислород, имеют явные преимущества для окисления сажи. Первое характерно для катализаторов, содержащих Pt [11, 17, 27, 28] и MnO₂ [18, 21, 28, 29], второе – CeO₂ [30–35] и MnO₂/Mn₃O₄ [28, 36, 37].

Разработка каталитических систем, обеспечивающих эффективное и селективное окисление сажи, требует получения достоверных и воспроизводимых данных о ее каталитических свойствах, измеряемых в кинетической области, в противном случае результаты будут искажены диффузионными процессами тепло- и массопереноса. Это определяет актуальность выбора методик измерения каталитической активности. Исследователи используют температурно-программируемое окисление (ТПО) [30, 34, 38–41] либо изотермическое окисление [34, 39, 42, 43] в стационарном слое, содержащем смесь катализатора и сажи. Однако каждая группа исследователей выбирает свои экспериментальные значения для концентрации кислорода, массового соотношения катализатора и сажи, типа и состава сажи, скорости нагрева, скорости потока газа и др., что затрудняет сопоставление каталитических характеристик различных катализаторов. Важным параметром при проведении каталитического эксперимента по окислению сажи является контакт сажи с поверхностью катализатора, в случае его отсутствия (в том числе и частичного) одновременно протекают процессы каталитического и некаталитического окисления сажи. Поскольку некаталитическое окисление сажи – процесс

более медленный и протекает при больших температурах по сравнению с каталитическим процессом, то в ТПО-экспериментах могут наблюдаться уширение профилей выделения CO_2 , а также сдвиг или плечо в высокотемпературной области [36, 38, 39]. При слабом контакте между сажей и катализатором экспериментальные данные не воспроизводятся. С другой стороны, слабый контакт сажи с катализатором реализуется при работе сажевого фильтра с каталитическим покрытием [38], а следовательно, процессы массопереноса могут оказаться очень важными, снижающими общую скорость окисления сажи [34]. Напомним также, что реакция окисления сажи экзотермическая, поэтому использование разных массовых соотношений катализатор/сажа в экспериментах (в интервале от 2–5 [19, 34, 39] до 60–100 [39, 44, 45]) будет приводить к разному разогреву каталитического слоя и искажению каталитического профиля окисления сажи из-за возникающих локальных разогревов. В реальных условиях при правильной работе каталитического фильтра содержание сажи должно быть небольшим [19, 45], а следовательно, катализатору окисления сажи придется работать при температуре отработанных газов. Считается, что в зоне сажевого фильтра эта температура постоянная [45], однако в “холостом” (“городском”) и “скоростном” (“загородном”) режимах температуры существенно различаются – 130–160 и 280–350 °С соответственно [46]. Концентрация кислорода в отработанных газах дизельного двигателя варьирует в пределах 5–15 об. % [3, 4], увеличение парциального давления кислорода в системе способствует росту скорости окисления сажи и сдвигу ТРО-профиля в низкотемпературную сторону [39]. Отработанные газы дизельного двигателя содержат пары воды (0.5–9 об. %) и CO_2 (1–12 об. %) [1, 8], которые, адсорбируясь на поверхности катализатора, влияют на скорость окисления сажи [47]. Таким образом, окисление сажи в каталитическом сажевом фильтре – сложный химический процесс, скорость которого определяется рядом параметров.

Цель данной работы – сопоставление кинетических характеристик катализатора $\text{PtPd/MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ в окислении сажи с использованием двух режимов тестирования: ТПО

и изотермический режим. Варьированием скорости нагрева, массового соотношения катализатор/сажа и скорости потока определены экспериментальные условия для получения надежно воспроизводимых кинетических данных. Для определения кинетических характеристик (константа скорости, энергия активации реакций окисления сажи кислородом и оксидом азота) исключены области внешнедиффузионного торможения путем пропорционального изменения массы катализатора и объемной скорости газового потока. В экспериментах использована автомобильная сажа, которая накопилась в саже-масло-отделителе (центробежный циклон) системы очистки отработанных газов дизельного двигателя, оснащенной окислительными Pt-и/или Pd-нанесенными катализаторами [27, 28, 48, 49], в ходе натурных испытаний автобусов КАМАЗ [50]. Некаталитическое окисление частиц дизельной сажи протекало при температурах 500–550 °С в режиме ТПО [28], что на 50–100 °С ниже по сравнению с температурой сгорания образцов коммерческой сажи из-за повышенного содержания летучих органических соединений [7]. Выжигание сажи в ходе ТГА наблюдалось в интервале 415–600 °С, что указывало на полидисперсность частиц сажи и разную степень графитизации. Катализатор $\text{PtPd/MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ детально изучен нами ранее в качестве катализатора окисления монооксида углерода и углеводородов и показал высокую эффективность обезвреживания газовых смесей, моделирующих состав и температуру выхлопных газов дизельного двигателя [28]. Аналогично катализатору $\text{Pt/MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ [49], модифицированный Pd катализатор способен окислять NO в NO_2 [28], что благоприятствует окислению сажи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Свойства сажи

Согласно результатам РФА, КР, ПЭМВР, ИКС и адсорбции азота [8], сажа реальных дизельных двигателей представляла собой аморфный углерод с графитоподобными слоями, размером частиц 50–70 нм и удельной поверхностью 23 м²/г. На поверхности частиц

сажи обнаружены ароматические соединения, характеризующиеся в ИК-спектрах полосой 1620–1765 см⁻¹, сульфат-ионы (1265 см⁻¹) и фосфат-ионы (0.04 мас. % P), а также Pb (0.006 мас. %), Fe (1.4 мас. %), Si (0.11 мас. %), Al (2.1 мас. %). По данным термического анализа (ДТА), основная масса сажи из отработанных газов дизельного двигателя сгорала в атмосфере воздуха в интервале температур 415–600 °С с максимумами при 410, 505 и 615 °С. Широкий интервал температур выгорания дизельной сажи в ДТА указывает на полидисперсность частиц сажи, а также на разную степень их графитизации. Химический состав сажи, мас. % (по данным CHNS-анализа): N 2.38±0.05, C 56.4±0.5, H 1.81±0.05, S 1.75±0.03; H₂O 4.9 (до 120 °С, по данным ДТА); зольность 20 мас. %; состав микропримесей, мас. % (по данным рентгеноспектрального флуоресцентного метода, выполненного на анализаторе ARL-Advant'x с Rh-анодом рентгеновской трубки): Al 2.1, Fe 1.4, Ca 0.2, Ba 0.1, Si 0.11, P 0.04, Cu 0.01, Cr 0.01, Pb 0.006, Ni 0.006, Mn 0.005, Cl 0.004. Фазовый состав – аморфный углерод.

Приготовление катализатора

Процедура синтеза катализатора PtPd/MnO_x-Al₂O₃, включающая последовательную пропитку по влагоемкости алюмооксидного носителя, детально описана в работе [28]. Для синтеза использован алюмооксидный порошок марки Puralox (Condea Chemie GmbH), имеющий фазовый состав (γ + 40 % χ)-Al₂O₃, удельную поверхность (285 ± 5) м²/г (по БЭТ) и влагоемкость 0.85 см³/г. Сначала порошок пропитывали водным раствором марганца

азотнокислого (Mn(NO₃)₂ · 6H₂O, квалификации “х. ч.”, “Химреактив”), с последующей сушкой и обработкой при 900 °С в течение 4 ч для формирования высокодисперсной фазы Mn₃O₄ и твердого раствора γ-Al₂O₃, допированного катионами Mn³⁺ [28, 49]. По данным атомно-адсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, содержание марганца в расчете на MnO₂ составляло 7 мас. %. Затем порошок MnO_x/(γ + 40 % χ)-Al₂O₃ пропитывали водно-аммиачным раствором платины динитродиамина (Pt(NH₃)₂(NO₂)₂, квалификации “х. ч.”, “Аурат”) с концентрацией 0.01 М, сушили и прокачивали при 450 °С в течение 2 ч. Аналогичным образом модифицировали образец палладием, используя подкисленный азотной кислотой водный раствор палладия азотнокислого (Pd(NO₃)₂, 25 % раствор, квалификации “х. ч.”, “Аурат”). Окончательную термическую обработку образца PtPd/MnO_x-Al₂O₃ проводили на воздухе при температуре 600 °С в течение 4 ч. Содержание Pt и Pd по данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа составляло 0.25 и 0.5 мас. % соответственно. Химический и фазовый состав катализатора PtPd/MnO_x-Al₂O₃ идентичен составу каталитического покрытия, использованного нами для приготовления блочного катализатора с пониженным содержанием Pt–Pd в [28]. Свойства катализатора приведены в табл. 1

Каталитические тесты по окислению сажи

Пробоподготовка образца. Смесь катализатора и сажи с заданным массовым соотношением тщательно растирали в ступке для обес-

ТАБЛИЦА 1

Состав и свойства катализатора [28]

Химический состав, мас. %			Фазовый состав	Текстуальные характеристики ^а			Размер частиц (Pt и/или Pd) ^б , нм
Mn	Pt	Pd		S _{БЭТ} , м ² /г	V _г , см ³ /г	D, нм	
4.2	0.25	0.50	Mn-γ*-Al ₂ O ₃ , a = 7.935 Å	117	0.36	10.2	1.5±0.3
			Mn-δ*-Al ₂ O ₃				
			MnAl ₂ O ₄ [*] , a = 8.00–8.15 Å				
			β-Mn ₃ O ₄				
			α-Al ₂ O ₃ (следы)				

^аИз изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

^бПо данным ТЭМ.

*Твердый раствор катионов Mn³⁺ в указанной структуре

печения контакта между частицами сажи и катализатора, затем прессовали в таблетки и дробили на фракцию с размером зерна 0.25–0.5 мм.

Подготовленный образец катализатора с сажей смешивали в соотношении 1 : 1 с кварцем того же фракционного состава и загружали в трубчатый реактор из кварца. Внутренний диаметр реактора 4 мм. Зерна кварца добавляли к образцу для исключения локального разогрева катализатора в результате протекания экзотермической реакции.

Режим термопрограммируемого окисления. В ТПО-эксперименте использовали катализатор, смешанный с сажей в соотношении 9 : 1, суммарная масса образца 50 мг. Образец нагревали со скоростью 5 и 10 °С/мин от 50 до 900 °С. Температуру реактора регулировали с помощью “Минитерм-300” с силовым блоком (“МЗТА”), а регистрировали хромель-алюмелевой термопарой, расположенной в слое катализатора и подключенной к УКТ-38 (“ОВЕН”), с точностью ± 1 °С. На входе в реактор подавали газовую смесь, содержащую 10 об. % O_2 в гелии (тест 1) или 10 об. % O_2 с 450 м. д. NO в гелии (тест 2), со скоростью потока 150 $см^3/мин$. Качественный и количественный состав газовой смеси анализировали на выходе из реактора в непрерывном режиме с помощью газоанализатора ТЕСТ-1 (“БО-НЕР”), оснащенного электрохимическими (CO , NO , и NO_2) и оптическими (O_2 и CO_2) датчиками. Точность определения составляла 5 м. д. NO , NO_2 и CO ; 0.05 об. % CO_2 , 0.1 об. % O_2 .

Изотермический режим окисления. Эксперименты проводили в изотермических усло-

виях, поддерживая температуру в слое катализатора на заданном уровне (400, 425, 450 или 475 °С) и в режиме онлайн регистрируя качественный и количественный состав газовой смеси на выходе из реактора. Анализ газовой смеси проводили непрерывно с помощью ТЕСТ-1 до установления стационарных значений концентраций ее компонентов или прекращения реакции окисления сажи.

Первоначально проводили две серии экспериментов по протоколам тестов Koros–Nowak [51] и Madon–Boudart [52], нацеленных на исключение области внешнедиффузионных торможений реакции окисления сажи на поверхности гетерогенного катализатора $PtPd/MnO_x-Al_2O_3$.

В серии экспериментов по протоколу Koros–Nowak скорость газового потока изменяли пропорционально массе загруженного катализатора, сохраняя их объемное соотношение равным 90 000 $ч^{-1}$. Массовое соотношение катализатора к саже составляло 9 : 1. Перед проведением эксперимента загруженный в реактор образец “катализатор/сажа” нагревали в потоке гелия со скоростью 10 °С/мин до температуры 450 °С, выдерживали в течение 30 мин, затем гелий заменяли на смесь кислорода (10 об. % O_2) в гелии. В ходе эксперимента регистрировали температуру в слое катализатора, поддерживая ее на уровне 450 °С. Отклонение регистрируемой температуры от заданного значения не превышало 1 °С, что подтверждало отсутствие в реакторе эффектов теплопереноса. Остальные параметры эксперимента приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные условия экспериментов по окислению сажи в изотермическом режиме

Номер эксперимента	Масса катализатора, мг	Массовое соотношение катализатор/сажа, мг/мг	Масса кварца, мг	T , °С	Скорость потока, $см^3/мин$	Состав смеси	
						O_2 , об. %	NO , м. д.
1-1	90	9 : 1	100	450	300	10	–
1-2, 1-2'	45	9 : 1	50	450, 475	150	10	–
1-3, 1-3'	30	9 : 1	33	450, 475	100	10	–
1-4, 1-4'	18	9 : 1	20	450, 475	60	10	–
2-1	45	4.5 : 1	50	450	150	10	–
2-2	22.5	4.5 : 1	50	450	150	10	–
3-1, 3-2, 3-3, 3-4	45	9 : 1	50	400, 425, 450, 475	150	10	–
4-1, 4-2, 4-3	45	9 : 1	50	400, 425, 450	150	10	450

Во второй серии экспериментов (Madon–Boudart) изменяли массу катализатора и массовое соотношение катализатор/сажа. Все остальные параметры эксперимента и предварительной обработки смеси “катализатор/сажа” были аналогичны параметрам первой серии (см. табл. 2). Температура в слое катализатора 450 °С. Содержание кислорода в газовой смеси с гелием 10 об. % O₂.

Определив область протекания реакции в кинетически контролируемом режиме, проводили третью и четвертую серию экспериментов, в которой варьировали температуру в слое катализатора от 400 до 475 °С. Перед проведением эксперимента загруженный в реактор образец “катализатор/сажа” нагревали в потоке гелия со скоростью 10 °С/мин до нужной температуры, выдерживали в течение 30 мин. Затем гелий заменяли на исходную реакционную смесь, которая в третьей серии экспериментов содержала 10 об. % O₂ в гелии, а в четвертой – 10 об. % O₂ и 450 м. д. NO в гелии. Смесь газов подавали в реактор со скоростью 150 см³/мин. В ходе эксперимента регистрировали температуру в слое катализатора и концентрации компонентов газовой смеси на выходе из реактора, эксперимент завершали по достижению стационарного состава указанной газовой смеси. Остальные параметры процесса приведены в табл. 2. Объемное соотношение “скорость потока газа/объем катализатора” составляло 90 000 ч⁻¹. Массовое соотношение катализатор/сажа составляло 9 : 1. Кинетические данные аппроксимировали Аррениусовской зависимостью ($\ln W - 1/T$) и находили энергию активации окисления сажи при заданной степени выгорания сажи.

В каждом эксперименте после достижения стационарных значений концентрации CO/CO₂ в газовой смеси на выходе из реактора определяли степень выгорания сажи при заданной изотермической температуре. С этой целью образец “катализатор/сажа” нагревали от заданной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин и регистрировали концентрацию CO/CO₂ в газовой смеси. Общее количество выделившегося CO/CO₂ (моль) относили к массе сажи (моль), загруженной в реактор.

Математическая обработка результатов. Окисление сажи в присутствии гетерогенного катализатора – сложный многостадийный

химический процесс (окислительно-восстановительные реакции, образование промежуточных соединений, например, карбонатов, адсорбция и диффузия окислителя по поверхности и другие стадии [16, 19, 30, 40, 42, 44]). Однако его химизм можно представить простыми химическими реакциями: $C + O_2 = CO_2$ и $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$. Скорость их протекания предлагается описывать [16, 19, 40, 53–55] кинетическим выражением закона действующих масс:

$$W = -\frac{dC_{\text{soot}}}{dt} = -k[C_{\text{soot}}]^n P_{O_2}^m m_{\text{кат}} \quad (1)$$

где W – скорость окисления сажи, моль/с; k – константа скорости реакции, $1/(с \cdot г_{\text{кат}})$; C_{soot} – количество сажи в реакторе в текущий момент времени, моль; P_{O_2} – парциальное давление кислорода в реакторе; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г; n и m – порядки реакции по саже и кислороду соответственно.

Согласно литературным данным, порядки реакции по саже (n) и по кислороду (m) равны или близки к единице [54–56]. Учитывая, что кислород в экспериментах взят с большим избытком по сравнению к саже, можно считать изменение его концентрации в ходе реакции окисления сажи незначительным и измерять скорость окисления сажи по концентрации продуктов реакции CO₂ и CO в газовой смеси. Следует отметить, что дизельная сажа на образце PtPd/MnO_x-Al₂O₃ селективно окислялась до CO₂, образование CO не фиксировалось при всех выбранных условиях эксперимента. Поэтому обработку экспериментальных данных проводили с использованием уравнения

$$W = -k_{\text{эфф}}[C_{\text{soot}}] \quad (2)$$

где $k_{\text{эфф}} = kP_{O_2}^m m_{\text{кат}}$ – эффективная константа скорости, $1/с$.

На основании экспериментальных данных, зарегистрированных с помощью газоанализатора ТЕСТ-1, строили концентрационные зависимости C_{CO_2} (ммоль/с) от времени эксперимента по формуле

$$C_{CO_2} = \frac{v\gamma}{100\%V_m} \quad (3)$$

где v – скорость газового потока, см³/с; γ – концентрация CO₂, об. % (экспериментальное значение, регистрируемое газоанализатором); $V_m = 24.4$ – молярный объем газа при комнатной температуре, л/моль.

Концентрационные зависимости C_{CO_2} от времени t интегрировали с помощью встроенной функции интегрирования

$$C_{\text{CO}_2}^t = \int_0^t f(C_{\text{CO}_2}(t)) \quad (4)$$

в пакете Origin и рассчитывали количества неокисленной сажи C_{soot}^t (ммоль):

$$C_{\text{soot}}^t = C_{\text{soot}}^0 - C_{\text{CO}_2}^t \quad (5)$$

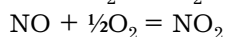
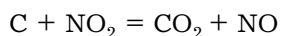
и степень выгорания сажи x (%):

$$x = \frac{(C_{\text{soot}}^0 - C_{\text{soot}}^t)100\%}{C_{\text{soot}}^0} \quad (6)$$

достигаемые в каждый момент времени эксперимента, где $C_{\text{CO}_2}^t$ – количество CO_2 , выделившееся за время t , ммоль; C_{soot}^0 – начальное количество сажи, загруженной в реактор, ммоль.

Путем дифференцирования концентрационных зависимостей C_{soot}^t от времени с использованием встроенной функции пакета Origin определяли скорости реакции окисления сажи в каждый момент времени.

В серии экспериментов по окислению сажи в присутствии NO и кислорода в реакционной среде предполагали, что сажа окисляется диоксидом азота [13, 43], образующимся в результате окисления NO кислородом газовой фазы:



Для расчета скорости реакции окисления сажи оксидами азота использовали приведенные выше уравнения реакции, предполагая, что: 1) парциальное давление кислорода в реакторе постоянно, так как оно намного выше давления NO ; 2) NO_2 не расходуется в процессе окисления сажи.

Энергию активации (E_a , кДж/моль) окисления сажи рассчитывали путем линеаризации скоростей реакции при заданной степени превращения сажи (5, 10, 15, 20, 30 % и т. д.), наблюдаемых при разных температурах экспериментов в изотермическом режиме (400, 425, 450 и 475 °C), в Аррениусовских координатах:

$$\ln W^T = \ln k_{\text{эфф}} + \ln f(C_{\text{soot}}^t) - E_a/RT \quad (7)$$

где W^T – скорость окисления сажи при заданной температуре и степени превращения сажи, моль/с; $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, 1/с; $f(C_{\text{soot}}^t)$ – концентрационный фактор,

зависящий от содержания сажи в реакторе в текущий момент времени, моль; R – универсальная газовая постоянная, 8.31 кДж/(моль · К); T – температура эксперимента, К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение условий протекания реакции в кинетически контролируемой области

Окисление сажи – пример гетерогенного катализа, протекающего на границе раздела трех фаз, где газообразный кислород или диоксид азота окисляют твердые высокодисперсные частицы сажи, имеющие контакт с поверхностью твердого катализатора PtPd/ MnO_x – Al_2O_3 . Следовательно, помимо химической реакции их окисление включает диффузионные стадии, обеспечивающие транспорт реагентов (O_2 и/или NO_2) в зону реакции и/или каталитически активным центрам и отвод продуктов реакции (CO , CO_2 , NO). Обе стадии – химическая и диффузионная – могут контролировать кинетику окисления сажи. Сажа контактирует только с внешней поверхностью катализатора, поэтому на кинетику ее окисления накладываются только процессы внешнедиффузионных массопереносов реагентов и продуктов реакции, а процессы внутренней диффузии реагентов и продуктов реакции (по порам катализатора) можно не рассматривать.

Для исключения внешнедиффузионных ограничений использованы критерии, предложенные Koros и Nowak [51] и модифицированные в дальнейшем Madon в соавторстве с Boudart [52]. Критерий Koros–Nowak выполняется, когда при постоянстве объемной газовой скорости потока (в наших экспериментах $90\,000\text{ ч}^{-1}$), поддерживаемой пропорциональным изменением массы катализатора и скорости потока, степень превращения сажи в системе “катализатор – сажа – окислитель” остается инвариантной. Выполнимость этого критерия в выбранных нами условиях хорошо иллюстрирует рис. 1, а. Для более наглядного сравнения активность катализатора, измеренная в первой серии экспериментов при 450 °C, представлена здесь в виде скорости окисления сажи, нормированной на массу ка-

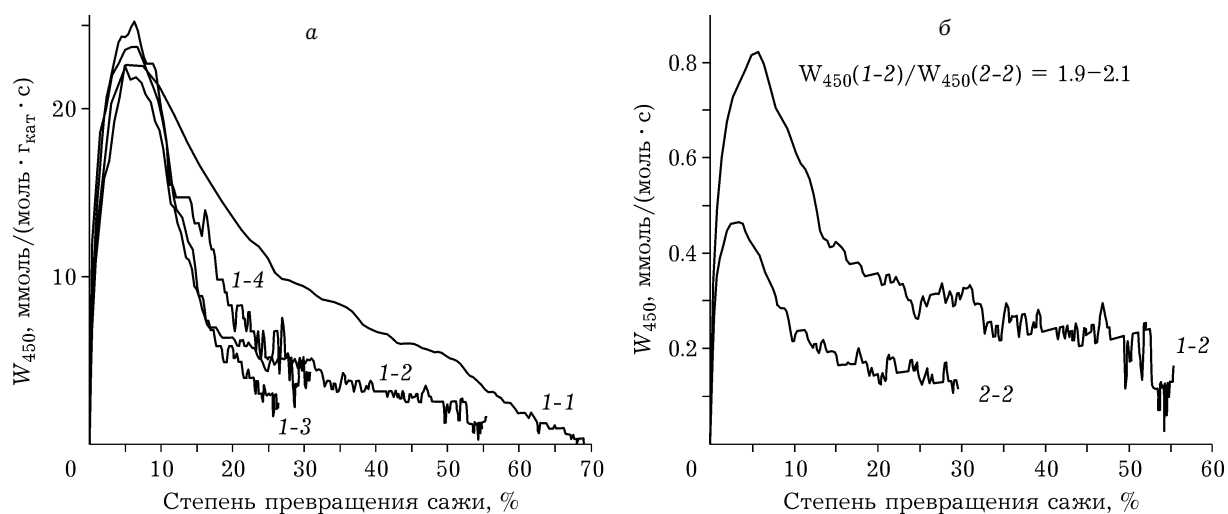


Рис. 1. Зависимость скорости выгорания сажи (а – нормированной на исходную массу сажи и катализатора, б – нормированной на исходную массу сажи) от степени превращения сажи (в CO_2/CO) на катализаторе PtPd/ $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ в изотермическом режиме при температуре 450 °С: а – выполнимость критерия Koros–Nowak при варьировании массы катализатора и скорости потока (90 мг – 300 см³/мин (1-1); 45 мг – 150 см³/мин (1-2); 30 мг – 100 см³/мин (1-3); 18 мг – 60 см³/мин (1-4)); б – выполнимость критерия Madon–Boudart при скорости газового потока 150 см³/мин и массе катализатора 45 (1-2) и 22.5 мг (2-2).

тализатора и количество исходной сажи (ммоль/(моль_{сажи} · $\gamma_{\text{кат}}$ · c)). Видно, что изотермические профили окисления сажи на катализаторе массой 18, 30 и 45 мг (кривые 1-2, 1-3, 1-4 соответственно) похожи и различаются в пределах ошибки эксперимента. Однако при дальнейшем пропорциональном увеличении масс катализатора и сажи до 90 и 10 мг соответственно (кривая 1-1), инвариантность системы нарушается, особенно при степенях превращения сажи более 15%. Значения нормированной скорости окисления сажи в экспериментах 1-1 и 1-2 различались в 2–2.2 раза при одинаковой степени превращения сажи, указывая на влияние эффектов массо- и теплопереноса на кинетику процесса. Аналогичные закономерности наблюдались для изотермических профилей окисления сажи при 475 °С.

Согласно критерию Madon–Boudart, в отсутствии диффузионных торможений скорость окисления сажи пропорциональна количеству катализатора в реакторе. Из данных рис. 1, б видно, что скорость окисления сажи, нормированная для удобства сопоставления на количество исходной сажи, увеличивается в 1.9–2.2 раза при двухкратном увеличении массы катализатора (кривые 2-1 и 2-2). Эта закономерность

выполняется в интервале степеней превращения сажи от 5 до 30% включительно.

Таким образом, по результатам предварительных экспериментов по окислению сажи на катализаторе PtPd/ $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно сделать вывод, что эффекты массопереноса и теплопереноса не оказывают значительного влияния на скорость окисления сажи при изотермических условиях, в частности при температурах 450–475 °С, и объемной скорости потока 90 000 ч⁻¹. Можно полагать, что диффузионные эффекты не будут оказывать значительного влияния на кинетику окисления сажи при меньших температурах (400 и 425 °С).

Определение кинетических параметров окисления сажи из экспериментов в изотермическом режиме

Результаты по каталитическому окислению сажи в изотермическом режиме при температурах 400, 425, 450 и 475 °С представлены на рис. 2 в виде зависимостей скорости реакции, нормированной на массу катализатора, от степени превращения сажи. Такое представление данных принято в литературе [34, 57] и выбрано для удобства сопоставления скоростей реакции, поскольку система “ката-

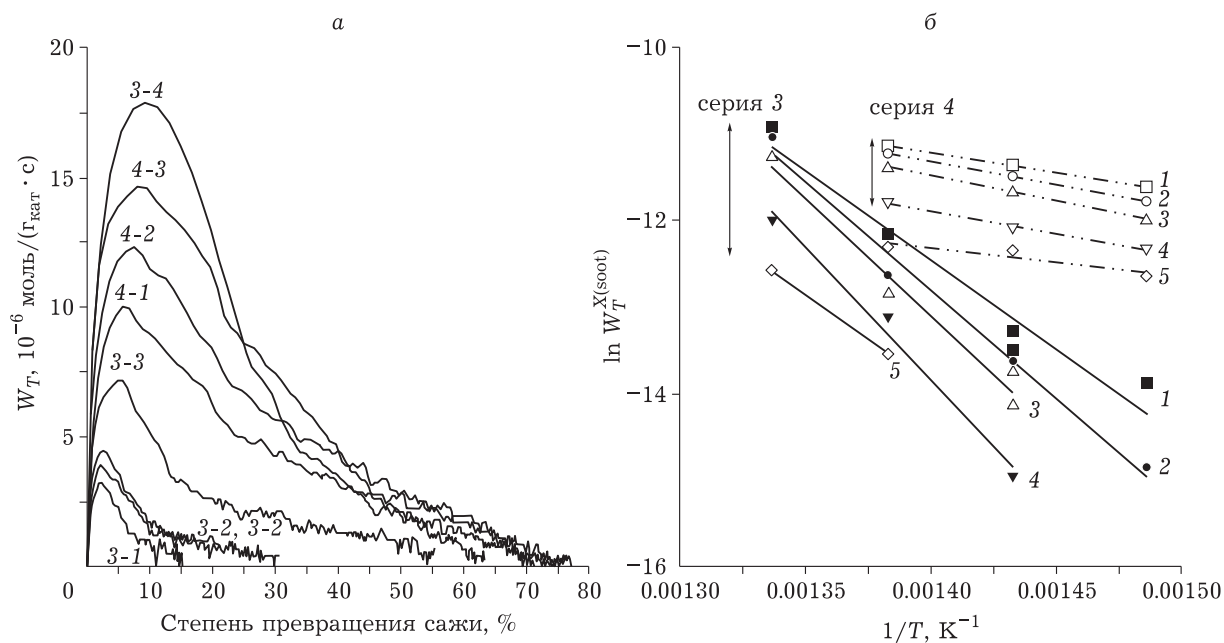


Рис. 2. а – Зависимость скорости выгорания сажи на катализаторе PtPd/MnO_x-Al₂O₃ от степени ее превращения (в CO₂/CO) в смесях, содержащих 10 % O₂ (3-1, 3-2, 3-3, 3-4) и 10 % O₂ с 450 м. д. NO (4-1, 4-2, 4-3), в изотермическом режиме при различных температурах, °С: 400 (3-1, 4-1), 425 (3-2, 3-2', 4-2), 450 (3-3, 4-3), 475 (3-4) (скорость выгорания сажи нормирована на массу катализатора); б – Аррениусовские зависимости, рассчитанные из экспериментальных данных (см. рис. 2, а), при различных степенях превращения сажи, %: 10 (1), 15 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5) (окисление сажи проводили в смесях, содержащих 10 % O₂ (серия 3) и 10 % O₂ с 450 м. д. NO (серия 4)).

лизатор – сажа – окислитель” находится в идентичном состоянии при равных степенях превращения сажи, но время их достижения существенно отличается при разных температурах. Как видно из данных рис. 2, а, максимальная скорость окисления сажи зависела как от температуры, так и от природы окислителя. К примеру, в среде кислорода (10 об. %), максимальные скорости окисления достигались при степенях превращения сажи 2–5 % при изотермической температуре, равной 400 и 425 °С (кривые 3-1, 3-2, 3-2'). Интервал наблюдения максимальных скоростей окисления сажи уширялся до 5–20 % как при повышении изотермической температуры до 450 и 475 °С (кривые 3-3, 3-4), так и при добавлении NO в газовую смесь (кривые 4-1, 4-2, 4-3). Отметим, что после достижения максимальных значений скорость реакции существенно снижалась. При изотермических температурах 400–450 °С такое снижение начиналось в среде кислорода (10 об. %) уже при степенях превращения сажи более 10 %, а в присутствии NO (450 м. д.) – после достижения 25–30 % превращения. Во всех экспериментах с

изотермическим режимом снижение скорости окисления сажи было столь значимым, что после достижения определенных степеней превращения сажи количество CO₂, фиксируемое на выходе их реактора, было сопоставимо с точностью его обнаружения анализатором Тест-1. По этой причине на изотермических профилях (см. рис. 2) не наблюдаются высокие степени превращения сажи. Замедление скорости окисления сажи, наблюдаемое в изотермическом режиме, обсуждается в литературе как для каталитического [34, 38, 42], так и некаталитического [57] ее окисления, и, по-видимому, связано с уменьшением количества сажи, с которым скорость реакции (в каждый момент времени) имеет линейную зависимость (выражение (2)).

Из результатов по окислению сажи на катализаторе PtPd/MnO_x-Al₂O₃ следуют еще два вывода. Во-первых, скорость окисления сажи кислородом значительно возрастала при повышении температуры эксперимента от 450 до 475 °С, что может указывать на изменение механизма реакции. Одна из возможных причин увеличения скорости при 475 °С связана

с участием кислорода решетки Mn_3O_4 в окислении сажи. Высокая активность массивного Mn_3O_4 в окислении сажи по сравнению с другими оксидами марганца обсуждается в [36] с точки зрения подвижности решеточного кислорода и высокой концентрации поверхностных центров для адсорбции кислорода. Вторая причина – участие в окислении сажи кислорода, выделяющегося при разложении PdO. Согласно результатам изучения допированного палладием Mn-гексаалюминатного катализатора методом термопрограммируемой реакции в кислороде [37], кислород начинает выделяется из катализатора при температурах 300–400 °С, его выделение усиливается при 500–680 °С. Второй интервал температур близок к температуре резкого увеличения скорости окисления сажи. Во-вторых, скорость окисления сажи на катализаторе PtPd/ MnO_x - Al_2O_3 в присутствии NO в два раза и более (в зависимости от температуры) выше скорости ее окисления кислородом (например, см. рис. 2, кривые 3-3 и 4-3). Этот результат согласуется с большей окислительной способностью NO_2 по сравнению с кислородом, что интенсивно обсуждается в литературе [13, 14, 34, 57]. Образование NO_2 из NO катализируют оксиды марганца [18, 21, 28, 29]. Так, катализатор PtPd/ MnO_x - Al_2O_3 окислял NO в NO_2 с конверсией на уровне 40–45 % в интервале температур 350–450 °С [28]. Этот температурный интервал образования NO_2 согласуется с интервалом высокой скорости окисления сажи в присутствии NO на катализаторе PtPd/ MnO_x - Al_2O_3 .

Скорости окисления сажи на катализаторе PtPd/ MnO_x - Al_2O_3 хорошо линеаризируются в координатах Аррениуса (см. рис. 2, б), когда степень превращения сажи варьрует

в пределах 5–40 %, а при больших значениях наблюдается отклонение от линейности. Рассчитанные из Аррениусовских зависимостей энергии активации и предэкспоненциальные множители суммированы в табл. 3. Анализ полученных величин показал, что для энергии активации реакции окисления сажи кислородом прослеживается тенденция к росту с увеличением степени превращения сажи от 10 до 30 %, а далее она снижается. В среднем энергии активации реакции с кислородом варьирует в пределах 175–225 кДж/моль. Зависимость энергии активации от степени превращения может быть связана с увеличением поверхности сажи и ее пористости в ходе окисления с малыми степенями превращения [22, 43, 54, 56–58]. Например, в работах [43, 54] показано, что удельная поверхность дизельной сажи увеличивается в 2–4 раза при достижении 25 %-й конверсии в ходе ее окисления кислородом при 500 °С.

Схожие тенденции наблюдаются и для реакции окисления сажи в присутствии оксидов азота, однако энергия активации данного процесса составляла всего 39–48 кДж/моль, что в 4.5–6 раз ниже, чем в случае использования в качестве окислителя кислорода. Это согласуется с большей активностью NO_2 в окислении сажи по сравнению с кислородом [14, 34, 59]. Существенно различающиеся энергии активации указывают на разные механизмы окисления сажи кислородом и оксидами азота. Согласно имеющейся в литературе точке зрения, NO_2 может непосредственно реагировать с поверхностью сажи с образованием активных нитратных комплексов [14, 43, 57, 59, 60].

В целом, наблюдаемая нами закономерность меньшей энергии активации катали-

ТАБЛИЦА 3

Энергия активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель k , рассчитанные из экспериментов по окислению сажи в изотермическом режиме

Степень превращения сажи, x , %	E_a , кДж/моль, в окислительной среде		Предэкспоненциальный множитель, k , $c^{-1}r^{-1}атм^{-1}$	
	10 об. % O_2	10 об. % O_2 с 450 м. д. NO	10 об. % O_2	10 об. % O_2 с 450 м. д. NO
10	172±25	39±0.5	$(1.4±0.02) \cdot 10^8$	$(9.3±20) \cdot 10^{-3}$
15	209±14	44±1	$(5.1±0.02) \cdot 10^{10}$	$(20.1±5) \cdot 10^{-3}$
20	226±27	48±1	$(7.1±0.63) \cdot 10^{11}$	$(40.2±10) \cdot 10^{-3}$
30	256±31	42±1	$(5.5±0.47) \cdot 10^{13}$	$(10.7±3) \cdot 10^{-3}$
40	174±10	29±16	$(5.2±0.03) \cdot 10^7$	$(0.4±0.1) \cdot 10^{-3}$

ческого окисления сажи для NO_2 по сравнению с кислородом согласуется с данными [13, 14, 17, 34, 60], однако сами величины энергий активации отличаются. Это может быть связано как с разной природой (дизельная и коммерческая) и микроструктурой (поверхность, пористость, степень графитизации, функциональные группы, и др.) сажи [22, 42, 43, 56, 60], так и природой катализатора [22, 34], используемыми авторами для исследования. В большинстве исследований энергия активации находится в пределах 40–90 кДж/моль при окислении сажи диоксидом азота [34, 42, 43] и 102–210 кДж/моль в случае использования в качестве окислителя кислорода [22, 40, 42, 47, 54, 56]. Наблюдаемая нами величина энергии активации окисления сажи NO_x сопоставима с данными работы [34] по окислению сажи Printex-U на коммерческом катализаторе 1 % Pt/ Al_2O_3 (44–48 кДж/моль) и к некаталитическому окислению сажи Printex-U в смеси $\text{NO}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (44 кДж/моль [57]). Тогда как энергия активации окисления сажи кислородом на катализаторе PtPd/ $\text{MnO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ несколько выше данных, характерных для каталитического окисления на катализаторе 1 % Pt/ Al_2O_3 (139–169 кДж/моль [34]), а также некаталитического окисления дизель-

ной сажи (137 ± 9 [54]) и Printex-U (133 [54] и 169 кДж/моль [42]). Незначительные энергии активации окисления кислородом наблюдались для сажи с высоким содержанием металлов, которые катализировали, как предполагается в [56], процесс ее окисления. Учитывая, что энергия активации реакции окисления увеличивается в ряду: сажа > активированный углерод > графит [42], можно полагать, что высокая степень графитизации и низкая поверхность использованного нами образца дизельной сажи объясняет расхождение полученных нами и литературных данных по энергии активации.

Сопоставление кинетических параметров окисления сажи в изотермическом и ТПО-режимах

Часто для оценки эффективности катализатора в окислении сажи используют кинетические характеристики, полученные в ТПО-режиме. На рис. 3 приведены ТПО-профили окисления сажи на катализаторе PtPd/ $\text{MnO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ в присутствии кислорода и оксида азота в реакционной среде. Для ТПО-экспериментов выбраны те же условия, в которых в изотермическом режиме реакция протекала в кинетически контролируемой области: объем-

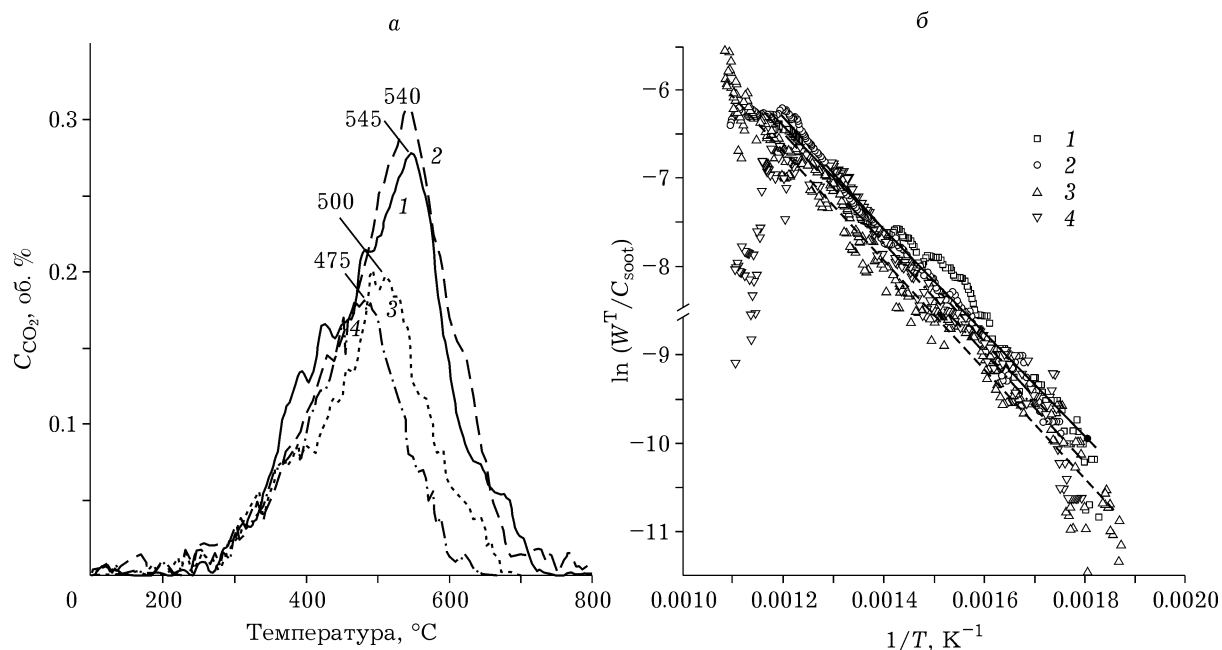


Рис. 3. Профили окисления сажи на катализаторе PtPd/ $\text{MnO}_x-\text{Al}_2\text{O}_3$ в режиме ТПО (а) (скорость нагрева 10 (1, 2) и 5 °С/мин (3, 4), газовая смесь 10 % O_2 в гелии (1, 3) и 10 % O_2 + 450 м. д. NO в гелии (2, 4)) и Аррениусовские зависимости, рассчитанные из экспериментальных данных (б).

ТАБЛИЦА 4

Температуры инициирования окисления сажи (10 %) и достижения ее 50 % и максимального превращения, энергия активации, рассчитанные из экспериментов по окислению сажи в ТПО-режиме

Окислительная среда	Скорость нагрева, °С/мин	Температура достижения степени превращения сажи, T_X %, °С			Энергия активации, E_a , кДж/моль,
		$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{\max\%} (X_{\max})$	
10 об. % O_2	5	360	490	660 (99 %)	51±1
10 об. % O_2	10	390	540	715 (82 %)	49±1
10 об. % O_2 с 450 м. д. NO	5	345	460	620 (99 %)	52±1
10 об. % O_2 с 450 м. д. NO	10	385	530	830 (93 %)	53±1

ная скорость потока $90\,000\text{ ч}^{-1}$, масса катализатора 45 мг, соотношение катализатор/сажа равно 9 : 1. Сопоставление ТПО-профилей, зарегистрированных при скорости нагрева 10 °С/мин , показало, что профиль окисления сажи кислородом (рис. 3, кривая 1) практически идентичен профилю ее окисления оксидами азота (см. рис. 3, кривая 2). Однако оценка степени выгорания сажи в ТПО-эксперименте показала, что кислородом окисляется 82 %, а в присутствии NO_x – 93 % (табл. 4). Влияние окислителя чуть более заметно в ТПО-экспериментах, проводимых с меньшей скоростью нагрева – 5 °С/мин : выделение максимальных количеств CO_2 достигается при 475 и 500 °С в среде NO_x (кривая 4) и кислорода (кривая 3) соответственно. Различия в температурах инициирования и поддержания реакции окисления сажи кислородом и оксидами азота составляло 15–30 °С: 10 %-я степень превращения сажи достигалась при 385 °С в кислороде и 345 °С в присутствии NO (см. табл. 5). Кроме того, среда влияла на температуру достижения 99 %-й степени превращения сажи, которая достигалась при 620 °С в среде NO_x и при 660 °С в кислороде. Оценка энергии активации из ТПО-экспериментов показала, что при степенях выгорания сажи 5–30 % она практически не зависела от природы окислителя и скорости нагрева, находясь в пределах 49–53 кДж/моль. Только при низких степенях превращения сажи (менее 5 %) энергия активации составляла (120 ± 25) кДж/моль (см. рис. 3, кривая 3), что указывает на существенный вклад диффузионных процессов в суммарную скорость реакции в режиме

ТПО. Схожие энергии активации, определяемые из ТПО, сообщались и другими авторами, например, 56 и 100 кДж/моль для 1 % Pt/Al_2O_3 [34]; 56 и 78–100 кДж/моль для Fe_2O_3 [22] в присутствии NO_x и O_2 соответственно, но для изучения свойств Fe_2O_3 авторы [22] использовали низкие скорости нагрева (1.5 °С/мин).

Таким образом, преимущества NO_x в окислении сажи против кислорода значительны в изотермическом режиме, но практически полностью нивелируются в ТПО режиме. Результаты подчеркивают важность проведения экспериментов в изотермических условиях при нескольких температурах, а также необходимость тщательного подбора условий для ТПО-экспериментов при выборе состава катализатора для сажевых фильтров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование катализатора $PtPd/MnO_x-Al_2O_3$ в окислении сажи показывает, что для сравнения катализаторов необходимо использовать экспериментальные условия, которые гарантируют химический контроль за протеканием реакции и отсутствие диффузионных торможений, частицы сажи должны находиться в контакте с катализатором. Сравнение каталитических свойств необходимо проводить как в изотермическом, так и в режимах ТПО, но сопоставлять их можно только в кинетически контролируемой области реакции окисления сажи.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710086-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Proceed. of 3d Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC 3), Brussels, Belgium, April 20-22, 1994 / Eds. Frennet A. and Bastin J.-M. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. Vol. 96. P. 1-990.
- 2 Обзор состояния окружающей среды г. Новосибирска за 2013 г. // Новосибирский городской комитет охраны окружающей среды и природных ресурсов. 2014.
- 3 Walker A. P. // *Top. Catal.* 2004. Vol. 28. P. 165-170.
- 4 EN 590:2009+ A1 2010, Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods. European Commission, Brussels, Belgium.
- 5 Постановление Правительства Российской Федерации от 12.10.2005 № 609 (ред. от 30.07.2014) об утверждении Технического регламента “О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ”.
- 6 Burtscher H. // *J. Aerosol Sci.* 2005. Vol. 36. P. 896-932.
- 7 Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. Vol. 509. P. 75-96.
- 8 Яшник С.А., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 5. С. 529-543.
- 9 Russo P., Ciambelli P., Palma V. and Vaccaro S. // *Top. Catal.* 2003. Vol. 22. P. 123.
- 10 Proceedings of 7th Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control (CAPOC7), Brussels, Belgium, 30th August-1st September, 2006 // Eds. Kruse N., Visart de Bocarme T., Frennet A., Bastin J.-M. // *Top. Catal.* 2007. Vol. 42-43 (1-4). P. 1 - 480.
- 11 Van Setten B. A. A. L., Makkee M., Moulijn J. A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2001. Vol. 43. P. 489-564.
- 12 Fino D., Specchia V. // *Powder Technol.* 2008. Vol. 180(1). P. 64-73.
- 13 Setiabudi A., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B Env.* 2003. Vol. 42. P. 35-45.
- 14 Setiabudi A., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B Env.* 2004. Vol. 50. P. 185-194.
- 15 Trovarelli A. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996. Vol. 38(4). P. 439-520.
- 16 Darcy P., Costa P., Mellottee H., Trichard J.M., Djegamariadassou G. // *Catal. Today.* 2007. Vol. 119. P. 252-256.
- 17 Jeguirim M., Tschamber V., Ehrburger P. // *Appl. Catal. B: Env.* 2007. Vol. 76. P. 235-240.
- 18 Liu Sh., Wu X., Weng D., Ran R. // *J. Rare Earths.* 2015. Vol. 33(6). P. 567-590.
- 19 Neeft J. P. A., Makkee M., Moulijn J. A. // *Chem. Eng. J.* 1996. Vol. 64. P. 295-302.
- 20 Harrison P. G., Ball I. K., Daniell W., Lukinskas P., Cespedes M., Miro E. E., Ulla M. A. // *Chem. Eng. J.* 2003. Vol. 95. P. 47-55.
- 21 K. Tikhomirov K., Kroecher O., Elsener M., Wokaun A. // *Appl. Catal. B: Envir.* 2006. Vol. 64. P. 72-78.
- 22 Reichert D., Bockhorn H., Kureti S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2008. Vol. 80. P. 248-259.
- 23 Lopez-Suarez F.E., Bueno-Lopez A., Illan-Gomez M.J. // *Appl. Catal. B: Env.* 2008. Vol. 84. P. 651-658.
- 24 Li S., Kato R., Wang Q., Yamanaka T., Takeguchi T., Ueda W. // *Appl. Catal. B: Env.* 2010. Vol. 93. P. 383-386.
- 25 Aneggi E., Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 114. P. 40-47.
- 26 Krishna K., Bueno-Lopez A., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2007. Vol. 75. P. 210-220.
- 27 Yashnik S. A., Porsin A. V., Denisov S. P., Danchenko N. M., Ismagilov Z. R. // *Top. Catal.* 2007. Vol. 42/43. P. 465-469.
- 28 Yashnik S. A., Denisov S. P., Danchenko N. M., Ismagilov Z. R. // *Appl. Catal. B.* 2016. Vol. 185. P. 322-336.
- 29 Liu S., Wu X., Weng D., Li M., Lee H.-R. // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 203. P. 25-35.
- 30 Setiabudi A., Chen J., Mul G., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B: Envir.* 2004. Vol. 51 P. 9-19.
- 31 Simonsen S.B., Dahl S., Johnson E., Helveg S. // *J. Catal.* 2008. Vol. 255. P. 1-5.
- 32 Atribak I., Bueno-Lopez I., Garcia-Garcia A. // *J. Catal.* 2008. Vol. 259. P. 123 - 132.
- 33 Aneggi E., Leitenburg C., Trovarelli A. // *Catal. Today.* 2012. Vol. 181. P. 108-115.
- 34 Gimenez-Manogil J., Garcia-Garcia A. // *Fuel Proc. Techn.* 2015. Vol. 129. P. 227-235.
- 35 Gimenez-Manogil J., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2014. Vol. 152-152. P. 99-107.
- 36 Wagloehner S., Nitzer-Noski M., Kureti S. // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 258. P. 492-504.
- 37 Яшник С. А., Винокуров З. С., Ищенко А. В., Каичев В. В., Исмагилов З. Р. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59 (1). С. 92-104.
- 38 van Setten B. A. A. L., Schouten J. M., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2000. Vol. 28. P. 253-257.
- 39 Peralta M. A., Gross M. S., Sanchez B. S., Querini C. A. // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 152. P. 234-241.
- 40 Gross M. S., Ulla M. A., Querini C. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 360. P. 81-88.
- 41 Stakheev A. Yu., Gololobov A. M., Baeva G. N., Bragina G. O., Telegina N. S. // *Mendeleeev Commun.* 2010. Vol. 20. P. 269-270.
- 42 Neeft J. P. A., Nijhuis T. X., Smakman E., Makkee M., Moulijn J. A. // *Fuel.* 1997. Vol. 76(12). P. 1129-1136.
- 43 Tighe C. J., Twigg M. V., Hayhurst A. N., Dennis J. S. // *Combustion and Flame.* 2012. Vol. 159. P. 77-90.
- 44 Liu S., Obuchi A., Uchisawa J., Nanba T., Kushiya S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2002. Vol. 37. P. 309-319.
- 45 Leocadio I. C. L., Minana C. V., Braun S., Schmal M. // *Appl. Catal. B: Env.* 2008. Vol. 84. P. 843-849.
- 46 Boriboonsomsin K., Durbin T., Scora G., Johnson K., Sandez D., Vu A., Jiang Y., Burnette A., Yoon S., Collins J., Dai Z., Fulper C., Kishan S., Sabisch M., Jackson D. // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 634. P. 909-921.
- 47 Soltani S., Andersson R., Andersson B. // *Fuel.* 2018. Vol. 220. P. 453-463.
- 48 Yashnik S. A., Kuznetsov V. V., Ismagilov Z. R., Ushakov V. V., Danchenko N. M., Denisov S. P. // *Top. Catal.* 2004. Vol. 30/31. P. 293.
- 49 Yashnik S. A., Ishchenko A. V., Dovlitova L. S., Ismagilov Z. R. // *Top. Catal.* 2017. Vol. 60. P. 52-75.
- 50 Staroseltsev Yu. M., Yashnik S. A., Vityugov A. P., Ismagilov Z. R., Danchenko N. M. // *Professor V. V. Popovskii Memorial Seminar. Regularity of Deep Oxidation on Solid Catalysts: Abstract Book.* May 22, 2000, Novosibirsk. P. 137-142 (in Russian).
- 51 Koros R. M., Nowak E. J. // *Chem. Eng. Sci.* 1967. Vol. 22. P. 470-473.
- 52 Madon R. J., Boudart M. // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1982. Vol. 21. P. 438-447.
- 53 P. Ciambelli, Corbo P., Gambino M., Palma V., Vaccaro S. // *Catal. Today.* 1996. Vol. 27. P. 99-106.

- 54 Yezerets A., Currier N. W., Kim D. H., Eadler H. A., Epling W. S., Peden C. H. F. // *Appl. Catal. B: Env.* 2005. Vol. 61. P. 120–129.
- 55 Reichert D., Finke T., Atanassova N., Bockhorn H., Kureti S. // *Appl. Catal. B: Env.* 2008. Vol. 84. P. 803–812.
- 56 Stanmore B. R., Brillac J. F., Gilot P. // *Carbon.* 2001. Vol. 39. P. 2247–2268.
- 57 Matarrese R., Castoldi L., Lietti L. // *Chem. Eng. Sci.* 2017. Vol. 173. P. 560–569.
- 58 Ishiguro T., Suzuki N., Fujitani Y., Morimoto H. // *Combust. Flame.* 1991. Vol. 85. P. 1–6.
- 59 Muckenhuber H., Grothe H. // *Carbon.* 2006. Vol. 44. P. 546–559.
- 60 Stanmore B. R., Tschamber V., Brillac J.-F. // *Fuel.* 2008. Vol. 87. P. 131–146.