

СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НА θ - Al_2O_3 ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ УЛАВЛИВАНИЯ NO_x ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

*В.А. Матышак, ведущий научный сотрудник, Н.В. Конохов, студент,
В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, *М.Д. Шибанова, старший научный
сотрудник, *Ю.П. Тюленин, научный сотрудник, *О.Н. Сильченкова, старший
научный сотрудник *В.Н. Корчак, ведущий научный сотрудник
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
e-mail: trejakov@ips.ac.ru

С использованием ИК-спектроскопии *in situ* в режиме термодесорбции проведено исследование механизма активации оксидов азота на массивных гетерополисоединениях, а также состава адсорбционных комплексов, места их локализации, стабильности, механизма взаимных превращений на нанесенных на θ - Al_2O_3 гетерополисоединениях.

Показано, что нанесение небольшого (до 1%) количества гетерополисоединения увеличивает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем. Увеличение адсорбции связано с окислением NO до NO_2 на нанесенном гетерополисоединении. Основными формами адсорбции являются нитритные и нитратные комплексы, которые локализируются на носителе. С повышением температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные.

Присутствие ионов переменной валентности в составе аниона Кегина уменьшает прочность связи нитратных комплексов с поверхностью; ионы, не входящие в состав аниона Кегина, увеличивают прочность связи. Изменение прочности связи нитратов с поверхностью носителя происходит в результате модифицирования носителя за счет деструкции части нанесенного гетерополисоединения.

Using infrared spectroscopy (in situ) in thermal desorption mode, the mechanism of activation of nitrogen oxides on massive heteropoly compounds, as well as the composition of adsorbed complexes, places of their localization, stability, and the mechanism of mutual conversion of the heteropoly compounds carried on θ - Al_2O_3 were studied.

It was shown that carrying a small (up to 1%) amount of a heteropoly compound increases the adsorption of NO_x as compared to the original carrier. The increase in adsorption is due to the oxidation of NO to NO_2 on the carried heteropoly compound. The main adsorption factors are nitrite and nitrate complexes. Their place of localization is the carrier. As temperature increases, the complexes change to nitrates.

The presence of ions of varying valencies in the composition of the Kegin anion reduces the strength of the bond of the nitrate complexes with the surface. The ions that are not in the Kegin anion increase the bond strength. The change in the strength of the bond of nitrates with the surface of the carrier is owned to the carrier modification, which results from disintegration of a part of the carried heteropoly compound.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, θ - Al_2O_3 , гетерополисоединения, гетерополиокислоты, NO , NO_2 , NO_x , адсорбция.

Key words: IR spectroscopy, θ - Al_2O_3 , heteropoly compounds, heteropoly acids, NO , NO_2 , NO_x , adsorption.

Одной из основных экологических задач в настоящее время является снижение выбросов NO_x промышленными установками. Эта задача распространяется на очистку выбросов газовых турбин, тепловых станций и автомобилей с двигателями внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе. Перспективным направлением является каталитическое восстановление оксидов азота в окислительных условиях. В литературе рассматривается два варианта осуществления этого процесса.

Первый связан с разработкой эффективных катализаторов восстановления NO_x до N_2 углеводородами в присутствии кислорода. Существующие подходы для создания катализаторов очистки выхлопных газов основаны на известных данных по механизму реакции селективного восстановления оксидов азота в

присутствии углеводородов [1–6].

Отметим, что несмотря на многочисленные исследования каталитических систем и восстановителей различного типа, проблема к настоящему времени не решена. Одной из причин является высокое содержание кислорода в выхлопе дизельных двигателей, что значительно затрудняет процесс восстановления NO_x до азота.

Выходом может быть использование второго способа осуществления процесса, который связан с применением высокоэффективных каталитических фильтров для улавливания NO_x с последующим (по мере заполнения ловушки) кратковременным впрыскиванием топлива и восстановлением десорбирующегося NO_x на TWC-катализаторе [7–9].

Традиционно такие катализаторы включают

в себя компоненты, адсорбирующие NO_x (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов K, Ba, Sr...), благородные металлы (как правило, Pt или Rh) и носитель с большой площадью поверхности (преимущественно, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [10]. В последнее время опубликованы исследования катализаторов, носителями которых являются смешанные оксиды TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 [11, 12], гидротальциты [13]. В работе Шимизу с соавт. [12] приводятся результаты сравнительного исследования влияния носителя (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) на образование и скорость восстановления запасенных нитратов водородом.

Большое количество исследований проводится с целью установления детального механизма реакции накопления и восстановления NO_x [14–24]. Приводятся также результаты исследования влияния CO_2 и SO_2 на адсорбцию и восстановление NO_x [25, 26]. Нужно отметить, что основной массив данных относится к катализаторам типа Pt/Ba- Al_2O_3 .

Обычно считается, что первая стадия процесса накопления NO_x проходит через окисление NO до NO_2 на Pt-центрах. NO_2 после окисления NO запасается в виде нитритов и нитратов на оксидах щелочных или щелочноземельных металлов, или происходит спилловер от металла на оксидную фазу, или осуществляется транспорт через газовую фазу.

Обзор литературных данных показывает, что поиск новых эффективных катализаторов улавливания NO_x , также как и исследование механизма улавливания, должны быть продолжены.

В настоящей работе приводятся результаты исследования механизма адсорбции и активации NO_x на катализаторах нового класса – нанесенных гетерополисоединениях (ГПС). Отличительной особенностью ГПС является их ультрамикropористая структура со средним размером пор от 1 до 2 нм (в зависимости от состава гетерополианиона и типа катиона), формирование которой происходит при удалении кристаллизационной воды из исходной гетерополикислоты (ГПК).

Замещение атомов металла в гетерополианионах позволяет получать смешанные гетерополисоединения, содержащие атомы разных металлов. Таким путем можно довольно широко изменять окислительный потенциал и кислотность гетерополисоединений. После нанесения на носитель такого типа структуры могут активировать адсорбцию оксидов азота при низких температурах и способствовать восстановлению их углеводородами при повышенных температурах.

В качестве носителя в работе используется $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выбор основан на том, что γ -оксид алюминия, модифицированный ионами пере-

ходных металлов, неустойчив по отношению к гидротермальной обработке и рекристаллизуется, а катионы нанесенных переходных металлов мигрируют в решетку [27]. Для высокотемпературной формы Al_2O_3 (θ) эти недостатки проявляются в значительно меньшей степени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Образцы гетерополисоединений (ГПС) на основе молибденфосфорной гетерополикислоты (ГПК) приготовлены методом твердофазного синтеза [28]. Для приготовления нанесенных образцов в качестве носителя использовали оксиды алюминия, церия и циркония.

Нанесенные образцы готовили методом пропитки носителя растворами соответствующих ГПК или ГПС в количестве 1, 5, 10 и 25% от веса носителя с последующим высушиванием при 120°C в течение 3 ч и ступенчатым прокаливанием при 150, 180, 200, 220 и 250°C в течение 30–40 мин при каждой температуре. Образцы затем тщательно растирали и дополнительно прокаливали при 350°C в течение 1.5–2 ч.

Для получения $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ промышленный γ -оксид алюминия с поверхностью $217\text{ м}^2/\text{г}$ прокаливали на воздухе при 300°C в течение 1 ч, затем при 800, 900 и 1100°C по 3 ч при каждой температуре. Удельная поверхность полученного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составила $116\text{ м}^2/\text{г}$.

ИК-спектроскопия *in situ*

ИК-спектры пропускания и диффузионного отражения были получены с использованием спектрометра «Spectrum RX I FT-IR System» фирмы Perkin Elmer при разрешающей способности 4 см^{-1} , время одного сканирования – 4.2 с. Использование оригинальных кварцевых ИК-кювет-реакторов со спектроскопическими окнами из ZnS позволяло проводить съемку ИК-спектров *in situ* при повышенных температурах (до 500°C) [29].

Для съемки ИК-спектров в режиме пропускания образцы прессовали в таблетки при $P = 5000\text{ кг}/\text{см}^2$. Масса использовавшихся таблеток катализаторов составляла 20–70 мг.

Исследование структуры и свойств поверхностных комплексов, образующихся в процессе запасаения NO_x , проводили в режиме термопрограммированной десорбции (ТПД). Перед началом испытаний образец подвергался стандартной термообработке непосредственно в ИК-кювете-реакторе в токе N_2 при 350°C в течение 30 мин. После охлаждения образца до комнатной температуры проводилась адсорбция NO_x из смеси 1000 ppm NO в N_2 (в азоте в качестве примеси содержится примерно 0.1% O_2), продувка инертным газом для удаления слабосвязанных форм, линейный нагрев в

потоке N_2 до $350^\circ C$. На каждом этапе проводилась регистрация ИК-спектров. В процессе ТПД NO_x съемка ИК-спектров велась непрерывно, время записи одного спектра составляло 4 мин (60 сканирований).

Температуру реакции регулировали с помощью программируемого терморегулятора МИНИТЕРМ-300.31, при этом отклонения температуры от заданного значения были менее $5^\circ C$. Анализ газов до и после реактора осуществляли с помощью хемиллюминесцентного NO/NO_x -анализатора Beckman-951A.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Адсорбция NO_x на массивных гетерополисиодинениях.

Опыты проводились на образцах исходной кислоты ($H_3PMo_{12}O_{40}$) и солей этой кислоты следующего состава: $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $K_{0.5}Nb_{0.025}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $K_{0.5}Nb_1PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $KCu_{0.25}PMo_{10}SbWO_x$, $KCu_{0.25}PMo_{10}VWO_x$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре на некоторых из этих образцов.

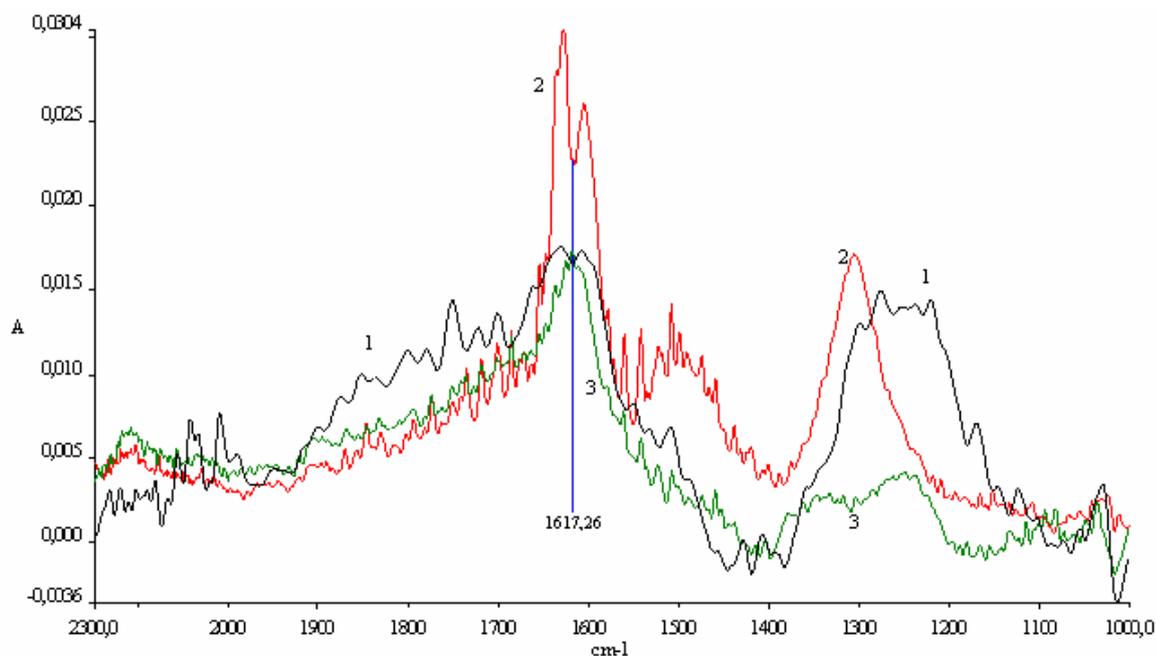


Рис. 1. ИК-спектры, полученные после адсорбции NO_x при комнатной температуре на гетерополисиодинениях разного состава: 1 – $K_{0.5}Cu_{0.25}PMo_{10}SbWO_x$; 2 – $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$; 3 – $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}Nb_{0.025}O_x$

Видно, что на массивных гетерополисиодинениях адсорбция NO_x практически не происходит. Вместе с тем, практически для всех образцов в спектрах заметно поглощение в виде дублета в области 1618 см^{-1} . Это поглощение характеризует вращательно-колебательный контур молекулы NO_2 , возможно, слабо связанной с поверхностью. Другими словами, массивные гетерополисиодинения способны окислять NO до NO_2 при комнатной температуре.

Адсорбция NO_x на гетерополисиодинениях, нанесенных на $\theta-Al_2O_3$

Взаимодействие NO_x с поверхностью носителя

На рис. 2 приведены спектры после адсорбции NO_x на $\theta-Al_2O_3$ и дальнейшего нагрева в потоке азота. На этом и последующих рисунках спектры являются разностью спектра после адсорбции NO_x и спектра самого образца при той же температуре.

При комнатной температуре (спектр 1) в спектре наблюдается интенсивное поглощение

при $1317, 1410\text{ см}^{-1}$, принадлежащее колебаниям ν_1 и ν_3 в бидентатном, и поглощение при 1500 см^{-1} , принадлежащее колебанию ν_3 в линейном нитритных комплексах, соответственно [11, 30]. С повышением температуры интенсивность этих полос поглощения (п.п.) быстро падает. Это падение сопровождается ростом п.п. (ν_3) нитратных комплексов при $1617, 1590$ и 1566 см^{-1} в мостиковой, бидентатной и монодентатной формах, соответственно [30]. Изменение интенсивности указанных п.п. при повышении температуры представлено на рис. 3.

Видно, что уменьшение интенсивности п.п. нитритных комплексов сопровождается ростом интенсивности п.п. нитратных комплексов. Поскольку повышение температуры происходит в отсутствие NO_x в газовой фазе, такое соотношение интенсивностей означает превращение нитритных комплексов в нитратные.

П.п. нитратных комплексов расположены достаточно близко друг к другу (рис. 3), поэтому определить количество каждой формы комплексов трудно. В результате для оценки концентрации нитратных комплексов на по-

верхности в работе используется суммарная площадь ($A \text{ см}^{-1}$) п.п. нитратных комплексов в области высокочастотной составляющей колебания ν_3 .

Влияние концентрации нанесенного гетерополисоединения на адсорбцию NO_x

На этом этапе изучали влияние на адсорбцию NO_x количества нанесенной на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК. Опыты проводились на образцах,

содержащих 1, 5, 10, 70% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. На рис. 4 и 5 приведены ИК-спектры, полученные в этих опытах при разных температурах. Следует отметить, что спектр поверхностных комплексов на нанесенных образцах практически совпадает со спектром, полученным для носителя (рис. 3). Это означает, что на нанесенных образцах поверхностные комплексы локализованы на фазе носителя, а не на нанесенном гетерополисоединении.

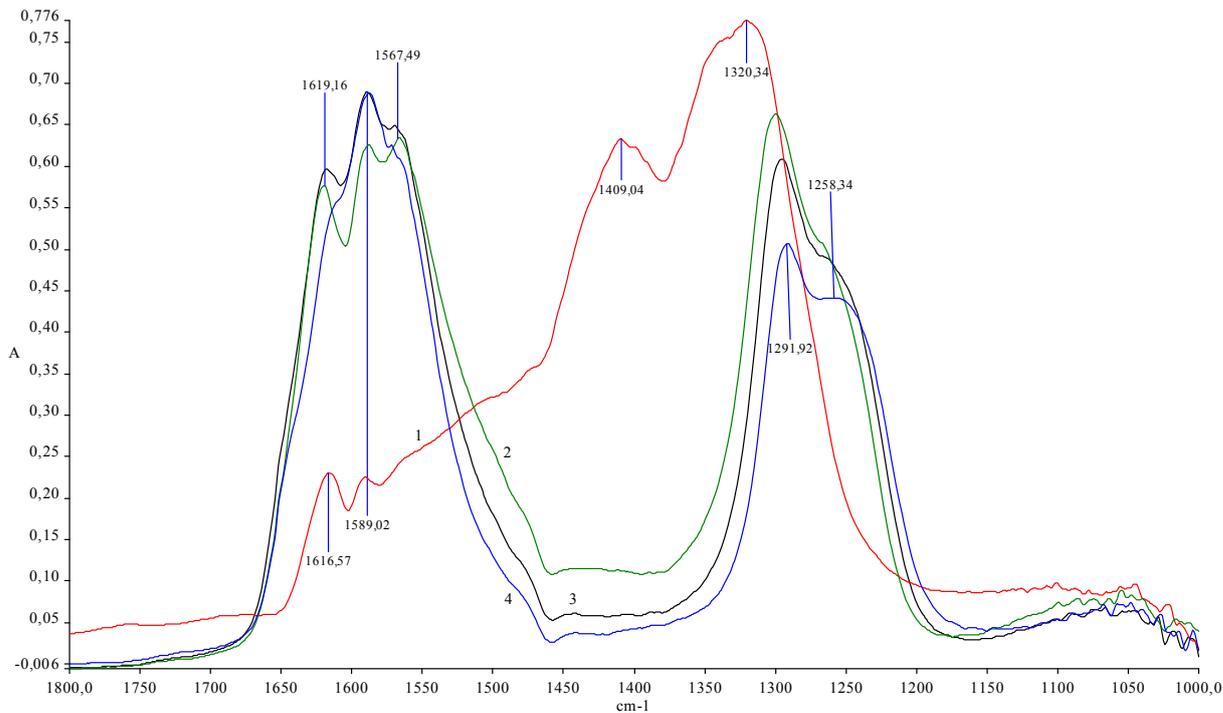


Рис. 2. ИК-спектры после адсорбции NO_x на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре (1) и последующем нагреве в потоке азота до 150 (2), 210 (3) и 280°C (4).

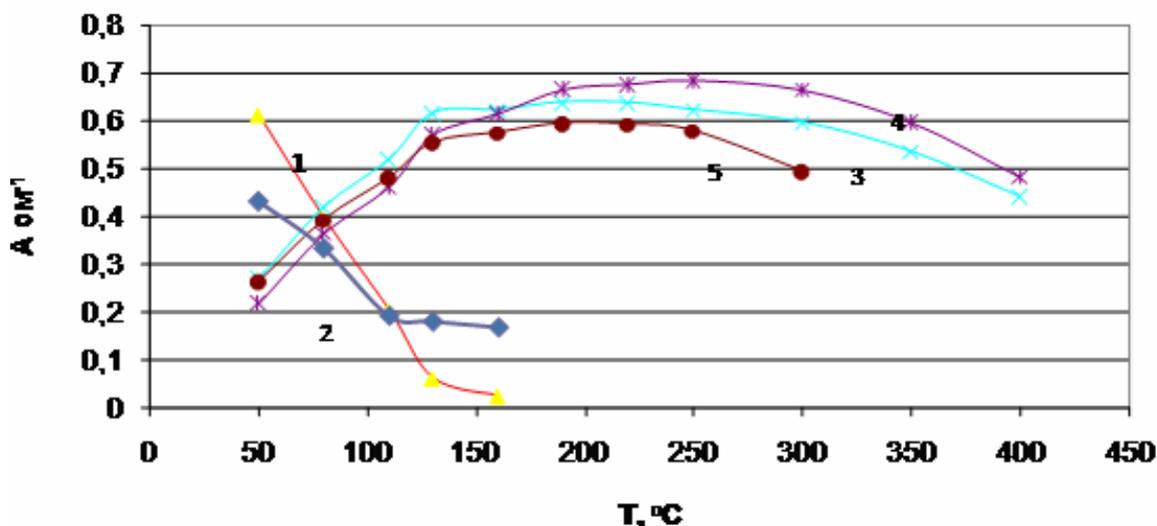


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос поглощения нитритных (1 – 1410 см^{-1} ; 2 – 1500 см^{-1}) и нитратных (3 – 1566 см^{-1} ; 4 – 1590 см^{-1} ; 5 – 1620 см^{-1}) комплексов (в спектрах после адсорбции NO_x на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) от температуры.

Видно, что нанесение ГПК в небольшой концентрации (1%) приводит к значительному увеличению количества адсорбированного в

виде нитрит-нитратных комплексов (1200-1700 см^{-1}) NO_x (рис. 4). Увеличение происходит, очевидно, за счет слабосвязанных поверх-

ностных форм, поскольку при повышенных температурах (рис. 5) количество нитратных комплексов на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1% ГПК/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически одинаково. Увеличение кон-

центрации нанесенной ГПК приводит к падению количества адсорбированного NO_x (рис. 4, 5), по-видимому, за счет блокирования поверхности носителя.

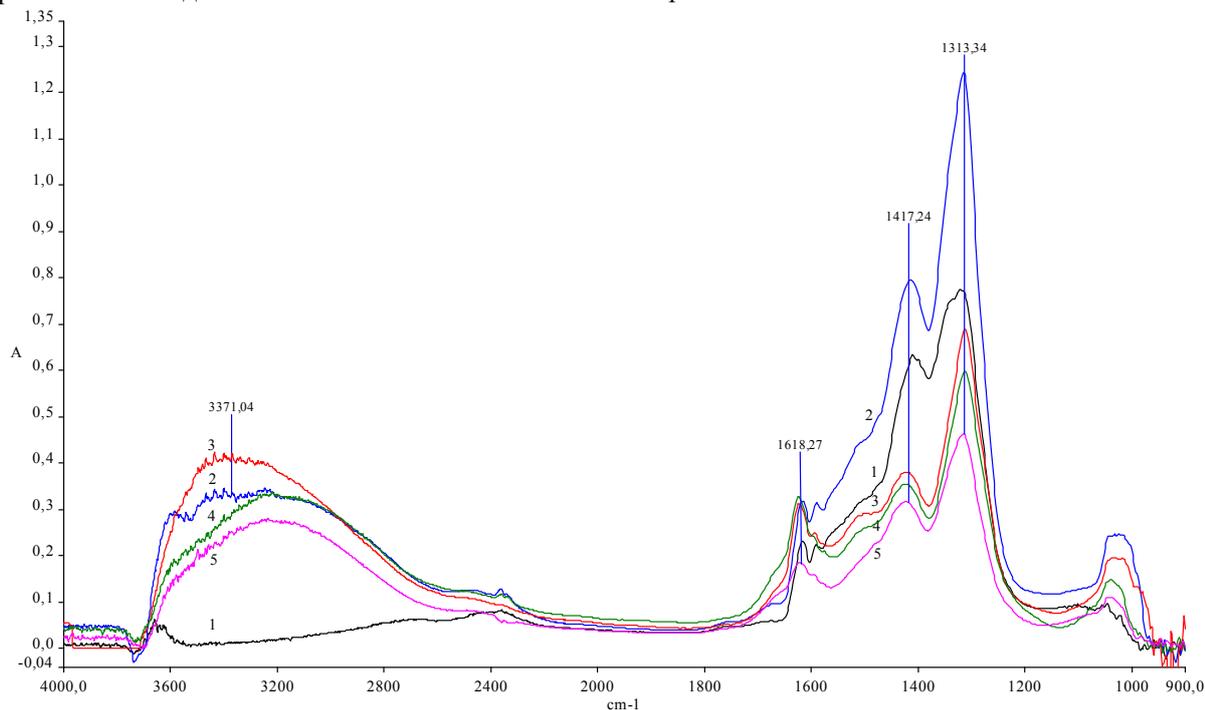


Рис. 4. ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре на нанесенной в разном количестве на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%; 5 – 70%.

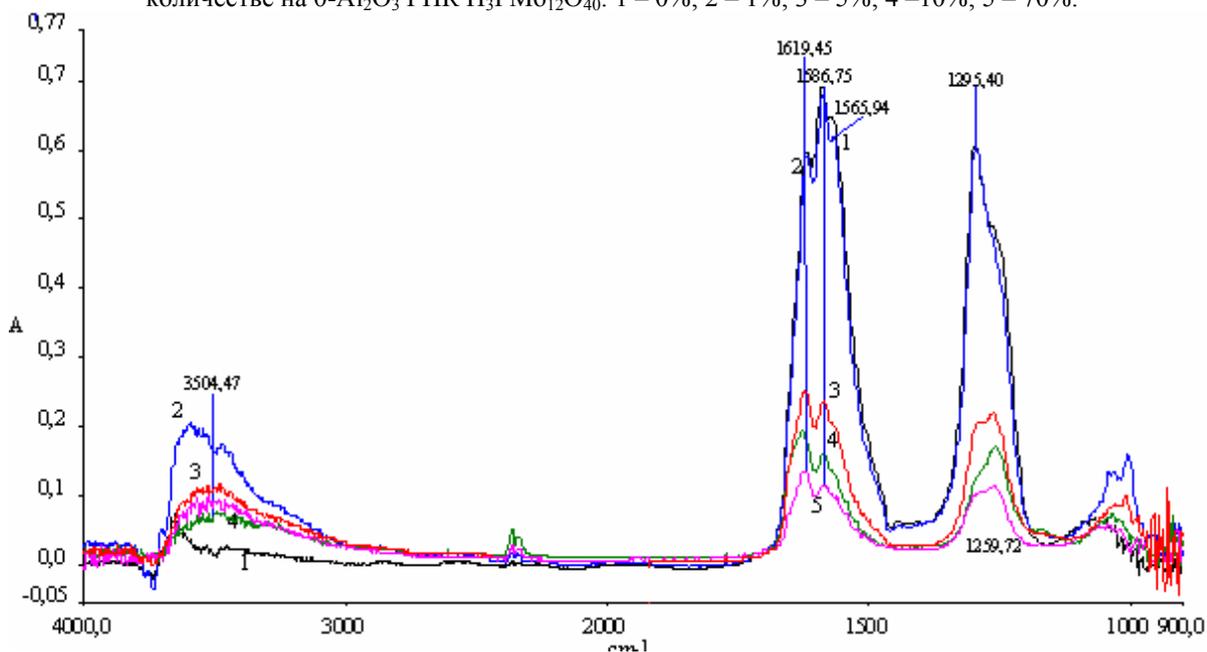


Рис. 5. ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре и последующего нагрева в потоке азота до 150°C на нанесенной в разном количестве на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%; 5 – 70%.

Влияние состава нанесенного гетерополисоединения на адсорбцию NO_x

Исследование адсорбции NO_x на образцах, содержащих 1% ГПК разного состава, показало, что существует возможность изменения прочности связи нитратных комплексов с поверхностью. Изменение количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. нитратных комплексов в области высокочастотной составляющей колебания ν_3) на поверхности на-

несенной ГПК, содержащей разное количество ванадия, в интервале температур до 280°C приведено в табл. 1.

Данные таблицы показывают, что при температуре, не превышающей 150°C , введение ванадия в состав ГПК приводит к увеличению количества нитрит-нитратных комплексов. При повышенных температурах количество нит-

ратных комплексов на нанесенных гетерополисоединениях несколько меньше, чем на носителе. Это означает, что на нанесенных

гетерополисоединениях прочность связи нитратных комплексов несколько ниже, чем на носителе.

Таблица 1. Суммарная площадь п.п. нитратных комплексов при разных температурах.

Катализатор	Температура, °С			
	30	150	210	280
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.8	67.44	73.14	66.27
1% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.33	68.26	68.48	56.63
1% $\text{H}_n\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.22	69.2	68.53	60.97
1% $\text{H}_n\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.6	70.7	68.22	63.0

Сходные результаты получены и при изучении адсорбции NO_x на нанесенных гетерополисоединениях разного состава

($\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{SbWO}_x$, $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x$,

$\text{KCu}_{0.5}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x$, $\text{BaPMo}_{12}\text{O}_x$ и т.д.

в разном количестве (от 1 до 5%). На рис. 6 приведены результаты исследования на образце $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

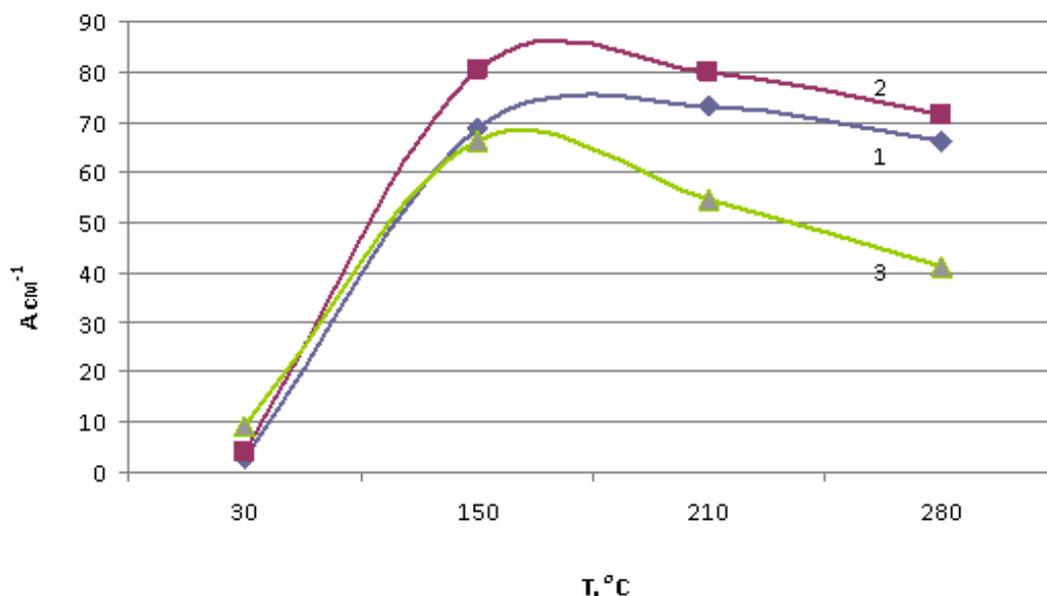


Рис. 6. Зависимость количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. ν_3 нитратов) от температуры для: 1 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – 1% $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – 5% $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что в присутствии ионов Cu в составе ГПС происходит увеличение и количества нитрит-нитратных комплексов, и их прочности связи с поверхностью по сравнению с адсорбцией на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Нужно отметить, что адсорбция NO_x на нанесенных образцах (в отличие от адсорбции на носителе (рис. 3) приводит к значительному увеличению на поверхности количества водородосвязанных гидроксильных групп (рис. 4, 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного исследования показывают:

- массивные гетерополисоединения окисляют NO до NO_2 при комнатной температуре;
- нанесение небольшого (до 1%) количества гетерополисоединения увеличивает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем;
- основными формами адсорбции являются нитритные и нитратные комплексы, которые

локализуются на носителе. С повышением температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные;

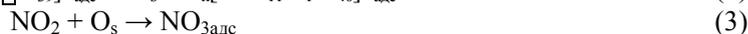
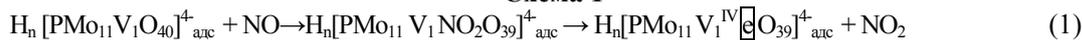
- нанесение большего (5%) количества гетерополисоединения уменьшает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем за счет блокирования части поверхности носителя;

- введение ионов ванадия в состав аниона Кегина приводит к увеличению количества нитрит-нитратных комплексов, а также уменьшению их прочности связи с поверхностью по сравнению с адсорбцией на носителе. Замещение протонов в составе ГПС ионами меди приводит к увеличению прочности связи нитратов с поверхностью;

- адсорбция NO_x приводит к увеличению количества гидроксильных групп на поверхности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для объяснения полученных данных предлагается следующая схема взаимодействия NO с нанесенной гетерополиокислотой:

Схема 1



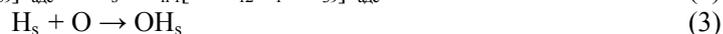
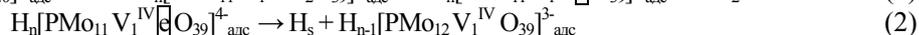
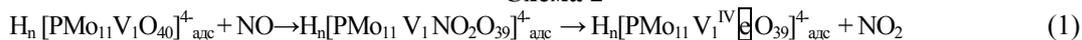
Увеличение адсорбции NO связано с окислением NO до NO₂ на гетерополисоединении. NO₂ гораздо эффективнее, чем NO, образует поверхностные нитратные комплексы.

Как следует из экспериментальных данных (рис. 5, 6), более эффективно процесс окисления NO до NO₂ протекает в присутствии гетерополисолей, в состав которых входят ионы переменной валентности, в частности, Cu²⁺. Связано

это, по-видимому, с тем, что окислительно-восстановительные свойства ионов меди способствуют стабилизации электронов, освобождающихся на стадии (1).

Для объяснения того факта, что адсорбция NO_x приводит к увеличению количества гидроксильных групп на поверхности (рис. 5, 6), можно предложить следующую схему:

Схема 2



При окислении NO до NO₂ возможно уменьшение заряда аниона Кегина (стадия 2), в результате чего количество связанных с анионом Кегина протонов уменьшается [31]. Освободившиеся протоны образуют дополнительное количество гидроксильных групп (стадия 3 схемы 2). Это обстоятельство и объясняет увеличение количества водородно-связанных гидроксильных групп после адсорбции NO_x на образцах нанесенной на θ-Al₂O₃ ГПК (рис. 2, 3, 5, 6). По-видимому, такой маршрут взаимодействия NO с образцом связан с деструкцией нанесенной гетерополиокислоты. Косвенным подтверждением деструкции части нанесенного гетерополисоединения является изменение прочности связи поверхностных нитратов, локализованных на носителе, в присутствии в составе образца небольшого количества (1%) активного вещества. Распавшаяся часть гетерополисоединения модифицирует носитель, меняя свойства поверхностного кислорода и, как следствие, прочность связи нитратных комплексов с поверхностью.

Нанесение ГПК и ГПС в количестве большем, чем 1%, значительно уменьшает адсорбцию NO_x. Этот факт иллюстрируют данные, приведенные на рис. 4-6. На рис. 4, 5 представлены ИК-спектры нитрит-нитратных комплексов, а на рис. 6 – зависимости количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. ν₃ нитратов) при разных температурах на нанесенных образцах, содержащих разное количество ГПС и ГПК. Возможной причиной может быть уменьшение поверхности носителя, на которой нитратные и нитритные комплексы могут локализоваться.

Интересно отметить, что сам процесс

нанесения ГПК и ГПС на носитель сопровождается значительным увеличением (рис. 5, 6) количества водородно-связанных гидроксильных групп (3000-3700 см⁻¹).

В соответствии с литературными данными [32–36], полученными с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также на основе измерения проводимости, в составе ГПК H₃PMo₁₂O₄₀ присутствуют протоны двух типов. Протоны одного типа – делокализованные гидратированные – обладают высокой подвижностью, другого типа – негидратированные – менее подвижны. Протоны этого типа связаны непосредственно с анионами Кегина.

При нанесении ГПК на носитель подвижные гидратированные протоны локализируются на поверхности носителя. После термической обработки (дегидратации) протоны могут образовывать гидроксильные связи с поверхностным кислородом. Возможен также захват протонов катионными вакансиями поверхности [37, 38]. В результате, в процессе нанесения ГПС образуется достаточно большое количество гидроксильных групп разного типа.

Таким образом, исследование адсорбции NO_x на поверхности нанесенных гетерополисоединений показало, что, изменяя количество и состав наносимого гетерополисоединения, можно регулировать количество адсорбированных молекул и их прочность связи с поверхностью. Количество адсорбированных молекул связано с эффективностью протекания реакции окисления NO до NO₂, а прочность связи – с модификацией поверхности носителя за счет деструкции части нанесенного гетерополисоединения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Russian developments in the field of new catalysts and processes of selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons in oxygen excess / V. A. Sadykov, V. V. Lunin, A. Ya. Rozovskii, V. A.

Matyshak, J. Ross // Green Chemistry. – 2005. – Vol. 12, № 1. – P. 45–68.

2. *In situ* FTIR study of the formation and consumption routes of nitroorganic complex-intermediates in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by propene over zirconia-based catalysts / V. A. Matyshak, V. A. Sadykov, K. A. Chernyshov, J. Ross // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 145, № 1-2. – P. 152–162.

3. A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on alumina supported silver / M. Li [et al.] // J. Catalysis. – 2006. – Vol. 238, № 1. – P. 100–110.

4. Investigation of NO adsorption and NO/O₂ Co-adsorption on NO_x-storage-components by DRIFT-spectroscopy / S. Philipp [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30, № 1. – P. 235–238.

5. Maunula, T. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on IN/ZSM-5 under lean conditions / T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 64, № 1-2. – P. 13–24.

6. NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO₂ / F. Rodrigues [et al.] // Catalysis Lett. – 2001. – Vol. 72, № 1-2. – P. 59–64.

7. NO_x storage reduction over Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst / P. Forzatti [et al.] // J. Catalysis. – 2001. – Vol. 204, № 1. – P. 175–191.

8. NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: Dependence on gas composition / A. Amberntsson [et al.] // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. 31, № 1. – P. 27–38.

9. The new concept 3-way catalysts for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst / N. Takahashi [et al.] // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27, № 63. – P. 25–32.

10. Operant FTIR study of NO_x storage over a Pt/K/Mn/Al₂O₃-CeO₂ catalyst / T. Lesage [et al.] // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2007. – Vol. 72, № 1-2. – P. 166–177.

11. *In situ* drifts investigation on the NO_x storage mechanisms over Pt/K/TiO₂-ZrO₂ catalyst / Y. Liu [et al.] // Catalysis Commun. – 2008. – Vol. 10, № 2. – P. 173–177.

12. Effect of supports on formation and reduction rate of stored nitrates on NSR catalysts as investigated by *in situ* FT/IR / K.-I. Shimizu [et al.] // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 139, № 1-2. – P. 24–28.

13. FT-IR investigation of NO_x storage properties of Pt-Mg(Al)O and Pt/Cu-Mg(Al)O catalysts obtained from hydrocalcite compounds / S. Morandi [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 107, № 1-2. – P. 31–38.

14. NO_x storage in Al-containing catalysts / E. Fridell [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 116, № 1. – P. 537–544.

15. NO_x storage in barium-containing catalysts / E. Fridell [et al.] // J. Catalysis. – 1996. – Vol. 183, № 1. – P. 196–209.

16. Coronado, J. M. FTIR study of the interaction of NO₂ and propene with Pt/BaCl₂/SiO₂ / J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. Mol // J. Mol. Catalysis. A: Chemical. – 1999. – Vol. 138, № 1. – P. 83–96.

17. Mahzoul, H. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts / H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 1999. – Vol. 20, № 1-2. – P. 47–55.

18. Influence of CO₂ on storage and release of NO_x on barium-containing catalyst / S. Balcon [et al.] // Catalysis Lett. – 1999. – Vol. 60, № 1-2. – P. 39–43.

19. The mechanism for NO_x storage / E. Fridell [et al.] // Catalysis Lett. – 2000. – Vol. 66, № 1-2. – P. 71–74.

20. Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts / M. Piacentini [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30–31, № 1. – P. 71–82.

21. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study / I. Nova [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30–31, № 1. – P. 181–189.

22. Nova, I. Mechanistic aspects of the reduction of stored NO_x over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap systems / I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 136, № 1-2. – P. 128–135.

23. NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent. Influence of H₂O and CO₂ / A. Lindholm [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2007. – Vol. 75, № 1-2. – P. 78–87.

24. Reactor and *in situ* FTIR studies of Pt/BaO/Al₂O₃ and Pd/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts / Y. Su [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2007. – Vol. 71, № 3-4. – P. 207–215.

25. *In situ* FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions / H. Abdulhamid [et al.] // J. Catalysis. – 2006. – Vol. 241, № 1. – P. 200–210.

26. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments / F. Frola [et al.] // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 126, № 1. – P. 81–89.

27. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copperalumina oxide system: Nature of aging in oxidizing reaction media / S. F. Tikhov [et al.] // J. Catalysis. – 1992. – Vol. 134, № 2. – P. 506–524.

28. Староверова, И. Н. / И. Н. Староверова, М. Ю. Кутырев, Л. Г. Хвтисиашвили // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27, № 3. – С. 691–700.

29. Matyshak, V. A. *In situ* IR spectroscopy of intermediates in heterogeneous oxidative catalysis / V. A. Matyshak, O. V. Krylov // Catalysis Today. – 1995. – Vol. 25, № 1. – P. 1–87.

30. Davydov, A. A. Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides / A. A. Davydov / Chichester. – 1984. – Vol. 1, № 1. – P. 148–170.
31. Acid-base properties of $H_3+nPVnMo_{12-n}O_{40}$ heteropolyacids, pure and supported on $K_3PMo_{12}O_{40}$ / E. M. Servicka [et al.] // Appl. Catalysis. – 1991. – Vol. 73, № 2. – P. 153–163.
32. Cant, N. W. The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide / N. W. Cant, M. J. Patterson // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 73, № 3-4. – P. 271–278.
33. Storage of NO_2 on BaO/TiO_2 and the influence of NO / J. Despres [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 43, № 4. – P. 389–395.
34. On the activation of Pt/Al_2O_3 catalysts in HC-SCR by sintering: Determination of redox-active sites using Multitrack / A. R. Vaccaro [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 46, № 4. – P. 687–702.
35. FTIR analysis of storage behavior and sulfur tolerance in barium-based NO_x storage and reduction (NSR) catalysts / P. T. Fanson [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 46, № 2. – P. 393–413.
36. Su, Y. *In situ* FTIR studies of the mechanism of NO_x storage and reduction on $Pt/Ba/Al_2O_3$ catalysts / Y. Su, M. D. Amiridis // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 96, № 1-2. – P. 31–41.
37. FTIR and reaction kinetics studies of the hydrodehalogenation of CF_2Br_2 , CH_2Br_2 , and CD_2Br_2 over a $Pd/\gamma-Al_2O_3$ catalyst / V. Yu. Borovkov [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 15. – P. 4811–4817.
38. Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications / A. A. Tsyganenko [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 1990. – Vol. 26, № 1. – P. 35–46