

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ag/Al₂O₃Е. Г. РАГОЙЖА¹⁾, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ²⁾¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Показано, что увеличение содержания N₂O среди продуктов реакции восстановления NO при повышении концентрации серебра в катализаторе связано с изменением природы каталитических центров и, как следствие, изменением механизма реакции. Предложены и исследованы методами квантовой химии два механизма реакции: двухстадийный механизм, протекающий через образование димера NO на катализаторах с высоким (более 2 мас. %) содержанием серебра, и механизм, предусматривающий параллельное образование N₂O и N, с участием изоцианатов на катализаторах с низким (менее 2 мас. %) содержанием серебра. Установлено, что на катализаторах с высокой концентрацией серебра реализуется механизм, включающий последовательное восстановление NO сначала до N₂O, а затем до N₂. При этом протекание заключительной стадии осложняется тем, что промежуточно образующиеся интермедиаты и N₂O склонны десорбироваться с поверхности катализатора. В случае катализаторов с низкой концентрацией серебра образование обоих продуктов (N₂O и N₂) идет параллельно, и более низкие активационные барьеры реакции, ведущей к N₂, а также термодинамическая выгодность его образования приводят к преобладанию целевого продукта. Изучена конкуренция предложенных механизмов в случае каталитических центров, представленных димерами серебра. Показано, что активационные барьеры реакции, протекающей через образование димера NO, ниже, чем соответствующие барьеры реакции с участием изоцианатов, что подтверждает преимущественную реализацию первого процесса и преобладание N₂O среди конечных продуктов. Полученные результаты объясняют экспериментальные данные и являются значимыми для дальнейшего моделирования механизма реакции каталитического восстановления оксидов азота с учетом подложки Al₂O₃.

Ключевые слова: механизм восстановления оксидов азота; DFT; процесс SCR; катализатор Ag/Al₂O₃; кластеры серебра; барьер активации.

Образец цитирования:

Рагойжа ЕГ, Матулис Виталий Э, Ивашкевич ОА. Квантово-химическое исследование механизма восстановления NO на катализаторах Ag/Al₂O₃. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:17–24. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-17-24>

For citation:

Ragoyja EG, Matulis Vitaly E, Ivashkevich OA. Quantum chemical study of NO reduction mechanism on Ag/Al₂O₃ catalysts. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021;2: 17–24. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-17-24>

Авторы:

Екатерина Георгиевна Рагойжа – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета.

Виталий Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Ekaterina G. Ragoyja, assistant at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

kateragoyja@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8344-8438>

Vitaly E. Matulis, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

vitaly_matulis@lyceum.by
<https://orcid.org/0000-0001-9714-9087>

Oleg A. Ivashkevich, academician of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevicho@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>





QUANTUM CHEMICAL STUDY OF NO REDUCTION MECHANISM ON Ag/Al₂O₃ CATALYSTS

E. G. RAGOYJA^a, VITALY E. MATULIS^a, O. A. IVASHKEVICH^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: E. G. Ragoyja (kateragoyja@yandex.ru)

It was shown that N₂O content among NO reduction products increases with an increase of the silver concentration in the catalyst because the nature of the catalytic centers changes and leads to a subsequent change in the mechanism of the reaction. Two reaction mechanisms were proposed and studied by means of quantum chemistry: a two-stage mechanism that proceeds via NO dimer formation on catalysts with high (above 2 wt. %) silver concentration and a parallel mechanism with isocyanates involved on catalysts with low (below 2 wt. %) silver concentration. It was demonstrated that on catalysts with high silver concentration mechanism that involves stepwise NO reduction via N₂O to N₂ is realised. Moreover, the final stage is complicated by the fact that formed intermediates and N₂O are likely to desorb from the catalyst surface. In the case of catalysts with low silver concentration, the formation of both products (N₂O and N₂) proceeds in parallel and the lower activation barriers of the reaction leading to N₂, as well as the thermodynamic profitability of its formation, lead to the predominance of the target product. The competition between the proposed mechanisms was studied in the case of catalytic centers represented by silver dimers. It was shown that activation barriers of reaction proceeding via NO dimer formation are lower than the corresponding barriers of the reaction with isocyanates involved, which confirms the prevalent realisation of the first process and the predominance of N₂O among the final products. The obtained results explain the experimental data and are significant for further modelling of the mechanism of nitrogen oxides catalytic reduction considering the Al₂O₃ support.

Keywords: nitrogen oxides reduction mechanism; DFT; SCR process; Ag/Al₂O₃ catalyst; silver clusters; activation barriers.

Введение

Каталитические процессы составляют основу современного химического производства. В связи с этим поиску новых эффективных каталитических систем, а также пониманию механизма катализа и закономерностей протекающих при этом процессов уделяется большое внимание. Так, одним из важных каталитических процессов, в том числе с точки зрения экологии, является восстановление токсичных оксидов азота, поступающих в атмосферу преимущественно с выхлопами автотранспорта. В частности, недавно было показано [1], что катализировать реакции восстановления оксидов азота способны широкодоступные системы Ag/ γ -Al₂O₃. Несмотря на то что за последние годы проведены ряд экспериментальных исследований [1–4] этого процесса, его механизм пока не выяснен. Тем не менее была выявлена зависимость состава продуктов реакции от состава и структуры катализатора, а также показана ключевая роль изоцианатных частиц в механизме процесса [2]. Так, N₂ (целевой продукт) является преобладающим продуктом реакции только в случае использования катализаторов с низким (менее 2 % по массе) содержанием серебра. При протекании процесса на катализаторах с высоким содержанием серебра (более 2 % по массе) преимущественным продуктом реакции становится N₂O [3]. Кроме того, природа каталитических центров на поверхности серебра изменяется в зависимости от его концентрации в катализаторе: при низких концентрациях серебра на поверхности преобладают отдельные атомы и катионы металла, а при высоких – небольшие (до 4 атомов серебра) нейтральные или катионные кластеры серебра [4]. Возможность существования небольших кластеров на поверхности катализатора и их устойчивость к диссоциации были показаны нами ранее [5] с помощью квантово-химических расчетов.

На основании этих данных выдвинуто предположение о том, что увеличение размера активного центра при росте концентрации серебра в катализаторе влечет за собой изменение механизма реакции. В настоящее время квантово-химические расчеты стали неотъемлемой частью исследований, направленных на установление механизма реакции. В соответствии с этим целью данной работы являлись разработка и квантово-химическое исследование элементов механизма реакции восстановления NO на катализаторе Ag/ γ -Al₂O₃, способных объяснить экспериментальные данные.

Методика проведения расчетов

Все расчеты проводились с применением программного пакета *Gaussian09* в рамках теории функционала плотности (*density functional theory*, DFT). Для исследования использовался функционал TPSSh в комбинации с базисным набором SDD для атомов серебра и с 6-311G* для остальных атомов. Применимость данного метода для расчета энергетических и геометрических характеристик изучаемых систем доказана ранее [5] на основании сравнения полученных результатов с экспериментальными данными.

Исследование механизмов проводилось для изолированных кластеров серебра, моделирующих соответствующие каталитические центры. Следует отметить, что выполнить подобные расчеты с учетом присутствия подложки весьма сложно. Однако подход, позволяющий изучать механизмы реакций на поверхности, был недавно разработан [6], и исследование механизмов, представленных в данной статье, с учетом влияния подложки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводится в настоящее время. Таким образом, расчеты на модельных системах, результаты которых приведены ниже, являются базовыми для дальнейших исследований и пригодными для первоначальной проверки разработанных схем механизмов.

В качестве моделей реакционных центров для катализаторов с низким содержанием серебра были выбраны частицы Ag и Ag^+ , а для катализаторов с высоким содержанием серебра – кластеры Ag_2 и Ag_2^+ . Природа всех стационарных точек устанавливалась при помощи расчетов колебательных частот, последовательности стадий механизма подтверждались расчетами IRC.

Результаты и их обсуждение

В целях объяснения зависимости состава конечного продукта реакции от состава и структуры катализатора были предложены механизмы для катализаторов с различным содержанием серебра. Так, для катализаторов с небольшим содержанием серебра, на которых преимущественно образуется азот, была показана ключевая роль изоцианатов в механизме процесса [2], поэтому данные частицы составили основу соответствующего механизма. Кроме того, учитывалась склонность изоцианатов к реакциям циклоприсоединения с образованием четырехчленных интермедиатов. В основу схемы была положена реакция присоединения NO к адсорбированному на поверхности катализатора изоцианату с образованием четырехчленного интермедиата. Дальнейшая реакция может идти как до N_2 , так и до N_2O в зависимости от направления перераспределения электронной плотности в интермедиате. Таким образом, согласно предложенной схеме (рис. 1, а) образование побочного и целевого продуктов реакции идет параллельно. При расчетах учитывалась возможность существования как изоцианатного радикала, так и аниона на поверхности катализатора.

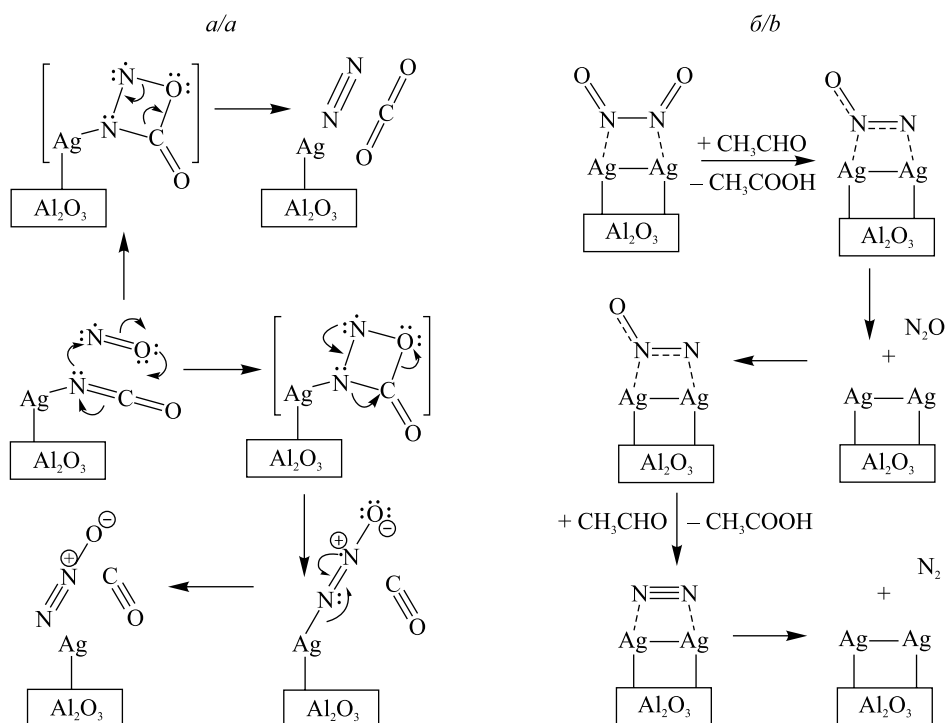


Рис. 1. Схемы механизмов реакции восстановления NO на катализаторах с различным содержанием серебра: а – катализатор с низким содержанием серебра; б – катализатор с высоким содержанием серебра

Fig. 1. Reaction schemes of NO reduction mechanism on catalysts with different silver content: a – catalyst with low silver concentration; b – catalyst with high silver concentration



В случае катализаторов с высоким содержанием серебра увеличение размеров активного центра за счет роста числа атомов серебра в его составе позволило предположить возможность адсорбции двух молекул NO с образованием димера $(NO)_2$. Протекание такого процесса наблюдается на поверхности металлического серебра [7], а образующийся димер способен вступать в реакции восстановления за счет передачи атома кислорода молекуле восстановителя. Акцептором атома кислорода могут быть различные восстановители. При исследовании HC-SCR (селективного каталитического восстановления оксидов азота в присутствии углеводородов) в системах в заметных количествах обнаруживается ацетальдегид [8], который и рассматривается в качестве соответствующего акцептора атомов кислорода в настоящей работе. При этом передача атомов кислорода идет последовательно с поэтапным образованием N_2O , а затем N_2 (см. рис. 1, б).

Следует отметить, что механизм с участием изоцианатов теоретически реализуем на каталитических центрах любого размера, а механизм с промежуточным образованием $(NO)_2$ – лишь на каталитических центрах, в составе которых два и более атома серебра. С учетом этого первый упомянутый механизм (см. рис. 1, а) исследовался как на Ag и Ag^+ , так и на димерах серебра Ag_2 и Ag_2^+ , а второй (см. рис. 1, б) – лишь на димерах серебра. Некоторые полученные результаты расчетов механизмов приведены на рис. 2–4 в виде энергетических диаграмм, представляющих собой зависимость относительной энергии системы от координаты реакции. Относительная энергия рассчитывалась как разность полных энергий данной стационарной точки и состояния с наименьшей энергией, соответствующего продуктам реакции.

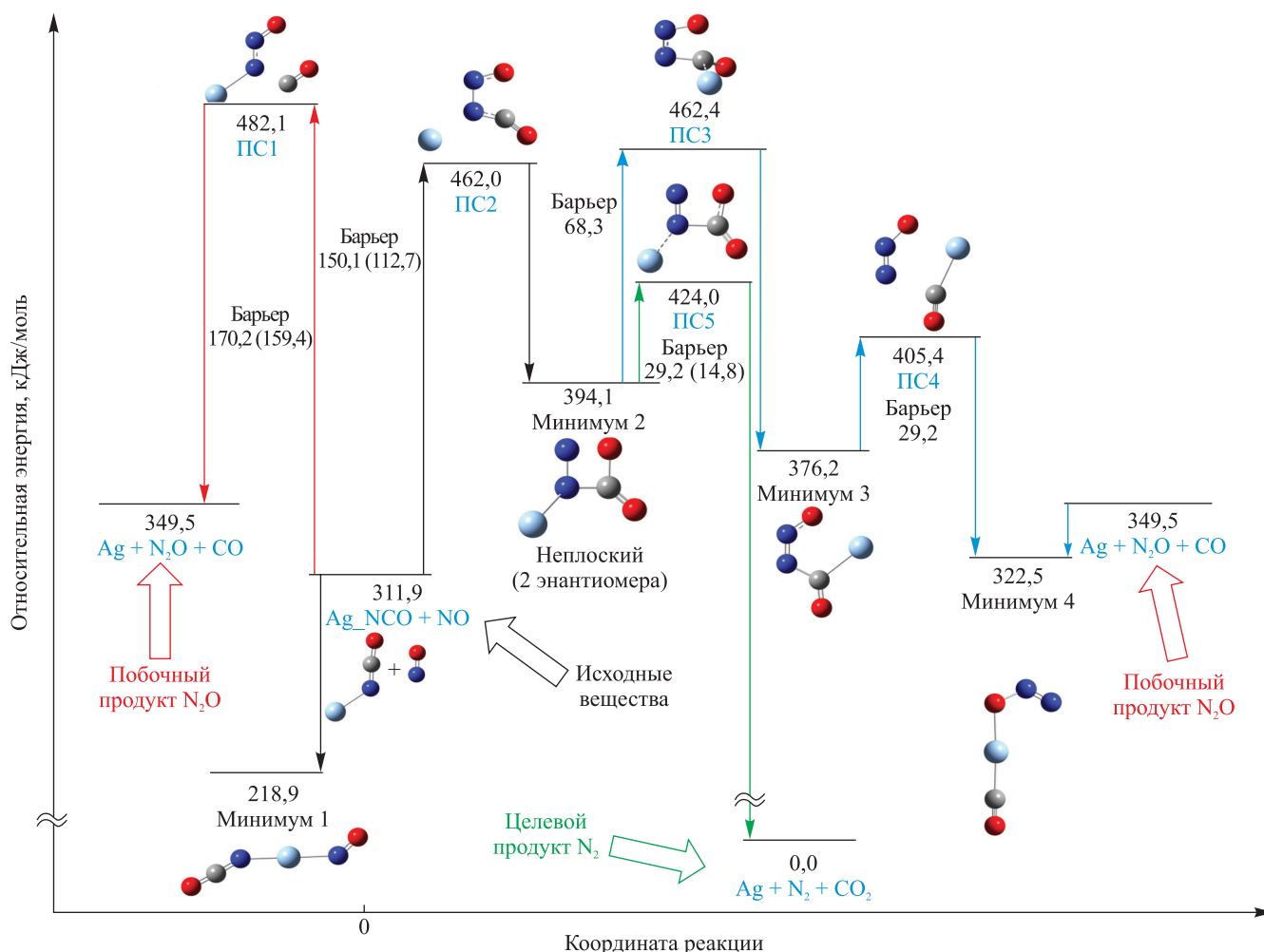


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакций в случае катализаторов с низким содержанием серебра на каталитических центрах Ag.

В скобках указаны величины активационных барьеров аналогичных реакций на каталитических центрах Ag⁺

Fig. 2. Energy diagram of the reactions

on catalysts with low silver concentration on Ag catalytic centers.

Activation barrier values of the same reactions on Ag⁺ catalytic centers are provided in brackets



Как и предполагалось, в случае катализаторов с низким содержанием серебра образование целевого и побочного продуктов идет параллельно (см. рис. 2). Такое протекание реакции означает, что преимущественное образование одного из возможных продуктов является результатом большей скорости соответствующей стадии. Действительно, рассчитанные активационные барьеры реакции, приводящей к образованию N_2 , меньше барьеров реакции образования N_2O как для атома серебра, так и для катиона. Также следует учесть тот факт, что реакция образования N_2 гораздо более экзотермична по сравнению с реакцией образования N_2O . В целом же рассчитанные активационные барьеры реакций легко преодолеваемы в реальных условиях (температура проведения процесса варьируется от 150 до 400 °С). Совокупность приведенных выше фактов доказывает возможность реализации указанного механизма на катализаторах с небольшим содержанием серебра и объясняет образование больших количеств целевого продукта в этом случае.

Как видно из рис. 3, на первой стадии последовательной реакционной схемы для катализаторов с высоким содержанием серебра по ходу реакции возможны образование из первого переходного состояния (ПС) относительно стабильного минимума 2, не ведущего ни к каким другим продуктам, либо десорбция интермедиата с поверхности кластера с образованием минимума 3. Следует отметить, что образование более энергетически выгодного минимума 2 на поверхности реального катализатора невозможно, так как в этом случае димер серебра связан с подложкой обоими атомами и, как следствие, недоступен для одновременной адсорбции реагентов с двух противоположных сторон, поэтому реакция должна протекать через стадию десорбции и продолжаться в газовой фазе. Существование неустойчивой газовой реакции упоминалось в экспериментальных исследованиях процесса SCR [9]. Согласно расчетам протекание реакции вплоть до образования N_2O возможно при температуре проведения реального процесса, так как активационные барьеры невелики. Важным является факт образования оксида азота(I) в газовой фазе, что обуславливает его пространственную удаленность от каталитического центра. Это затрудняет протекание второй стадии реакции (образование N_2).

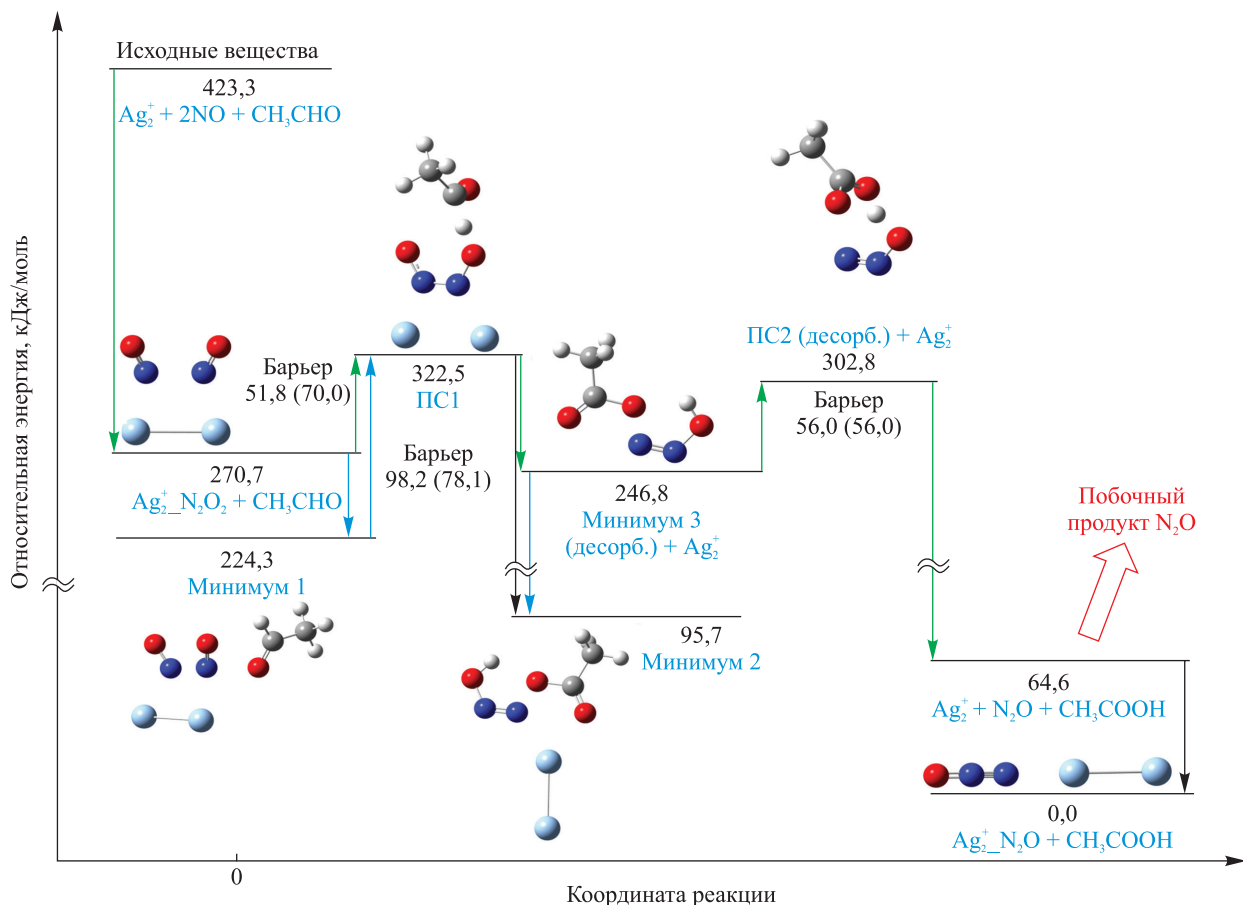


Рис. 3. Энергетическая диаграмма реакции образования N_2O в случае катализаторов с высоким содержанием серебра на примере каталитических центров Ag_2^+ . В скобках указаны величины барьеров аналогичных процессов на каталитических центрах Ag_2 .

Fig. 3. Energy diagram of the reaction of N_2O formation on catalysts with high silver concentration on Ag_2^+ catalytic centers. Barrier values of analogous processes on Ag_2 catalytic centers are provided in brackets



Рассмотрение реакции восстановления N_2O до N_2 (см. рис. 4) позволяет заключить, что для ее начала необходима адсорбция N_2O на кластере серебра в изогнутой конформации. Такой процесс является крайне невыгодным в случае Ag_2 и умеренно эндотермичным в случае Ag_2^+ , что препятствует преобладанию азота среди продуктов. Таким образом, за счет вышеупомянутых факторов суммарная реакция протекает с преимущественным образованием N_2O .

По результатам расчетов можно сделать вывод о реализуемости обоих предложенных механизмов процесса. В целом следует отметить, что барьеры сходных стадий обоих механизмов ниже на положительно заряженных частицах серебра в качестве каталитических центров. Кроме того, для обоих предложенных механизмов между процессами на нейтральных и катионных частицах существуют некоторые различия.

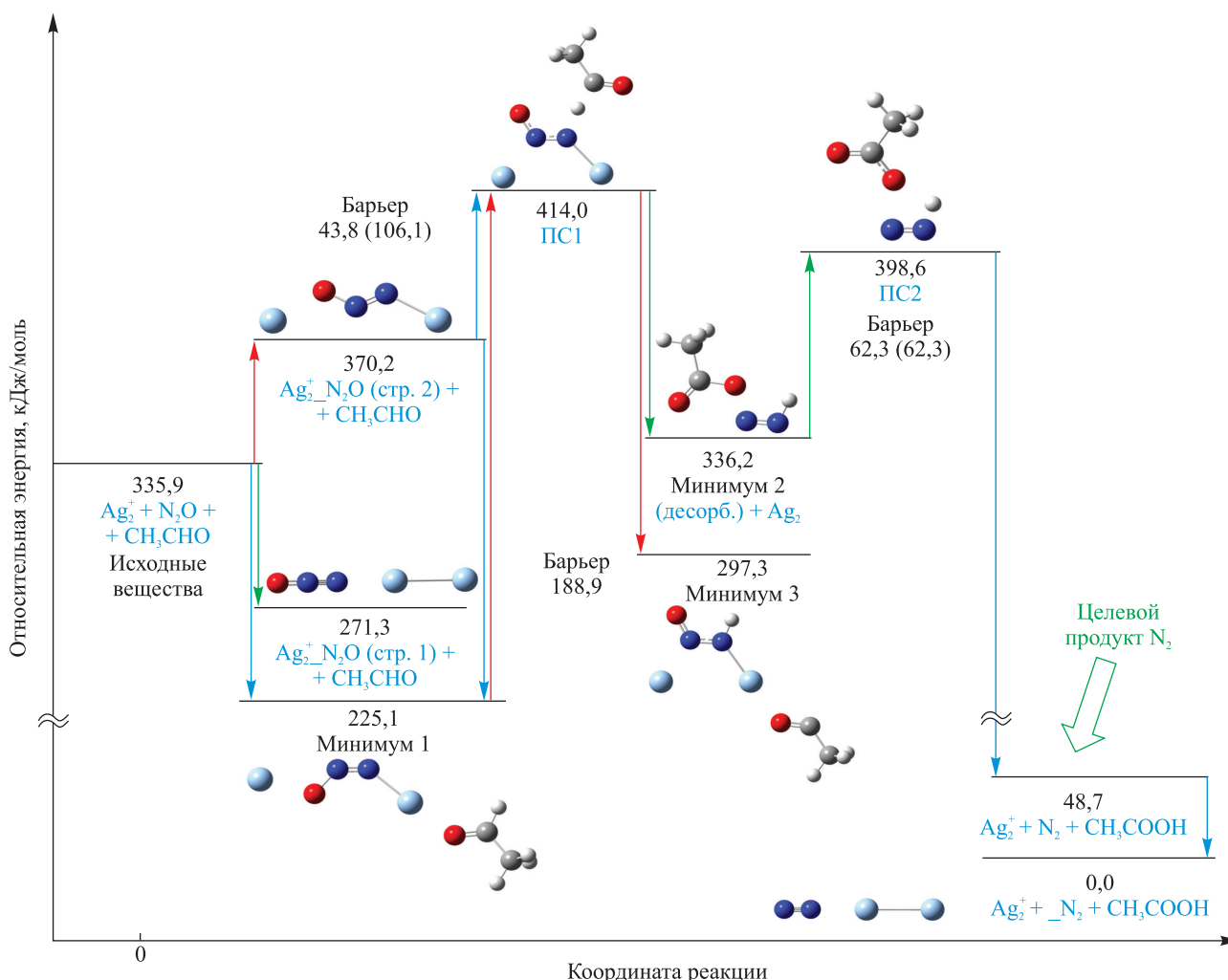


Рис. 4. Энергетическая диаграмма реакции восстановления N_2O до N_2 в случае катализаторов с высоким содержанием серебра на примере каталитических центров Ag_2^+ . В скобках указаны величины барьеров аналогичных процессов на каталитических центрах Ag_2 .

Fig. 4. Energy diagram of the reaction of N_2O reduction to N_2 on catalysts with high silver concentration on Ag_2^+ catalytic centers. Barrier values of analogous processes on Ag_2 catalytic centers are provided in brackets.

Полученные данные согласуются с экспериментом [2–4] и подтверждают выдвинутую нами гипотезу об изменении механизма реакции при увеличении концентрации серебра в катализаторе. Кроме упомянутых ранее различий с точки зрения кинетики обоих механизмов, дополнительным фактором, объясняющим закономерности изменения количества побочного продукта процесса, выступает взаимодействие N_2O и угарного газа с образованием молекулярного азота. Так, в случае катализаторов с низким содержанием серебра при образовании N_2O побочным продуктом реакции всегда является CO , причем важно, что в момент образования эти молекулы пространственно сближены (адсорбированы на соседних участках поверхности катализатора), что делает возможным их взаимодействие. Протекание



данной реакции также способствует уменьшению количества N_2O в конечной газовой смеси и, соответственно, приводит к повышению содержания N_2 . В случае же катализаторов с высокой концентрацией серебра молекулы N_2O образуются в газовой фазе, и их столкновение с молекулами CO с последующей реакцией гораздо менее вероятно.

Как уже отмечалось, предложенный механизм с участием изоцианатов может реализовываться не только на одиночных атомах или катионах серебра, но и на более крупных кластерах. Расчеты энергетических характеристик соответствующего механизма были проведены на димерах серебра. В целом результаты расчетов на димерах качественно похожи на диаграмму, представленную на рис. 2. Для исследования возможной конкуренции двух механизмов реакции на димерах серебра сравнивались активационные барьеры стадий образования N_2O . Так, в случае Ag_2^+ рассчитанный барьер для реакции с участием димера NO составляет 51,8 кДж/моль, а для параллельных реакций с участием изоцианатов – 147,2 и 102,4 кДж/моль. Для Ag_2 аналогичные барьеры равны 70,0; 105,0 и 68,1 кДж/моль соответственно. Таким образом, как для нейтральных, так и для катионных димеров серебра при одинаковой доступности исходных реагентов реакция с участием димеров NO протекает быстрее и, как следствие, ее преимущественный продукт (N_2O) преобладает в конечной газовой смеси. Кроме того, более медленный процесс с участием изоцианатов включает большее число стадий, что также приводит к уменьшению количества целевого продукта N_2 .

Заключение

Впервые предложены механизмы восстановления NO на катализаторах Ag/Al_2O_3 с различным содержанием серебра. Теоретическое исследование этих механизмов подтвердило их реализуемость, а также позволило объяснить экспериментально наблюдаемую корреляцию состава продуктов реакции и состава и строения катализатора. Показано, что в зависимости от концентрации серебра в катализаторе и, как следствие, строения каталитического центра изменяется преимущественный механизм реакции. Так, в случае преобладания отдельных атомов или ионов серебра на поверхности катализатора механизм реакции таков, что процессы образования N_2O и N_2 параллельны и конкурируют между собой. При этом активационный барьер реакции образования азота ниже, что и обуславливает преобладание последнего среди продуктов реакции. В случае катализаторов с высокой концентрацией серебра, на поверхности которых преобладают небольшие кластеры серебра, происходит последовательное восстановление NO сначала до N_2O , а затем до N_2 . При этом промежуточное образование N_2O осуществляется в газовой фазе. Пространственная удаленность N_2O от поверхности катализатора, невыгодность его адсорбции в нужной для образования N_2 конформации, а также большие величины барьеров реакции восстановления N_2O до N_2 обуславливают образование в этом случае значительных количеств побочного продукта N_2O .

Полученные данные являются значимыми как для понимания механизма реакции восстановления оксидов азота, так и для дальнейшего поиска путей управления процессом на практике в целях создания более эффективных катализаторов. Кроме того, результаты настоящей работы будут использоваться нами для последующего изучения механизма процесса, включающего теоретическое исследование предложенных реакционных схем с учетом подложки.

Библиографические ссылки / References

1. Ukisu Y, Miyadera T, Abe A, Yoshida K. Infrared study of catalytic reduction of lean NO_x with alcohols over alumina-supported silver catalyst. *Catalysis Letters*. 1996;39(3–4):265–267. DOI: 10.1007/BF00805593.
2. Son IH, Kim MC, Koh HL, Kim KL. On the promotion of $Ag/\gamma-Al_2O_3$ by Cs for the SCR of NO by C_3H_6 . *Catalysis Letters*. 2001;75(3–4):191–197. DOI: 10.1023/A:1016796022644.
3. Shimizu KI, Shibata J, Yoshida H, Satsuma A, Hattori T. Silver-alumina catalysts for selective reduction of NO by higher hydrocarbons: structure of active sites and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001;30(1–2):151–162. DOI: 10.1007/s11705-019-1847-7.
4. Deng H, Yu Y, Liu F, Ma J, Zhang Y, He H. Nature of Ag species on $Ag/\gamma-Al_2O_3$: a combined experimental and theoretical study. *ACS Catalysis*. 2014;4(8):2776–2784. DOI: 10.1021/cs500248a.
5. Matulis VE, Ragojya EG, Ivashkevich OA, Lyakhov DA, Michels D. DFT study of no reduction process on $Ag/\gamma-Al_2O_3$ catalyst: some aspects of mechanism and catalyst structure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;125(1):419–426. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08417.
6. Ragojya EG, Matulis VE. Effective approach to theoretical investigations of heterogeneous catalytic processes on metal oxides. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Sviridov readings – 2021: book of abstracts of 9th International conference on chemistry and chemical education; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus* [Internet]. Minsk: Belarusian State University; 2021 [cited 20.05.2021]. p. 55. Available from: <http://surl.li/acdtz>.



7. Glendening ED, Halpern AM. *Ab initio* calculations of nitrogen oxide reactions: formation of N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , and N_4O_2 from NO, NO_2 , NO_3 , and N_2O . *The Journal of Chemical Physics*. 2007;127(16):164307. DOI: 10.1063/1.2777145.

8. Burch R, Breen JP, Meunier FC. A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002;39(4):283–303. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00118-2.

9. Eränen K, Lindfors LE, Klingstedt F, Murzin DY. Continuous reduction of NO with octane over a silver/alumina catalyst in oxygen-rich exhaust gases: combined heterogeneous and surface-mediated homogeneous reactions. *Journal of Catalysis*. 2003;219(1): 25–40. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00195-7.

Получена 28.04.2021 / принята 02.07.2021.
Received 28.04.2021 / accepted 02.07.2021.