

На правах рукописи



Темерев Виктор Леонидович

**СЕРЕБРО- И ПАЛЛАДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ
«АДСОРБЕНТ/КАТАЛИЗАТОР» ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ
ХОЛОДНОГО СТАРТА ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Ведягин Алексей Анатольевич

Официальные оппоненты:

Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Восмериков Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, директор; лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук

Защита состоится 30 декабря 2019 г. в 12 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.23, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6 ТГУ, аудитория 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/TemerevVL30122019.html>

Автореферат разослан «__» ноября 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Кузнецова

Светлана Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и направленность исследования.

Защита окружающей среды в настоящее время приобретает всё большее значение. Требования к автомобильному транспорту по составу и количеству выбросов выхлопных газов регулируются международными соглашениями и ужесточаются год от года. Использование трехмаршрутных катализаторов (ТМК), эффективно нейтрализующих автомобильный выхлоп, имеет существенный недостаток – для эффективной работы необходимо, чтобы температура отходящих газов была выше температуры зажигания катализатора. При холодном запуске двигателя выхлопные газы поступают на ещё не прогретый катализатор, что приводит к проскоку вредных компонентов через каталитический блок в атмосферу. Особую опасность представляют токсичные непредельные и ароматические углеводороды.

Одним из наиболее перспективных подходов решения подобных проблем является использование материалов с заданными свойствами для решения задач сорбционного концентрирования углеводородов. В качестве таких материалов наибольший интерес представляют кристаллические пористые алюмосиликаты с каркасной структурой – цеолиты. В случае использования цеолитов в H-форме не происходит образования прочносвязанных форм углеводородов (УВ), в результате чего УВ десорбируются при температурах ниже температуры зажигания ТМК. Таким образом, выявление основных факторов, обеспечивающих заданные адсорбционно/десорбционные свойства цеолитных материалов, модифицированных серебром, для решения задач сорбционного концентрирования углеводородов в условиях холодного старта представляется актуальной задачей. Для ее решения необходимо детальное исследование процессов адсорбции/десорбции ароматических УВ, преобладающих в составе выхлопа автомобильного бензинового двигателя и имеющих в своём составе ненасыщенные углерод-углерод связи, на модифицированных центрах цеолитов. Другим важным фундаментальным аспектом, который необходимо рассматривать при решении обозначенной задачи, является взаимосвязь физико-химических свойств создаваемых материалов с составом и структурой исходных цеолитов, а также изучение характера изменения этих свойств в зависимости от состава реакционной среды и температуры.

Предмет исследования. Диссертационная работа посвящена исследованию влияния физико-химических свойств цеолитсодержащих материалов на их адсорбционно-десорбционные и каталитические характеристики, а также на эффективность сорбционного концентрирования углеводородов в условиях холодного старта.

Степень разработанности темы. Согласно литературным данным, модифицирование ряда цеолитов серебром позволяет значительно улучшить их адсорбционные свойства по отношению к ненасыщенным углеводородам. В последнее время наиболее активно исследуются цеолиты, содержащие

кластерное серебро, которые также проявляют каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. Однако изменение состояния одновременно сорбционных и каталитических центров одной системы в зависимости от состава исходного цеолита и реакционных условий изучены недостаточно. В литературе практически отсутствуют данные о сопоставлении свойств адсорбционно-каталитических систем в условиях холодного старта и при повышенных температурах.

Цель данной работы заключалась в выявлении основных физико-химических факторов, обеспечивающих заданные адсорбционно/десорбционные свойства серебросодержащих цеолитных материалов для создания адсорбционно-каталитической системы нейтрализации выхлопных газов бензинового двигателя в условиях холодного старта.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Предложить и обосновать подход к исследованию процессов адсорбции углеводородов в условиях холодного старта, позволяющий идентифицировать слабосвязанные и прочносвязанные формы адсорбированных молекул;

2. Исследовать влияние концентрации вводимого серебра на адсорбционную емкость и соотношение слабо-/прочносвязанных форм адсорбированного толуола.

3. Изучить влияние паров воды на адсорбционные свойства серебросодержащих цеолитов по отношению к толуолу;

4. Выявить взаимосвязь силикатного модуля и структуры исходного цеолита с адсорбционными свойствами серебросодержащих цеолитов по отношению к слабосвязанным и прочносвязанным формам адсорбированного толуола;

5. Исследовать характер изменения состояния адсорбционных центров цеолитов при повышенных температурах;

6. Изучить адсорбционно-каталитические свойства двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор».

Научная новизна:

1. Впервые установлены физико-химические закономерности по влиянию размера и формы каналов, а также цеолитного модуля серебросодержащих цеолитов на формирование слабо- и прочносвязанных форм адсорбированного толуола, в том числе в присутствии паров воды.

2. Впервые показано и обосновано квантово-химическими расчетами, что адсорбция прочносвязанного толуола на многоатомных кластерах серебра является более выгодной по сравнению с адсорбцией паров воды, в том числе с учетом гидрофильных свойств поверхности исходного цеолита ZSM-5.

3. Впервые установлено влияние температуры и состава реакционной среды на состояние и свойства серебросодержащих адсорбционных центров цеолитов.

4. Впервые получены данные о подвижности серебра при повышенных температурах и его переносе как с внешней поверхности кристаллитов цеолитов на оксид алюминия, используемый в качестве связующей компоненты, так и в обратном направлении.

5. Впервые продемонстрирована эффективность применения зонированной системы, состоящей из последовательно расположенных слоев 5%Ag/ZSM-5 и 5%Pd/Al₂O₃ и обеспечивающей адсорбционное концентрирование углеводородов до температуры 200 °С и их последующее окисление при повышении температуры.

Теоретическая значимость работы. Результаты проведенного исследования дополняют научные знания о влиянии пористой структуры и цеолитного модуля на адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов, модифицированных серебром, в том числе в присутствии паров воды. Дополнены представления об особенностях протекания процессов адсорбции и десорбции толуола на H⁺, Ag⁺ и Ag^{δ+} центрах цеолитов ZSM-5, ZSM-23, β и Y. Расширены научные представления о закономерностях конкурентной адсорбции ненасыщенных углеводородов и паров воды, а также о факторах, влияющих на стабильность цеолитных материалов и перераспределение активных компонентов между цеолитом и оксидом алюминия.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований была продемонстрирована эффективность двухкомпонентной адсорбционно-каталитической системы на основе Ag/ZSM-5 и Pd/γ-Al₂O₃ в нейтрализации выхлопных газов автомобильных бензиновых двигателей. Впервые проведены сопоставительные испытания образцов адсорбентов-катализаторов в условиях холодного старта и форсированного термического старения. Полученные данные могут быть использованы при внедрении двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор» для укомплектования автомобилей с бензиновыми двигателями.

Методология и методы диссертационного исследования. Научная методология исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в: системном подходе к литературному анализу современных исследований в области получения цеолитов, их модифицирования, в частности серебром, изучения их адсорбционно-десорбционных свойств, а также существующих подходов к решению проблемы холодного старта; выявлении проблем и поиска путей их решения; реализации предварительно спланированных и обоснованных экспериментов; применении физико-химических методов исследования образцов на различных стадиях приготовления и испытания; применении теоретического подхода к интерпретации экспериментальных результатов (в частности при моделировании конкурентной сорбции толуола и воды на серебросодержащих цеолитах); сравнении результатов экспериментов с литературными данными и обсуждении с ведущими специалистами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение концентрации ионообменного серебра в цеолите ведет к увеличению доли прочносвязанных форм адсорбированного толуола, в то время как Н-форма цеолита отвечает за слабосвязанные формы адсорбированного толуола.

2. При конкурентной адсорбции толуола и паров воды соотношение энергий их адсорбции определяется количеством атомов серебра, входящих в состав адсорбционного центра цеолита.

3. Адсорбционные и каталитические свойства серебросодержащих центров цеолита претерпевают существенные изменения под воздействием повышенных температур и реакционной среды, причем вклад углеводородов является определяющим.

4. В случае материалов, содержащих наночастицы серебра, изменение адсорбционных и каталитических свойств обусловлено перераспределением серебра между цеолитом и оксидом алюминия при повышенных температурах.

Достоверность полученных результатов основывается на проведении исследований на высоком методическом уровне с применением современных приборов и оборудования, а также на использовании комплекса современных физико-химических методов, согласованности результатов, полученных соискателем, с данными других исследователей.

Апробация работы

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на следующих всероссийских и международных конференциях: Всероссийская научная молодежная школа–конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (2008, Омск, Россия); IV Scientific Conference dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (2017, Novosibirsk, Russia); 6th International Conference on Material Science and Engineering Technology (2017, Seoul, Korea); XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (2018, Москва, Россия); 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (2018, Belgrade, Serbia), Юбилейная научная конференция «XXI век: Химия в жизнь» (2019, Омск, Россия).

Личный вклад соискателя

Автор диссертации участвовал в постановке цели и задач исследования, разработке методов испытания образцов и создании экспериментальных установок для проведения испытаний, самостоятельно осуществлял тестирование адсорбционно-каталитических свойств исследуемых систем, принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации данных адсорбционно-каталитических и физико-химических исследований, а также их представлении в формате докладов и научных публикаций. При подготовке к публикации результатов, полученных совместно с соавторами, вклад диссертанта был определяющим.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 9 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования (утвержденные приказом Минобрнауки России по состоянию на 3 августа 2018 г.), 2 статьи по материалам международных конференций, опубликованные в периодических изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, и 4 публикации в сборниках трудов российских и международных конференций.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, благодарностей и библиографии. Общий объем диссертации составляет 154 страницы, включая 100 рисунков и 13 таблиц. Библиография включает 163 наименования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии №14.581.21.0028 от 23 октября 2017 г. (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58117X0028), в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, поставлена цель и сформулированы задачи исследования, обозначены научная новизна работы и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор, посвященный общей проблеме нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей и, в частности, проблеме «холодного старта». Рассмотрены его причины, характеристики и методы решения. Особое внимание уделено адсорбционному методу, предполагающему использование материалов с заданными свойствами на основе цеолитсодержащих адсорбентов. Описаны химические свойства цеолитов и пути улучшения их адсорбционных свойств по отношению к углеводородам. Рассмотрена структура и свойства центров, ответственных за образование прочносвязанных форм ненасыщенных углеводородов, и мотивирован выбор наиболее перспективных образцов, в частности, модифицированного серебром цеолита ZSM-5. Акцентируется внимание на конкурентной адсорбции паров воды и CO. Описаны причины дезактивации адсорбентов и способы предотвращения процессов старения. Рассмотрено устройство каталитического блока, его состав, свойства и протекающие каталитические процессы. Подробно описаны трехмаршрутные катализаторы на основе палладия, их свойства, особенности и перспективы применения в разрабатываемой системе.

В заключение первой главы, на основании проведенного анализа литературных данных, сформулированы требования, которым должны

удовлетворять адсорбционная и каталитическая компоненты разрабатываемой двухкомпонентной системы.

Во второй главе представлена методическая часть работы, включающая методики приготовления катализаторов и описание физико-химических методов их исследования.

В работе были синтезированы и исследованы системы на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-23, β и γ , модифицированных серебром, и γ -Al₂O₃, модифицированного палладием. Приготовление образцов адсорбентов заключалось в нанесении серебра на цеолиты ионным обменом с последующими стадиями сушки и прокаливания. Приготовление моно- и биметаллических образцов катализаторов, содержащих Pd и Ag, проводили методом пропитки γ -Al₂O₃. При этом биметаллические образцы были получены последовательным нанесением металла с промежуточными стадиями сушки и прокаливания (либо только сушки), а также совместным нанесением из смешанного раствора.

Полученные порошки цеолитов смешивали в равных частях с γ -Al₂O₃ для исследования их адсорбционно-десорбционных свойств и термической стабильности, либо с Pd/ γ -Al₂O₃ для исследования каталитических свойств в экспериментах с зонированным расположением компонентов. В работе использовали гранулы размером 0.25-0.5 мм.

Количественное содержание металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Hitachi Z-8000. Изменение состояния активных центров цеолита HZSM-5 при нанесении Ag ионным обменом оценивали с помощью ЭПР спектрометра ERS-221 (ГДР) с использованием в качестве спиновых зондов молекул бензола. Съёмка рентгенофазовых дифрактограмм была выполнена на рентгеновском дифрактометре X'TRA (ThermoARL, Switzerland) с использованием излучения Cu-K α с длиной волны 1.5418 Å. Состояние Ag-содержащих активных центров оценивали по электронным спектрам диффузного отражения, полученным с использованием спектрометра UV-Vis 2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузионного отражения IRS-250A. Для определения текстурных характеристик использовали адсорбционные приборы Сорбтометр (фирма Катакон, Россия) и Sorptomatic-1900 (CarloErba, Италия). Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе STA-449C фирмы Netzsch в потоке воздуха. Исследование структуры и морфологии образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония), оснащённого энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 (Oxford Instruments). Для определения поверхностной концентрации нанесенного палладия использовали тестовую реакцию гидрогенолиза этана.

Исследование адсорбционно-десорбционных и каталитических свойств, а также термической стабильности проводили на оригинальных экспериментальных стендах: адсорбционно-десорбционная установка № 1 (АДУ-1) и установка форсированного термического старения (ФТС). Исключительной особенностью установки АДУ-1, схема которой представлена

на рисунке 1, является возможность быстрого нагрева образца, а также экспресс-анализ концентрации углеводородов с дискретностью 15 секунд. Полный профиль эксперимента представлен на рисунке 2. На первом этапе происходит адсорбция углеводорода, далее реактор продувают (десорбция слабосвязанных физически адсорбированных форм) и проводят термическую десорбцию хемосорбированного углеводорода в двух температурных интервалах: слабосвязанные формы - 100-200 °С и прочносвязанные формы - 200-400 °С.

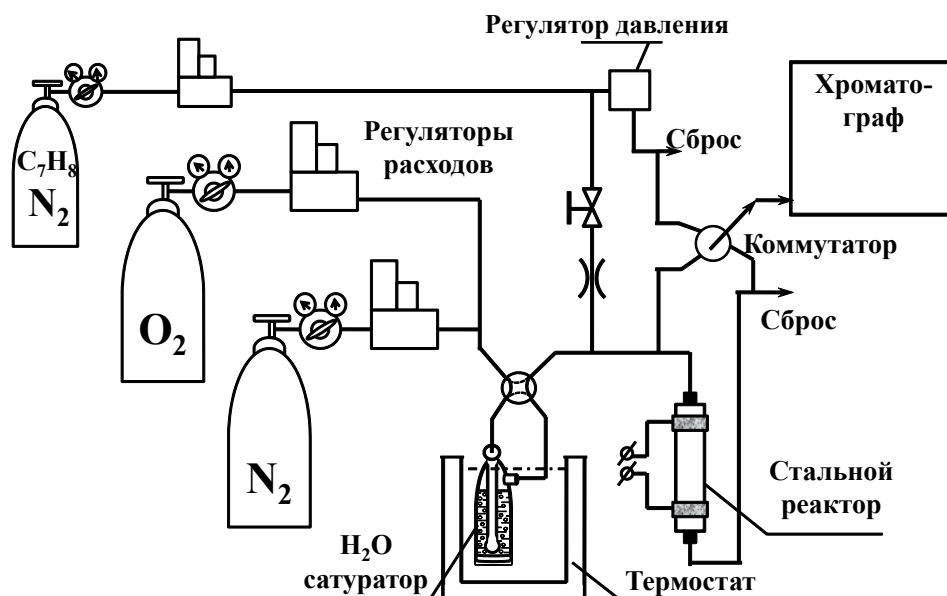


Рисунок 1 – Схема адсорбционно-десорбционной установки АДУ-1

Исследование конкурентной сорбции молекул пропилена и толуола проводили на примере цеолита Ag/Y. Эксперименты были проведены в замкнутом реакционном объеме (статическая вакуумная установка [1*,2*]) с напуском малых количеств углеводородов при скорости изменения температуры 10 °С/мин.

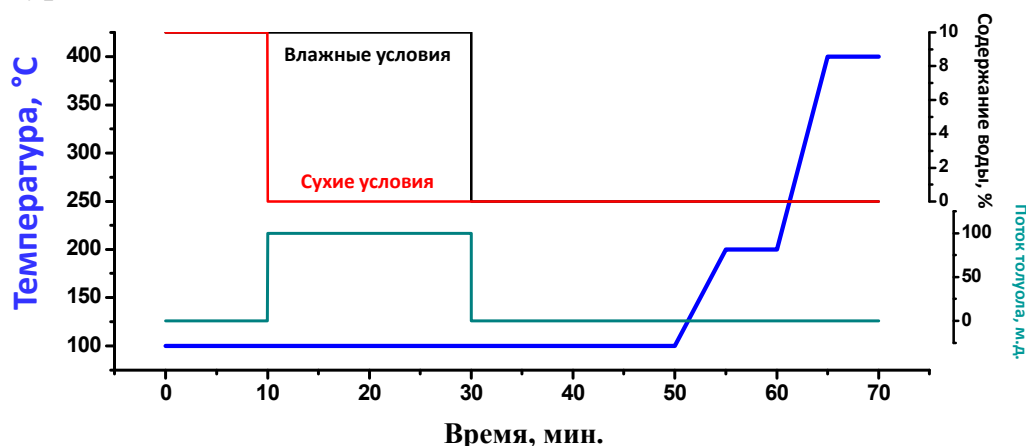


Рисунок 2 – Профиль эксперимента на установке АДУ-1

Термическую стабильность образцов исследовали методом ФТС [3*-5*]. Программа испытания каждого образца последовательно включала в себя

циклы нагрева/охлаждения в реакционной среде, содержащей CO (0.15 об.%), NO (0.015 об.%), углеводороды (метан – 36 м.д., пропилен – 50 м.д., толуол – 14 м.д.), O₂ (14.0 об.%) в азоте. Конечная температура циклов варьировалась и составляла 320 °С для двух первых циклов, 600 °С для третьего и четвертого циклов, 800 °С для пятого и шестого циклов, 400 °С для последнего цикла. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования влияния концентрации серебра на адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-5 и их обсуждение.

Образец 5% Ag/ZSM-5 был приготовлен методом ионного обмена и исследован методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спиновых зондов. Как следует из рисунка 3, на поверхности цеолита HZSM-5 после адсорбции бензола наблюдается образование катион-радикалов, детектируемых методом ЭПР. Для системы с нанесенным серебром наблюдается существенное уменьшение амплитуды сигнала (примерно в 2.5 раза) и, соответственно, концентрации катион-радикалов. Таким образом, можно полагать, что ионы серебра стабилизируются на акцепторных центрах цеолита.

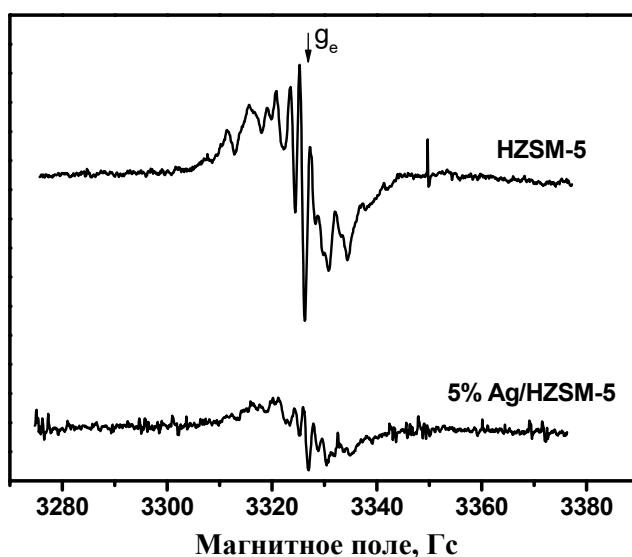


Рисунок 3 – ЭПР спектры катион-радикалов, образующихся после адсорбции бензола на поверхности исследуемых образцов

По данным метода рентгенофазового анализа (РФА) для исходных носителей наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам HZSM-5 и γ -Al₂O₃. Фазы металлического серебра и его оксида в случае исходных Ag-содержащих цеолитных образцов обнаружены не были. Анализ образцов после ФТС не показал наличия фаз Ag и Ag₂O для образца 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃, однако слабый пик Ag в районе 38.1° был обнаружен для образца с содержанием серебра 10%.

При исследовании Ag-содержащих образцов на основе γ -Al₂O₃, пик фазы металлического серебра не наблюдался только в случае образца 1%Ag/ γ -Al₂O₃, а, начиная с концентрации серебра 2.5%, фаза детектировалась вполне отчетливо.

Несмотря на отсутствие металлической фазы на исходных образцах по данным метода РФА, метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) характеризует полученные образцы относительно равномерным распределением серебра по цеолиту в виде частиц с преобладающим диаметром до 5 нм, что согласуется с литературными данными [6*]. На цеолите, как и на оксиде алюминия также присутствуют более крупные, округлые частицы металлического серебра, что свидетельствует о достаточно высокой подвижности ионообменного серебра и его способности к автовосстановлению, даже в условиях синтеза исходного образца (рисунок 4) [7*, 8*]. Обнаружено, что наряду с агрегацией частиц серебра в процессе ФТС также происходит и их редиспергирование на мелкие кластеры (см. рисунок 4 (а) и (б)).

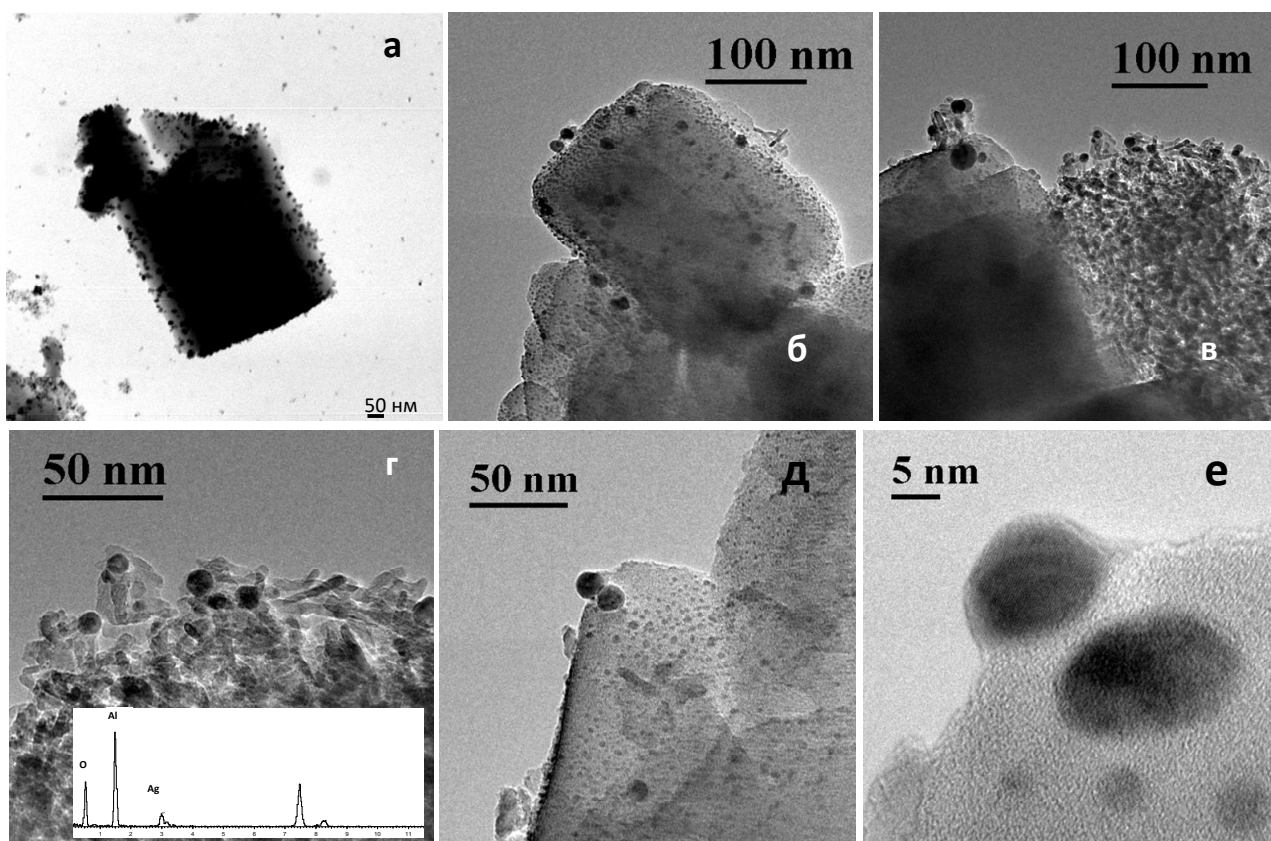


Рисунок 4 – Микроснимки ПЭМ образца 10%Ag/ZSM-5: исходный (а); после ФТС (д, е); после ФТС без углеводородов (б, в, г)

Адсорбционно-десорбционный эксперимент позволяет получить интегральные данные по четырём этапам: адсорбция толуола, продувка (десорбция) и термодесорбция в диапазонах слабо- (100-200 °С) и прочносвязанного (200-400 °С) толуола (рисунок 5). На крайнем участке возможны процессы термического разложения толуола.

На рисунке 6 видно, что цеолит в H^+ -форме не образует прочносвязанного толуола, тогда как с ростом количества Ag на цеолите увеличивается количество прочносвязанного толуола, десорбирующегося при температурах выше 200 °С. Образец на основе Ag/ γ -Al₂O₃ в смеси с H^+ -формой цеолита (HZSM-5) также проявил наличие прочносвязанного толуола (рисунок 6). Проведённые повторные испытания на установке АДУ-1 выявили

тенденцию к росту термодесорбции в высокотемпературной области (рисунок 7 (а)) при тенденции к уменьшению количества прочносвязанного толуола для образца Ag/ZSM-5 с серебром, локализованным на цеолите (рисунок 7 (б)).

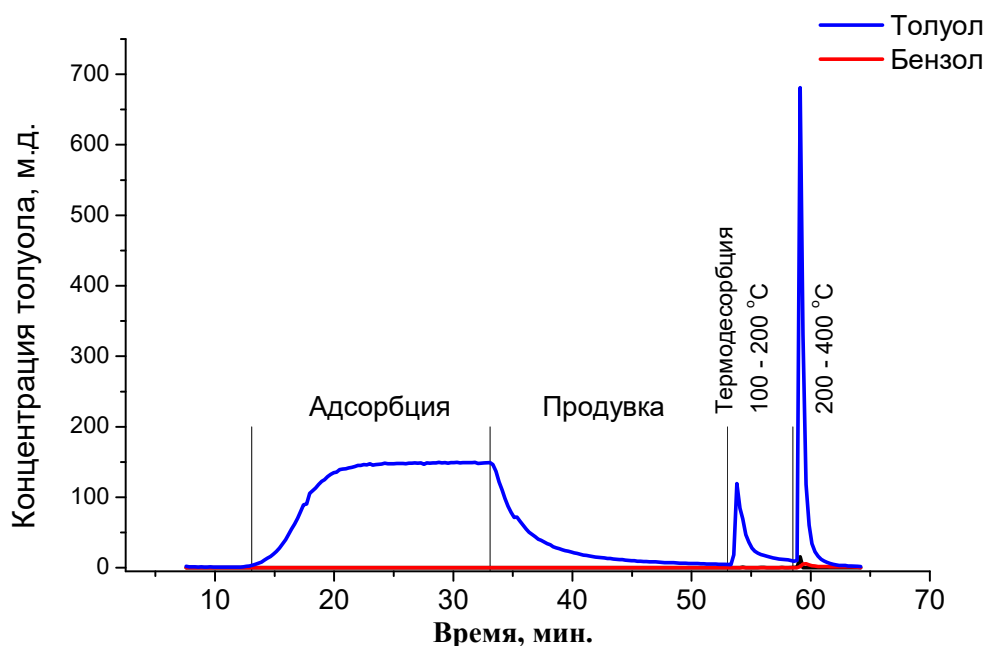


Рисунок 5 – Профиль концентрации толуола во время адсорбционно-десорбционного эксперимента (образец 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃)

Данные эффекты могут быть отнесены к переносу серебра, как с цеолита на оксид алюминия – в этом случае количество активных в адсорбции толуола центров уменьшается (рисунок 7 (б)), так и в противоположном направлении – с γ -Al₂O₃ на HZSM-5 (рисунок 7 (а)), что подтверждается методом ПЭМ (рисунок 8).

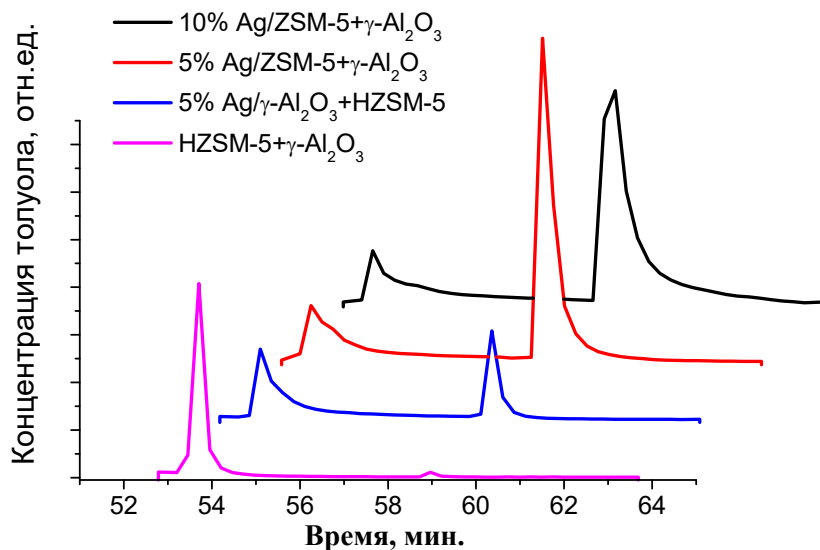


Рисунок 6 – Термодесорбция толуола в диапазоне температур 100-200 и 200-400 °С

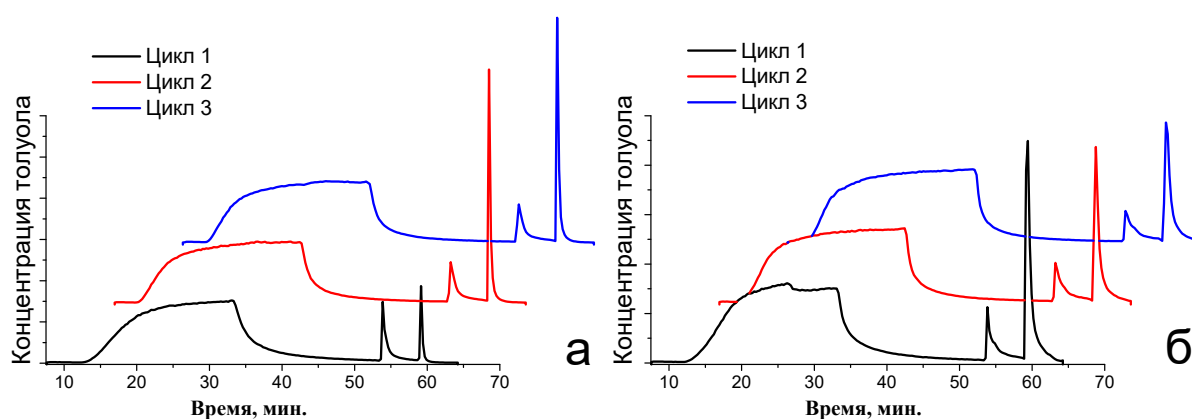


Рисунок 7 – Профили концентрации толуола образцов 5%Ag/γ-Al₂O₃+HZSM-5 (а) и 10%Ag/ZSM-5+γ-Al₂O₃ (б) в трёх циклах испытаний на установке АДУ-1

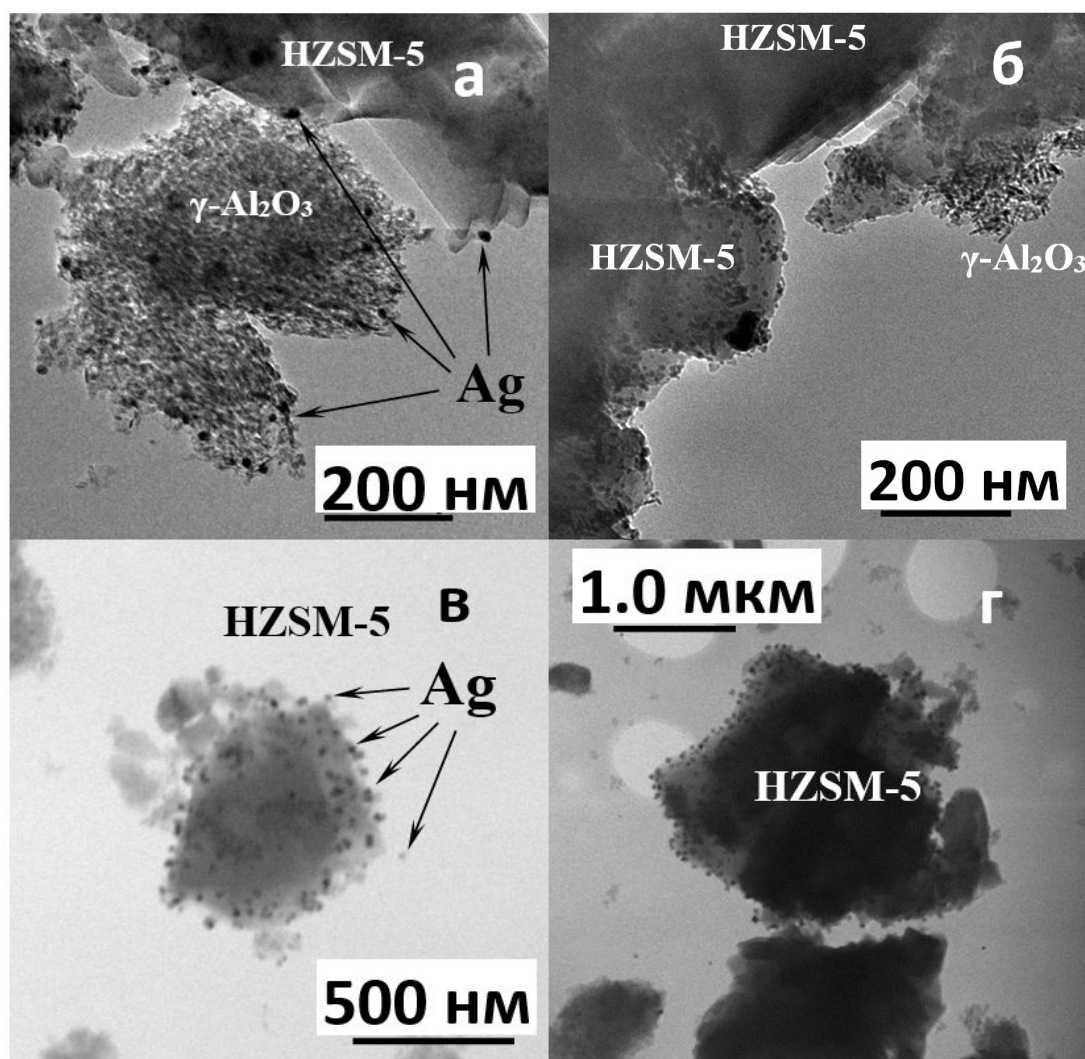


Рисунок 8 – Микроснимки ПЭМ образца 5%Ag/γ-Al₂O₃+HZSM-5 после ФТС

Из литературы известно, что силикатный модуль цеолита влияет на адсорбцию углеводородов в присутствии паров воды [9*]. В частности, высококремнистые цеолиты проявляют гидрофобные свойства, а цеолиты с большим содержанием алюминия более гидрофильны. Но чем меньше алюминия в цеолите, тем меньше центров для ионного обмена на Ag и,

следовательно, меньше прочносвязанного толуола [10*]. Для исследования влияния модуля цеолита ZSM-5 на его адсорбционные свойства была проведена серия экспериментов с образцами, различающимися соотношением Si/Al (модуль 30 и 71), в условиях холодного старта в присутствии и в отсутствии паров воды.

Обнаружено, что в присутствии паров воды для высокомодульного цеолита, содержащего 3% Ag, количество прочносвязанного толуола чуть больше чем у низкокремнистого, однако в обоих случаях цеолиты адсорбируют толуол меньше, чем в отсутствие паров воды (рисунок 9 (а)). Для 10%-го низкокремнистого образца ёмкость по прочносвязанному толуолу оказалась значительно выше.

Квантово-химические расчёты (метод DFT) подтвердили, что на моноатомных центрах адсорбция воды превалирует над адсорбцией толуола (рисунок 9 (б)) [11*]. Но уже на двухатомных кластерах энергия адсорбции воды снижается и становится ниже энергии адсорбции толуола. Таким образом, адсорбция прочносвязанного толуола на многоатомных кластерах должна быть выгоднее адсорбции паров воды, несмотря на гидрофильность исходного цеолита.

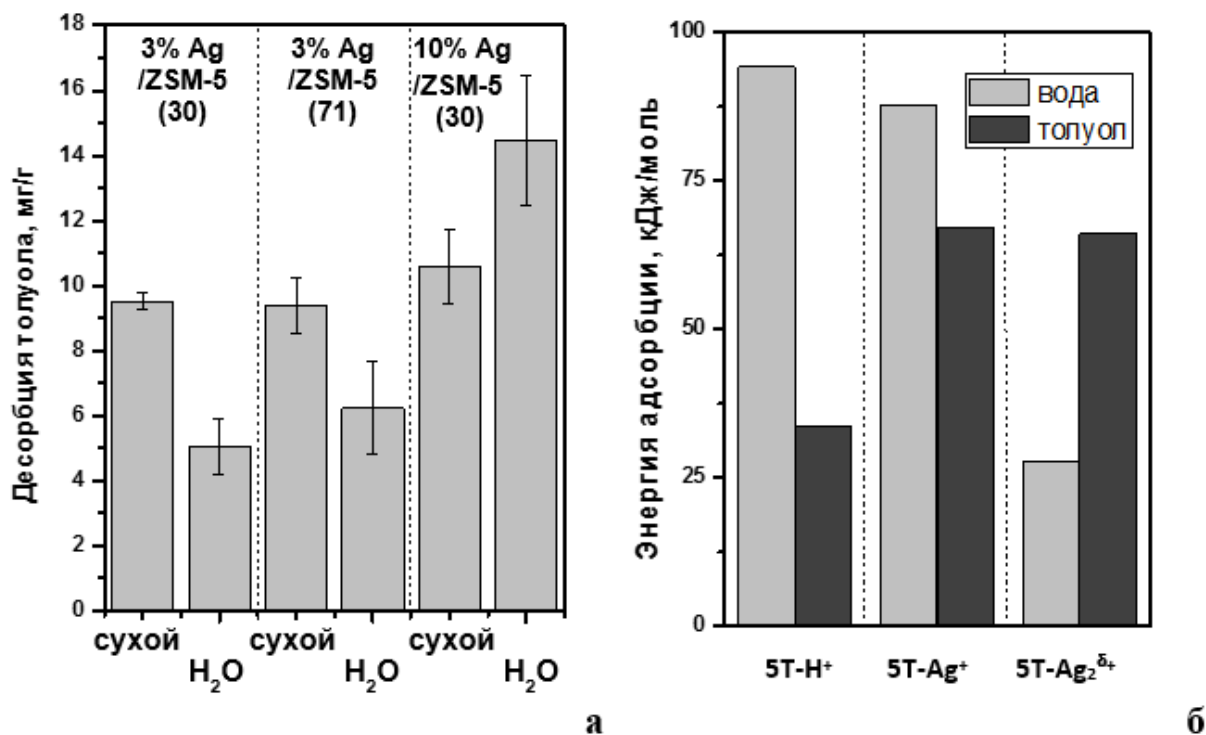


Рисунок 9 – (а) Количество прочносвязанного толуола на Ag/ZSM-5 в присутствии и отсутствии паров воды, для цеолитов 3%Ag/ZSM-5 (модуль 30 и 71) и 10%Ag/ZSM-5 (модуль 30). (б) Расчётная энергия адсорбции паров воды и толуола на различных кластерах серебра в цеолите

Испытания образца 5%Ag/ZSM-5, в котором серебро находится в ионной форме в каналах цеолита, на стабильность в условиях форсированного термического старения показали, что окисление CO протекает только в высокотемпературной области (рисунок 10 (а)). В области умеренных

температур происходит десорбция адсорбированных углеводородов с их парциальным окислением, что обуславливает увеличение концентрации CO в интервале температур 300-600 °C. В случае образца 10%Ag/ZSM-5 часть серебра находится на внешней поверхности цеолита в виде каталитически активных форм, что следует из конверсии CO при температурах 250-300 °C (рисунок 10 (б)). В ходе высокотемпературной обработки происходит их агломерация с образованием относительно крупных частиц (по данным ПЭМ), что приводит к снижению каталитической активности (смещение кривых в высокотемпературную область).

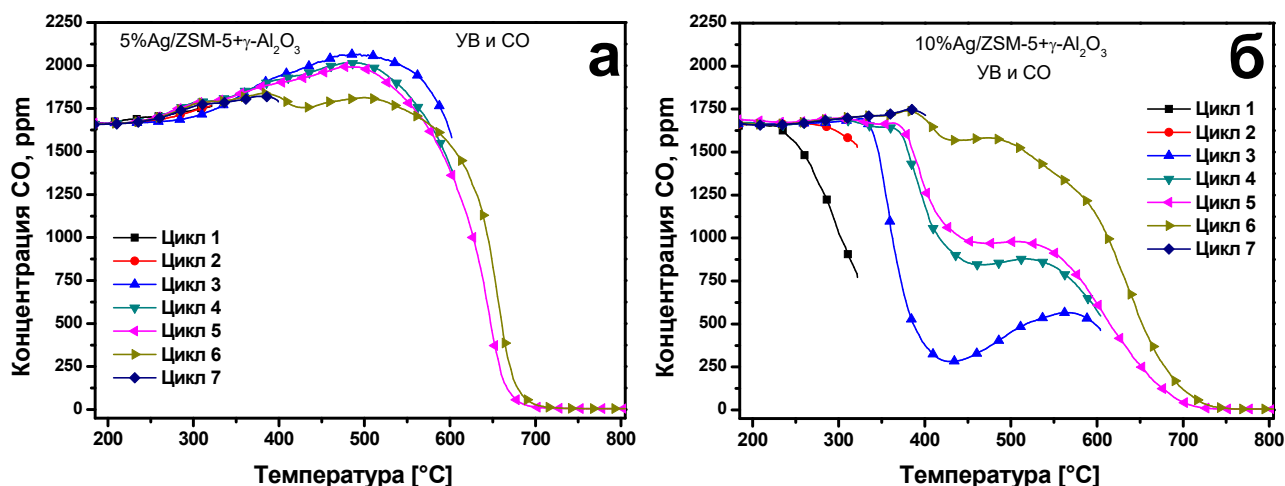


Рисунок 10 – Концентрационные профили CO в режиме ФТС для образцов 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃ (а) и 10%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃ (б)

В четвёртой главе диссертации приведены результаты исследований адсорбционно-десорбционных свойств β -цеолита и их обсуждение.

Прежде всего следует отметить, что нанесение серебра на β -цеолит привело к значительному падению $S_{\text{БЭТ}}$ образцов (рисунок 11) и, как следствие, к низкому количеству прочносвязанного толуола. При этом общая адсорбционная ёмкость по толуолу проходит через максимум при концентрации серебра 6-8%. Количество прочносвязанного толуола при варьировании содержания серебра меняется не так существенно, в результате чего доля прочносвязанных форм снижается. Причиной снижения общей адсорбционной ёмкости по толуолу при высоком содержании серебра является слабое взаимодействие «металл-цеолит», что приводит к агломерации частиц. Формирование крупных агломератов серебра на поверхности цеолита в ходе длительного термического старения подтверждено методами ЭСДО и ПЭМ для образцов с высоким содержанием металла. Следует отметить, что по общей ёмкости толуола образцы на основе β -цеолита значительно уступают образцам на основе цеолита ZSM-5.

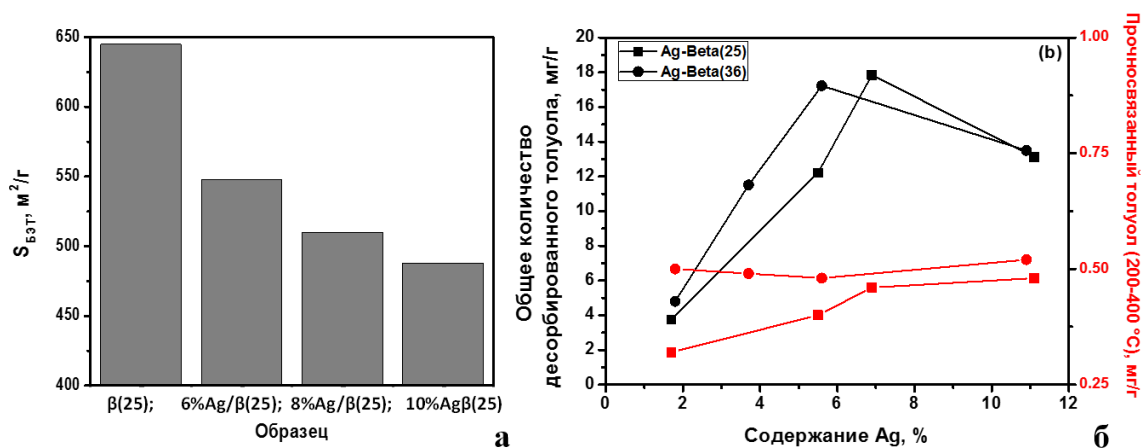


Рисунок 11 – Влияние содержания Ag на удельную поверхность ($S_{БЭТ}$) β -цеолита с модулем 25 (а) и количество слабосвязанного и прочносвязанного толуола на Ag/ β цеолитах с модулями 25 и 36 (б)

В пятой и шестой главах диссертации приведены результаты исследований адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов Ag/ZSM-23 и Ag/Y и их обсуждение.

Цеолит Ag/ZSM-23 с модулем 100 (синий профиль на рисунке 12 (а)), ввиду высокого содержания кремния, характеризуется низкой $S_{БЭТ}$ и содержит мало ионообменного серебра. Это объясняет плохую адсорбцию толуола на данном цеолите и быструю дезактивацию в условиях ФТС. Кроме того, внедрение Ag в цеолит сопровождается резким уменьшением поверхности за счёт блокировки каналов и разрушением структуры цеолита. Так, методом РФА продемонстрировано разрушение структуры цеолита с появлением сигнала фазы SiO_2 , а метод ПЭМ показал декорирование немногочисленных кластеров серебра слоем SiO_2 .

Цеолит Ag/Y (модуль 6) наоборот содержит много ионообменного серебра и сохраняет высокую поверхность. Для него наблюдаются обе формы адсорбции толуола (рисунок 12 (б)), а также его парциальное окисление в условиях ФТС. Однако для использования в качестве углеводородной ловушки количество слабосвязанных форм толуола, десорбирующегося до 200 °С, слишком велико. Более того, эксперименты, проведенные в статической вакуумной установке, показали, что прочносвязанные формы углеводородов (толуол, пропилен) не десорбируются полностью, а образуют коксовые отложения, устойчивые даже при нагреве в кислороде. Таким образом, данный вид цеолита малоперспективен ввиду быстрого снижения адсорбционной емкости в ходе практической эксплуатации.

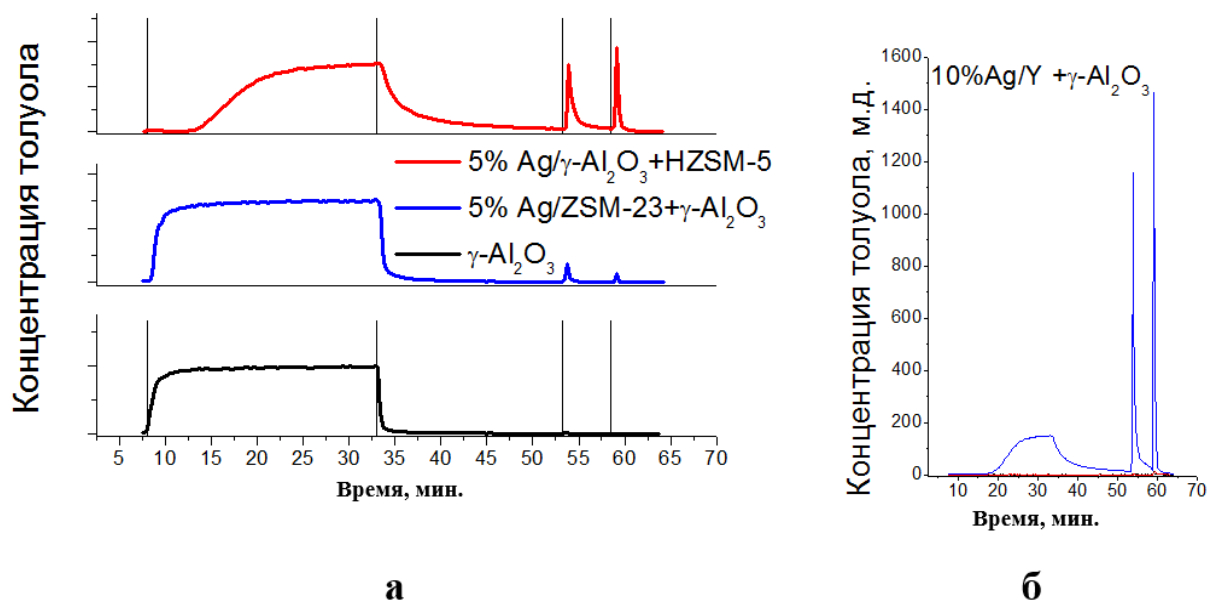


Рисунок 12 – Профили концентрации толуола для образца 5%Ag/ZSM-23+ γ -Al₂O₃ в сравнении с образцами γ -Al₂O₃ и 5%Ag/ γ -Al₂O₃+HZSM-5 (а) и образцом 10%Ag/Y+ γ -Al₂O₃ (б)

В седьмой главе диссертации приведены результаты исследований двухкомпонентных систем и их обсуждение. Были изучены комбинированные образцы Ag/ZSM-5 и Pd/ γ -Al₂O₃, а также образец 2.5%Ag/2.5%Pd/ γ -Al₂O₃ (последовательное нанесение), содержащий оба металла на γ -Al₂O₃ в смеси с HZSM-5.

Согласно данным РФА, для биметаллических систем пик серебра наблюдается только в случае образца, приготовленного последовательным нанесением палладия на γ -Al₂O₃, сушкой и прокаливанием, и нанесением серебра. Палладий проявляется в виде фазы оксида, пропорционально его содержанию в образце.

Исследование образца 2.5%Pd/ γ -Al₂O₃+HZSM-5 после ФТС методом ПЭМ показало, что палладий находится в виде частиц, локализованных на γ -Al₂O₃. Следует отметить, что для серебра был обнаружен высокотемпературный перенос с оксида алюминия на чистый цеолит с локализацией в его каналах, а также с внешней поверхности цеолита на оксид алюминия, как было описано выше. Перенос палладия в данных условиях не наблюдали.

Испытание зонированных образцов двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор» было проведено на адсорбционно-десорбционной установке АДУ-1 (рисунок 13) для тестирования эффективности предложенной схемы, а именно – последовательного расположения по ходу потока адсорбционного блока (Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃) и каталитического блока (Pd/ γ -Al₂O₃).

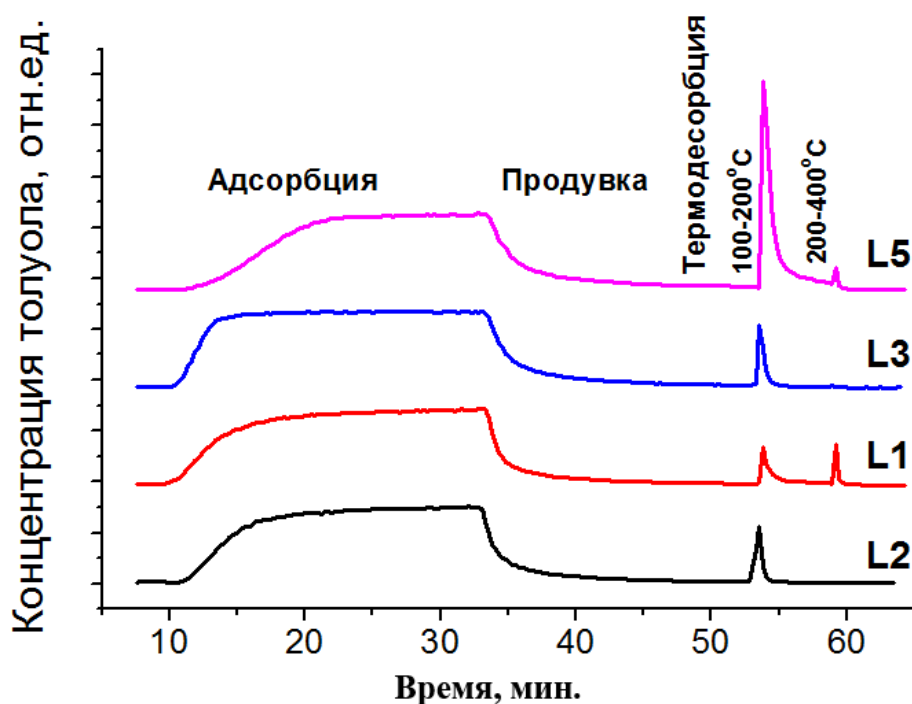


Рисунок 13 – Профили концентрации толуола для образцов адсорбентов-катализаторов с зонированной загрузкой:

L1 - верх: 5%Pd/ γ -Al₂O₃+ γ -Al₂O₃, низ: 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃;

L2 - верх: 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃, низ: 5%Pd/ γ -Al₂O₃ + γ -Al₂O₃;

L3 - верх: HZSM-5 + γ -Al₂O₃, низ: 2.5%Ag+2.5%Pd(совм.пропит)/ γ -Al₂O₃;

L5 - верх: 5%Ag/Y+ γ -Al₂O₃, низ: 5%Pd/ γ -Al₂O₃ + γ -Al₂O₃

Эффективность данной схемы может быть оценена по следующим критериям:

1. Образец должен эффективно адсорбировать толуол;
2. Десорбция преобладающей части толуола должна происходить при температурах выше 200 °C;
3. В температурном диапазоне 200-400 °C на выходе должно быть минимальное количество толуола (каталитический слой должен эффективно дожигать толуол, десорбирующийся в этом интервале температур).

Как видно из Рисунок 13, образец L2 (верхний слой – 5%Ag/ZSM-5+ γ -Al₂O₃, нижний слой – 5%Pd/ γ -Al₂O₃ + γ -Al₂O₃) отвечает всем заявленным требованиям и может быть рекомендован как наиболее эффективная двухкомпонентная система.

ВЫВОДЫ

1. Для цеолитов ZSM-5, ZSM-23, β и Y показано, что основными факторами, определяющими адсорбционно/десорбционные свойства цеолитных материалов, являются силикатный модуль и структура исходного цеолита, а также концентрация вводимого серебра. В зависимости от реакционных условий адсорбционные центры претерпевают существенные изменения, что сказывается на эффективности адсорбционного концентрирования углеводородов.

2. Установлено, что при модифицировании цеолита ZSM-5 серебром прочность адсорбции непредельных углеводородов увеличивается, а температура, необходимая для их десорбции, возрастает. Увеличение концентрации серебра в цеолите до 10% способствует увеличению доли прочносвязанных форм толуола до 0.74. Адсорбционная емкость цеолита 10%Ag/ZSM-5 составила 139.4 мг/г.

3. На примере системы Ag/ZSM-5 показано, что пары воды конкурируют с толуолом за активные центры Ag^+ цеолита. Чувствительность Ag-содержащих центров к присутствию паров воды уменьшается с появлением кластерного серебра и ростом размера частиц серебра за счёт уменьшения энергии адсорбции молекул воды.

4. Для Ag-содержащего β -цеолита установлено, что оптимальное содержание серебра составляет 6-8 %. При большем содержании серебра локализуется на внешней поверхности цеолита в виде агломератов, блокирующих каналы, что приводит к ухудшению адсорбционных свойств. Максимальное значение адсорбционной емкости для цеолита 8%Ag/ β составило 17.9 мг/г.

5. Методом РФА показано, что серебро в цеолитах находится преимущественно в рентгеноаморфном состоянии. В ходе форсированного термического старения происходит перенос серебра с ионных центров, восстановление и агломерация металлических частиц. Также обнаружен перенос серебра с цеолита на оксид алюминия и в обратном направлении.

6. Установлено, что на цеолите центры с ионным серебром не активны в окислении CO в присутствии ненасыщенных углеводородов. Активность в окислении CO появляется с образованием кластеров и металлических частиц серебра. Причинами дезактивации являются агломерация частиц серебра, а также их декорирование оксидом кремния в случае высокомодульного цеолита.

7. Установлено, что прочность закрепления серебра зависит от структуры цеолита и его модуля. В случае ZSM-23 с наименьшим количеством алюминия (модуль 100) формирование фазы серебра не происходит даже после высокотемпературного старения. На образцах Ag/Y (модуль 6) с максимальным количеством Al металлическая фаза серебра детектируется уже после стадии приготовления. Цеолит ZSM-5 (модуль 23) занимает промежуточное положение, удерживая серебро в ионной (рентгеноаморфной) форме после высокотемпературных обработок даже в случае высокой концентрации Ag (10%).

8. Предложена биметаллическая система «адсорбент/катализатор», состоящая из последовательно расположенных слоев 5%Ag/ZSM-5 и 5%Pd/Al₂O₃ и обеспечивающая эффективное адсорбционное концентрирование углеводородов до температуры 200 °С и их последующее окисление при повышении температуры.

9. Разработан подход к исследованию процессов адсорбции углеводородов в условиях холодного старта, позволяющий идентифицировать слабосвязанные и прочносвязанные формы адсорбированных молекул за счёт

быстрого двухступенчатого нагрева в температурных интервалах 100-200 °С и 200-400 °С.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. **Temerev V. L.** Purification of exhaust gases from gasoline engine using adsorption-catalytic systems. Part 1: trapping of hydrocarbons by Ag-modified ZSM-5 / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, K. N. Iost, L. V. Pirutko, S. V. Cherepanova, R. M. Kenzhin, V. O. Stoyanovskii, M. V. Trenikhin, D. A. Shlyapin // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 127, is. 2. – P. 945–959. – DOI: 10.1007/s11144-019-01588-8. (*Web of Science*).

2. **Temerev V. L.** Effect of Ag loading on the adsorption/desorption properties of ZSM-5 towards toluene / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, T. N. Afonassenko, K. N. Iost, Y. S. Kotolevich, V. P. Baltakhinov, P. G. Tsyrl'nikov // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – Vol. 119, is. 2. – P. 629–640. – DOI: 10.1007/s11144-016-1060-3. (*Web of Science*).

3. Афонасенко Т. Н. Влияние кислотности цеолита и его модифицирования церием и цирконием на активность и термическую стабильность Pd/beta в реакции глубокого окисления толуола / Т. Н. Афонасенко, П. Г. Цырульников, К. Н. Иост, **В. Л. Темерев**, Д. А. Шляпин, А. Б. Аюпов, Д. Ф. Хабибуллин // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 1. – С. 34–39.

в переводной версии журнала, входящей в Web of Science:

Afonassenko T. N. Effect of the Acidity of a Zeolite and Its Modification with Cerium and Zirconium on the Activity and Thermal Stability of Pd/beta in the Reaction of Deep Toluene Oxidation / T. N. Afonassenko, P. G. Tsyrl'nikov, K. N. Iost, **V. L. Temerev**, D. A. Shlyapin, A. B. Ayunov, D. F. Khabibullin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82, № 1. – P. 32–37. – DOI: 10.1134/S1070427209010078.

Статьи в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Scopus:

4. **Temerev V. L.** Adsorption-catalytic properties of Ag-modified ZSM-23 [Electronic resource] / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, K. N. Iost, L. V. Pirutko, S. V. Cherepanova, M. V. Trenikhin, T. I. Gulyaeva, G. G. Savel'eva, A. A. Popov, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, D. A. Shlyapin // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143 : 21st Century: Chemistry to Life. Omsk, Russia, April 24–26, 2019. – Article number 020026. – 6 p. – URL: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.5122925?class=pdf> (access date: 26.08.2019). – DOI: 10.1063/1.5122925.

5. **Temerev V. L.** Enhanced adsorption properties of ag-loaded β -zeolite towards toluene / V. Temerev, A. Vedyagin, K. Iost, T. Afonassenko, P. Tsyrl'nikov //

Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 917 : 6th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2017). Seoul, South Korea, October 20–22, 2017. – P. 180–184. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.917.180.

Статьи в прочих научных изданиях:

6. **Темерев В. Л.** Адсорбционно-каталитическая система на основе Ag/ZSM-5 и Pd/ γ -Al₂O₃ для нейтрализации автомобильного выхлопа в условиях холодного старта / В. Л. Темерев, А. А. Ведягин, К. Н. Иост, Л. В. Пирютко, Е. В. Староконь, Ю. В. Шубин, П. Е. Плюснин, С. В. Черепанова, А. М. Володин, Р. М. Кенжин, В. О. Стояновский, Д. А. Шляпин // XXXV Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Москва, 12–15 марта 2018 г. – 2018. – С. 67.

7. **Temerev V. L.** Effect of the Si/Al Ratio on the Adsorption/Desorption Properties of Zeolites Towards Toluene / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, T. N. Afonassenko, K. N. Iost, V. P. Baltakhinov, P. G. Tsyurul'nikov // IV Scientific Conference dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov : Abstracts. Novosibirsk, April 19–21, 2017. – Novosibirsk, 2017. – P. 182.

8. **Темерев В. Л.** Исследование адсорбционно - десорбционных характеристик образцов на основе ZSM-5 и бета-цеолита, модифицированных Ag, для обезвреживания углеводородов при «холодном старте» / В. Л. Темерев, Т. Н. Афонасенко, В. П. Балтахинов, К. Н. Иост, П. Г. Цырульников // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : материалы всероссийской научной молодежной школы–конференции. Омск, 19–23 мая 2008 г. – Омск, 2008. – С. 221–223.

9. **Temerev V. L.** Synthesis of Ag-Modified Adsorptive-Catalytic Systems Based on ZSM-5 and γ -Al₂O₃ and Their Study under «Cold Start» Conditions / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, K. N. Iost, L. V. Pirutko, E. V. Starokon, Y. V. Shubin, P. E. Plyusnin, S. V. Cherepanova, A. M. Volodin, R. M. Kenzhin, V. O. Stoyanovskii, D. A. Shlyapin // 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry. Belgrade, Serbia, September 24–28, 2018. – Belgrade, 2018. – Vol. 1. – P. 205–208.

Список цитируемой литературы

1*. Panov G. I. New reaction of anion radicals O[–] with water on the surface of FeZSM–5 / G. I. Panov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, E. A. Paukshtis, V. N. Parmon // J. Catal. Academic Press. – 2008. – Vol. 254, – N 1. – P. 110–120.

2*. Starokon E. V. Mechanisms of Iron Activation on Fe–Containing Zeolites and the Charge of α –Oxygen / E. V. Starokon, K. A. Dubkov, L. V. Pirutko, G. I. Panov // Top. Catal. – 2003. – Vol. 23, – N 1. – P. 137–143.

3*. Vedyagin A. A. Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd–Rh Alloy Catalysts / A. A. Vedyagin, M. S. Gavrilov, A. M. Volodin, V. O. Stoyanovskii, E. M. Slavinskaya, I. V. Mishakov, Y. V. Shubin // Top. Catal. – 2013. – Vol. 56, – N 11. – P. 1008–1014.

4*. Vedyagin A. A. Effect of Alumina Phase Transformation on Stability of Low-Loaded Pd-Rh Catalysts for CO Oxidation / A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, V. O. Stoyanovskii, R. M. Kenzhin, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, I. V. Mishakov // *Top. Catal.* – 2017. – Vol. 60, – N 1. – P. 152–161.

5*. Vedyagin A. A. Effect of metal-metal and metal-support interaction on activity and stability of Pd-Rh/alumina in CO oxidation / A. A. Vedyagin, A. M. Volodin, R. M. Kenzhin, V. O. Stoyanovskii, Y. V. Shubin, P. E. Plyusnin, I. V. Mishakov // *Catal. Today. Elsevier.* – 2017. – Vol. 293–294. – P. 73–81.

6*. Yang H. Synthesis, characterization and evaluations of the Ag/ZSM-5 for ethylene oxidation at room temperature: Investigating the effect of water and deactivation / H. Yang, C. Ma, Y. Li, J. Wang, X. Zhang, G. Wang, N. Qiao, Y. Sun, J. Cheng, Z. Hao // *Chem. Eng. J. Elsevier.* – 2018. – Vol. 347. – P. 808–818.

7*. Li Z. Oxidation Catalysis by Nanoscale Gold, Silver, and Copper / Z. Li, S. G. Divakara, R. M. Richards // *Advanced Nanomaterials. John Wiley & Sons, Ltd.* – 2010. – P. 333–364.

8*. De Cremer G. Characterization of Fluorescence in Heat-Treated Silver-Exchanged Zeolites / G. De Cremer, E. Coutiño-Gonzalez, M. B. J. Roefsaers, B. Moens, J. Ollevier, M. V. der Auweraer, R. Schoonheydt, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, J. Hofkens, D. E. De Vos, B. F. Sels, T. Vosch // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society.* – 2009. – Vol. 131, – N 8. – P. 3049–3056.

9*. Burke N. R. The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control / N. R. Burke, D. L. Trimm, R. F. Howe // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier.* – 2003. – Vol. 46, – N 1. – P. 97–104.

10*. Lee J. Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward / J. Lee, J. R. Theis, E. A. Kyriakidou // *Appl. Catal. B Environ.* – 2019. – Vol. 243. – P. 397–414.

11*. Temerev V. L. Effect of Ag loading on the adsorption/desorption properties of ZSM-5 towards toluene / V. L. Temerev, A. A. Vedyagin, T. N. Afonassenko, K. N. Iost, Y. S. Kotolevich, V. P. Baltakhinov, P. G. Tsyrulnikov // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2016. – Vol. 119, – N 2. – P. 629–640.

ТЕМЕРЕВ Виктор Леонидович

Серебро- и палладий-содержащие системы «адсорбент/катализатор» для
решения проблемы холодного старта двигателей внутреннего сгорания

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 25.10.2019 г.

Формат 60x84 1/16 Бумага ColorCopy

Оперативный способ печати.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Заказ № 379

Отпечатано в ООО "Издательский центр КАН"

644122, г. Омск, ул. Красный Путь, 30

Тел.: (3812)24-70-79; 8-904-585-98-84

E-mail: pc_kan@mail.ru