

На правах рукописи

ВЕДЯГИН Алексей Анатольевич

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

02.00.15 – кинетика и катализ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

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

Официальные оппоненты: **Максимов Антон Львович**, доктор химических наук, проф., член-корреспондент РАН, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, директор

Кутепов Борис Иванович, доктор химических наук, проф., Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение ФГБУН Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, заведующий лабораторией

Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Защита состоится «24» июня 2020 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при ФГБУН Институт проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1, и на сайте ИПХФ РАН <http://www.icp.ac.ru>.

Автореферат разослан «23» марта 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.082.02, д.х.н.



Джабиев
Таймураз Савельевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В последние десятилетия наблюдается резкий рост уровня автомобилизации населения стран мира (среднее количество индивидуальных легковых автомобилей, приходящихся на 1000 жителей). В частности, объем мировых продаж легковых автомобилей только за период 2007–2017 гг. возрос на 38 % с 53 до 73 млн. шт. [1]. Немаловажную роль в мировых тенденциях сыграл Китай, для которого увеличение объема импорта в указанный период было рекордным и составило 351 %. Несмотря на то, что в России объем импорта автотранспорта сократился на ~ 64 %, увеличение объемов внутреннего производства обеспечило России 43 место в мировом рейтинге по уровню автомобилизации.

В связи с наблюдаемыми тенденциями, проблема борьбы с загрязнениями атмосферы выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания приобретает особую актуальность. К настоящему моменту доля загрязняющих веществ, выделяемых в атмосферу автомобилями, в общем объеме загрязнений оценивается в 70-80 %. Это приводит к ужесточению систем нормирования автомобильных выхлопов во всем мире. Для снижения негативного воздействия автотранспорта на окружающую среду применяются каталитические конвертеры [2-5]. В частности, для нейтрализации выхлопов бензиновых двигателей внутреннего сгорания применяют так называемые трехмаршрутные катализаторы, основная функция которых – это одновременное окисление несгоревших углеводородов и CO, а также восстановление оксидов азота. В качестве активных компонентов, катализирующих перечисленные процессы, используют металлы платиновой группы [6-8]. Следует отметить, что эффективность современных трехмаршрутных катализаторов выглядит очень внушительно по сравнению с катализаторами, используемыми три с половиной десятилетия назад [9]. При этом для того, чтобы соответствовать жестким экологическим требованиям, производители вынуждены увеличивать содержание благородных металлов в составе каталитических композиций, что приводит к удорожанию каталитического конвертера. Переход к сверхнизким загрузкам благородных металлов затруднен по причине относительно быстрой дезактивации трехмаршрутных катализаторов, происходящей в результате длительного высокотемпературного воздействия [10, 11]. По мере совершенствования технологий производства двигателей внутреннего сгорания средняя температура выхлопных газов будет понижаться, что, с одной стороны, снимет проблему термической стабильности катализаторов, но, с другой

стороны, резко усложнит задачу нейтрализации загрязнителей при более низкой температуре. Таким образом, существует потребность в разработке и создании новых более эффективных каталитических систем, устойчивых в условиях функционирования каталитического конвертера в ходе его длительной эксплуатации. Следует также отметить, что для эффективной работы катализатора требуются повышенные температуры (200 °С и выше), поэтому возникает сопряженная проблема, связанная с проскоком непрореагировавших углеводородов при холодном запуске двигателя. Данная проблема получила название проблемы холодного старта [12, 13]. Для ее решения в состав каталитического конвертера вводят углеводородные ловушки на основе цеолитов [14]. Ввиду того, что высокотемпературное поведение цеолитов мало изучено, актуальным представляется подбор цеолитсодержащих композиций, стабильных в жестких условиях функционирования трехмаршрутного катализатора.

Целью данной работы является разработка физико-химических основ приготовления высокоэффективных и стабильных трехмаршрутных катализаторов с низким содержанием палладия и родия, а также цеолитсодержащих материалов для улавливания углеводородов в условиях холодного старта, для практического применения в системах нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания.

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

1. Разработать методики физико-химического анализа трехмаршрутных катализаторов с низким содержанием благородных металлов;
2. Изучить физико-химические закономерности высокотемпературного взаимодействия палладия и родия с оксидными носителями, установить причины их дезактивации;
3. Исследовать вклад фазовых превращений носителей в процессы дезактивации трехмаршрутных катализаторов;
4. Определить условия самопроизвольной реактивации трехмаршрутных катализаторов;
5. Исследовать возможность стабилизации катализаторов путем целенаправленного контроля взаимодействий типа «металл-носитель» и «металл-металл» в нанесенных биметаллических Pd-Rh катализаторах;
6. Оценить применимость разработанных подходов к стабилизации катализаторов для приготовления опытных образцов на основе коммерческих носителей;

7. Провести скрининг цеолитсодержащих материалов для улавливания углеводородов в условиях холодного старта, исследовать их термическую стабильность в ходе высокотемпературных обработок.

Научная новизна:

С использованием разработанного комплексного подхода впервые проведена диагностика состояния нанесенных палладиевых и родиевых катализаторов на основе оксидных носителей с низким содержанием благородных металлов, позволившая выявить физико-химические закономерности высокотемпературного поведения данных систем. Установлены факторы, влияющие на дезактивацию трехмаршрутных катализаторов в различных экспериментальных условиях.

Впервые показана роль поверхностных электрон-донорных центров оксидов алюминия и циркония, детектируемых при помощи метода ЭПР спиновых зондов, в стабилизации палладия в высокодисперсном состоянии.

Впервые показано, что важным фактором, влияющим на условия стабилизации активных центров на $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах и на их каталитические свойства, является наличие на их поверхности хемосорбированной воды. Гидроксильные группы, присутствующие на поверхности носителя, участвуют в процессе закрепления на ней ионов Pd^{2+} , могут входить в координационную сферу этих ионов и оказывать влияние на протекание каталитических процессов.

Впервые проведено детальное исследование взаимодействия ионов родия с оксидными носителями ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ мас.}\% \text{ La}_2\text{O}_3$, CeO_2) и показано, что во всех случаях реализуются различные механизмы диффузии родия в объем носителя. Локализация и характер распределения ионов родия в объеме носителя также различен. Наиболее негативное воздействие родия наблюдается в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и CeO_2 , что выражается в виде его необратимой инкапсуляции в фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или местах локального уплотнения оксида церия соответственно.

Впервые показано, что в случае нанесенных биметаллических наночастиц сплавного типа с соотношением $\text{Pd}:\text{Rh} = 3:2$ проявляется синергический эффект. Продемонстрировано, что целенаправленный синтез метастабильных сплавов палладия и родия может быть решением проблемы их высокотемпературной дезактивации.

Для системы $0.5\%\text{Rh}/\text{Zr}_{0.57}\text{Ce}_{0.33}\text{Y}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ впервые показана высокотемпературная реактивация в окислительной атмосфере, ранее наблюдаемая только для палладийсодержащих трехмаршрутных катализаторов. Установлено, что причина наблюдаемого явления связана с

выходом металла из объема носителя на поверхность и его последующим восстановлением в стехиометрических условиях.

Впервые в качестве предшественника активного компонента для синтеза палладий-родиевых трехмаршрутных катализаторов были использованы двойные комплексные соли. Показано, что природа комплексного соединения влияет на активность и термическую стабильность биметаллических катализаторов. При использовании органической двойной комплексной соли концентрация донорных центров на поверхности оксида алюминия заметно возрастает, что усиливает стабилизирующий эффект. Диффузия родия в объем носителя существенно снижается, что подтверждается данными метода фотолуминесцентной спектроскопии, а также тестированием исходных и состаренных образцов в реакции гидрогенолиза этана. Впервые показана возможность применения данного синтетического подхода для приготовления катализаторов на основе коммерческих носителей.

Проведен скрининг цеолитных материалов, используемых в качестве углеводородных ловушек для решения проблемы холодного старта. Установлены факторы, определяющие адсорбционную емкость цеолитов по отношению к ненасыщенным углеводородам. Показано, что введение серебра в ионообменные позиции цеолита позволяет не только улучшить его адсорбционную емкость, но и изменить характер конкурентной сорбции углеводородов и паров воды.

Показана эффективность зональной загрузки адсорбента и катализатора в реактор, в результате чего обеспечивается эффективное улавливание углеводородов цеолитом при температурах ниже 200 °С и их последующее окисление на катализаторе при более высоких температурах.

Степень разработанности темы. Производство и массовое внедрение трехмаршрутных катализаторов началось более 45 лет назад [3]. За это время количество произведенных автомобилей в мировом масштабе увеличилось более чем на порядок, в результате чего вклад загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу от автомобильного транспорта, в общем объеме загрязнений стал преобладающим. В качестве мер по урегулированию автомобильных выбросов и снижению их негативного воздействия на окружающую среду в большинстве стран на законодательном уровне были введены нормы, устанавливающие предельно допустимое содержание токсичных веществ в выхлопных газах автомобилей. По мере увеличения объемов производимых автомобилей данные нормативы существенно ужесточаются, что требует постоянного усовершенствования каталитических

композиций, входящих в состав каталитических конвертеров. В Институте катализа СО РАН работы по разработке катализаторов для нейтрализации выхлопных газов автомобилей ведутся более 30 лет. Прежде всего, следует отметить работы З.Р. Исмагилова [15], направленные на комплексное решение проблем нейтрализации отходящих газов химических производств, тепловых установок и автомобильного транспорта. К настоящему моменту, Институт катализа СО РАН имеет опыт научно-технического взаимодействия с крупнейшими мировыми производителями автомобильных катализаторов. На территории Российской Федерации нормирование выхлопных газов автотранспорта было введено относительно недавно. Понятия «выбросы» и «экологический класс» были впервые определены в техническом регламенте «О требованиях к выбросам автомобильной техники, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», утвержденном Постановлением Правительства РФ от 12.10.2005 № 609. Введение технических нормативов в действие осуществляется поэтапно, и к настоящему времени все транспортные средства должны соответствовать экологическому классу 6, что обуславливает необходимость разработки новых отечественных катализаторов для эффективной нейтрализации автомобильных выхлопов.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что разработан методологический подход к исследованию трехмаршрутных катализаторов с низким содержанием благородных металлов, выявлены основные причины их высокотемпературной дезактивации, разработаны физико-химические основы приготовления высокоэффективных катализаторов с повышенной термической стабильностью, показана применимость разработанных подходов для приготовления опытных партий на основе коммерческих носителей. Дополнены научные знания о влиянии пористой структуры и цеолитного модуля на адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов, модифицированных серебром, 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, продемонстрирована эффективность двухкомпонентной адсорбционно-каталитической системы на основе Ag-ZSM-5 и Pd/ γ -Al₂O₃ в нейтрализации выхлопных газов автомобильных бензиновых двигателей. Результаты диссертационного исследования были использованы при создании новой линии высокотехнологичного производства катализаторов, предназначенных для выполнения

экологических норм Евро-6 (с, d) автомобилями с бензиновыми двигателями, в ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск) – ведущей российской компании, выпускающей каталитические системы нейтрализации отработавших газов.

Методология и методы исследования. Научная методология исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, заключалась в системном подходе к анализу литературных источников в области приготовления, исследования и применения трехмаршрутных катализаторов и адсорбционных ловушек, выявлении причин их дезактивации и поиске путей стабилизации, проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов, применении современных физико-химических методов исследования образцов, сопоставлении экспериментальных результатов с данными других исследователей, изучении основных технологических характеристик синтезированных образцов на пилотном уровне.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Комплексный подход к диагностике состояния нанесенных палладиевых и родиевых катализаторов на основе оксидных носителей с низким содержанием благородных металлов;
2. Закономерности высокотемпературного поведения палладия, нанесенного на оксиды алюминия и циркония;
3. Закономерности высокотемпературного поведения родия, нанесенного на оксиды алюминия и церия;
4. Методологический подход к приготовлению биметаллических палладий-родиевых катализаторов сплавного типа путем термолиза двойных комплексных солей;
5. Физико-химические основы стабилизации трехмаршрутных катализаторов, содержащих палладий и родий;
6. Физико-химические основы приготовления серебросодержащих цеолитных материалов с заданными адсорбционно-десорбционными свойствами в условиях холодного старта.

Достоверность результатов диссертационной работы основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, использовании комплексного подхода к изучению синтезированных катализаторов и сорбентов, грамотном выборе оптимальных физико-химических методов исследования, а также глубоком анализе литературных данных в изучаемой и смежных областях исследований. Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, апробированы на российских и международных

научных конференциях, опубликованы в профильных научных журналах и находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены более чем на 60 всероссийских и международных конференциях, в том числе: Всероссийская научно-техническая конференция «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2008, 2009; Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 2008, 2010, 2012, 2016; Молодежный научно-технический форум «СибХИТ-2009», Новосибирск, 2009; German-Russian Seminar on Catalysis «Bridging the Gap between Model and Real Catalysis», Kloster Seeon, Bavaria, Germany, 2010; The International Symposium "Euro-ECO - Hanover": Environmental, Engineering - Economic and Legal Aspects for Sustainable Living, Hanover, 2011, 2012; Международная молодежная конференция «Функциональные материалы в катализе и энергетике», Новосибирск, 2012; International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions”, St. Petersburg, 2012, 2019; 7th World Congress on Oxidation Catalysis, Saint Louis, Missouri, 2013; International School-Conference “Applied Nanotechnology & Nanotoxicology”, Listvyanka, Baikal Lake, Irkutsk Region, Russia, 2013, Roza Khutor, Sochi, 2019; IV Russian-Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering, St. Petersburg, Russia, 2013; 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2013; XXVI Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2014 г.; XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources”, Kazan, Russia, 2015; International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Brussels, Belgium, 2015, 2018; Всероссийская конференции «Физико-химия наноструктурированных катализаторов», г. Звенигород, Московская область, 2016; IX Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы», г. Сыктывкар, 2016; 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle, Australia, 2016; The International Symposium on Catalytic Conversion of Energy and Resources (ISCCER), Seoul, Korea, 2016; International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), Saint-Petersburg, Russia, 16 – 23 September, 2016; 6th International Conference on Material Science and Engineering Technology, Seoul, Korea, 2017; The 6th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics & Biomedicine of Functional and Novel Materials (ASAM-6), Beijing, China, 2017; 13th European Congress on Catalysis, Florence, 2017; IV Scientific Conference BORESKOV READINGS, Novosibirsk, Russia,

2017; 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 2018; International Conference on Environment and Natural Science, Antalya, Turkey, 2018; 4th International Conference of Chemical Engineering & Industrial Biotechnology, Kuala Lumpur, Malaysia, 2018; 7th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2018), Beijing, China, 2018; 14th European Congress on Catalysis (EuropaCat 2019), Aachen, Germany, 2019.

Личный вклад. Вклад автора в данную работу состоял в постановке задач проводимых исследований, разработке и выборе экспериментальных методик, анализе и обобщении результатов каталитических тестов, проводимых в различных условиях, включая трехмаршрутный катализ и форсированное термическое старение, обсуждении и обобщении результатов физико-химических исследований, полученных совместно с сотрудниками других подразделений Института катализа СО РАН, Института неорганической химии СО РАН и ООО «Экоальянс». Автор также принимал участие в постановке задач, обсуждении и обобщении результатов адсорбционно-десорбционных исследований различных типов цеолитов, проведенных в сотрудничестве с сотрудниками Центра новых химических технологий ИК СО РАН. Под руководством автора по теме данной диссертационной работы защищена одна кандидатская диссертация.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 32 печатных изданиях, включая 29 статей, изданных в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science или Scopus, 3 статьи по материалам международных конференций, опубликованные в периодических изданиях, индексируемых в базе данных Scopus.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов, благодарностей и библиографии. Общий объем диссертации составляет 476 страниц, включая 207 рисунков и 40 таблиц. Библиография включает 595 наименования.

На различных этапах работа выполнялась в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты V.45.3.2 «Изучение размерных и структурных эффектов в катализаторах и мембранно-каталитических композитах», 2013-2016; 0303-2016-0014 «Разработка комплексного подхода к созданию сорбционных и каталитических систем для снижения техногенного воздействия на окружающую среду», 2017-2019), в рамках грантов РФФИ (проекты 13-03-00988 «Исследование методами фотолюминесцентной и ЭПР спектроскопии физико-химических свойств

моно- и биметаллических ионных кластеров Pd и Rh на Al_2O_3 », 2013-2015; 16-08-01283 «Разработка спектроскопических методов характеристики структуры поверхностных центров и объема нанокompозитных оксидных материалов», 2016-2018; 16-33-00359 «Влияние фазовых превращений носителя на каталитическую активность, термостабильность и состояние активных центров катализаторов Pd-Rh/ Al_2O_3 с низким содержанием нанесенных благородных металлов», 2016-2018) и РФ (проект 16-13-10192 «Сплавные наноразмерные частицы и структуры несмешивающихся металлов: стратегия синтеза, каталитические свойства», 2016-2018, 2019-2020), а также 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».

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, а также выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена анализу литературных данных об устройстве и принципах функционирования современных каталитических конвертеров, механизмах протекания каталитических процессов, в том числе с участием носителей, причинах, приводящих к дезактивации каталитических композиций, и способах стабилизации носителей и активных компонентов, а также о проблеме холодного старта и ее возможных решениях. Показано, что ключевым вопросом при создании эффективных и стабильных трехмаршрутных катализаторов является возможность целенаправленного контроля взаимодействий типа «металл-носитель» и «металл-металл» в случае биметаллических систем, а в качестве перспективных материалов для улавливания углеводородов при холодном запуске двигателя рассматриваются цеолиты.

Во **второй главе** представлено описание используемых в работе методов приготовления катализаторов и сорбентов, а также методов исследования физико-химических, каталитических и адсорбционно-десорбционных свойств синтезированных образцов. Монометаллические палладий- и родийсодержащие катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости с использованием хлоридных и нитратных

предшественников. Биметаллические палладий-родиевые катализаторы готовили аналогично с использованием в качестве предшественников нитратов металлов, а также двойных комплексных солей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ и $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$, где En – этилендиамин. Цеолиты β , Y, ZSM-23 и ZSM-5 были модифицированы серебром методом ионного обмена. Цеолит ZSM-5 был дополнительно модифицирован железом. Для исследования синтезированных образцов был использован комплекс физико-химических методов. Каталитические свойства изучали в условиях трехмаршрутного катализа, в условиях форсированного термического старения (ФТС), а также на пилотном стенде ООО «Экоальянс». Адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов исследовали в проточном режиме на микроанализаторе ТЕОМ и установке АДУ-1, а также в статическом режиме в вакуумной установке.

В **третьей главе** рассмотрены факторы, влияющие на стабильность монометаллических палладиевых катализаторов. В *первом разделе* главы представлены результаты исследования зависимости стабильности монометаллических палладиевых катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от содержания нанесенного палладия.

Основная цель исследования заключалась в установлении роли собственных центров носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в стабилизации нанесенного палладия. Данные такого рода до настоящего времени в литературе отсутствовали. Прежде всего, были подобраны оригинальные высокочувствительные спектроскопические и каталитические методики, позволяющие детально исследовать $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с низкой концентрацией нанесенного металла (начиная с 0.02 мас.% палладия).

Полученные в ходе выполнения исследования результаты позволили высказать достаточно обоснованное предположение о том, что в качестве таких центров могут выступать донорные центры оксида алюминия, тесно связанные с его основными свойствами. На рисунке 1а представлены спектры ЭПР, возникающие после адсорбции 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) на чистом носителе и образцах палладий-содержащих катализаторов. Из представленных данных видно, что увеличение концентрации наносимого палладия приводит к существенному увеличению концентрации анион-радикалов, регистрируемых методом ЭПР. Отметим, что появление анион-радикалов является характерным тестом на электрон-донорные центры. Увеличение концентрации анион-радикалов заметно уже при незначительной

концентрации нанесенного палладия (0.06 мас.%), а предельное значение достигается при концентрации нанесенного палладия ~ 1 мас.%.

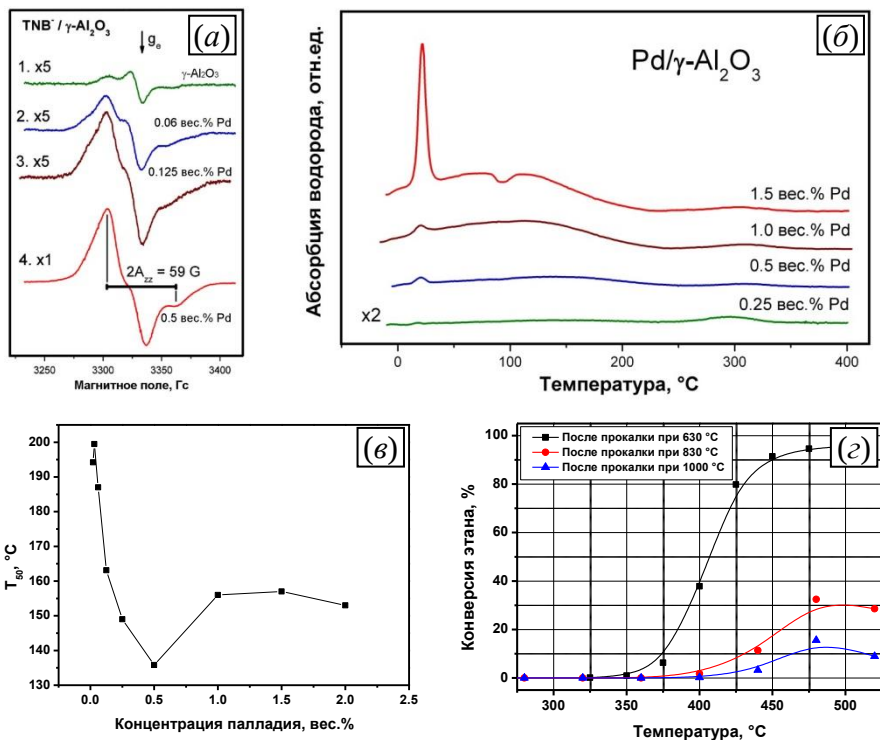


Рисунок 1. (а) Спектры ЭПР, возникающие после адсорбции ТНБ на образцах с различным содержанием нанесенного палладия. (б) Данные ТПВ для $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием нанесенного палладия. (в) Зависимость температуры 50% превращения СО (T_{50}) от концентрации палладия в образце. (г) Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для катализатора 0.5% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после термической обработки при различных температурах.

Поскольку концентрация собственных донорных центров носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не превышает 1% монослоя, наибольший интерес представляет исследование катализаторов с концентрацией нанесенного палладия, не превышающей эту величину. В этих случаях не происходит образования частиц PdO , а каталитическая активность возрастает пропорционально количеству нанесенного палладия. Максимальную каталитическую активность в реакции окисления СО проявлял образец $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с

концентрацией палладия 0.5 мас.%, а дальнейшее увеличение содержания палладия даже ухудшало активность, способствуя спеканию частиц на стадии гидротермальной обработки (рисунок 1а). В то же время, начиная с концентрации палладия 1 мас.% наблюдалось появление фазы PdO, которая непосредственно детектировалась методом ТПВ (рисунок 1б) и приводила к заметному уменьшению дисперсности палладия по данным тестовой реакции гидрогенолиза этана. Эта же реакция оказалась эффективным инструментом для исследования процесса спекания палладия при высокотемпературной прокатке катализаторов (рисунок 1г).

Второй раздел третьей главы посвящен исследованию влияния поверхностных гидроксильных групп носителя на дисперсность палладия и активность Pd/ γ -Al₂O₃ катализатора. Роль атомарно диспергированных форм нанесенных благородных металлов в протекании каталитических реакций активно обсуждается в последнее время в литературе. Очевидно, что с уменьшением размера частиц нанесенного металла (либо его оксида) будет возрастать его эффективно работающая поверхность. В то же время, переход от наночастиц к стабилизированным на поверхности носителя атомам (ионам) будет кардинально изменять его координационное окружение и, как следствие, изменять его реакционную способность. Важным фактором, влияющим на условия стабилизации активных центров на Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторах и на их каталитические свойства, является наличие на их поверхности хемосорбированной воды. Гидроксильные группы, присутствующие на поверхности носителя, участвуют в процессе закрепления на ней ионов Pd²⁺, могут входить в координационную сферу этих ионов и оказывать влияние на протекание каталитических процессов.

На рисунке 2а проведены результаты исследования методом ТПВ образцов, подвергнутых дегидратации в токе кислорода при 20, 150 и 400 °С. Видно, что температура предварительной обработки катализатора перед проведением ТПВ экспериментов заметно сказывается на положении пика **A**, связанного с наличием оксида палладия PdO. С увеличением концентрации адсорбированной воды пик смещается в область более высоких температур, практически не изменяя свою интегральную интенсивность. В то же время, изменение положения пика **B** невелико, но существенно изменяется его форма. Чем выше температура дегидратации, тем больше ширина этого пика, характеризующая разброс по температуре условий восстановления водородом палладий-содержащих центров, ответственных за его формирование.

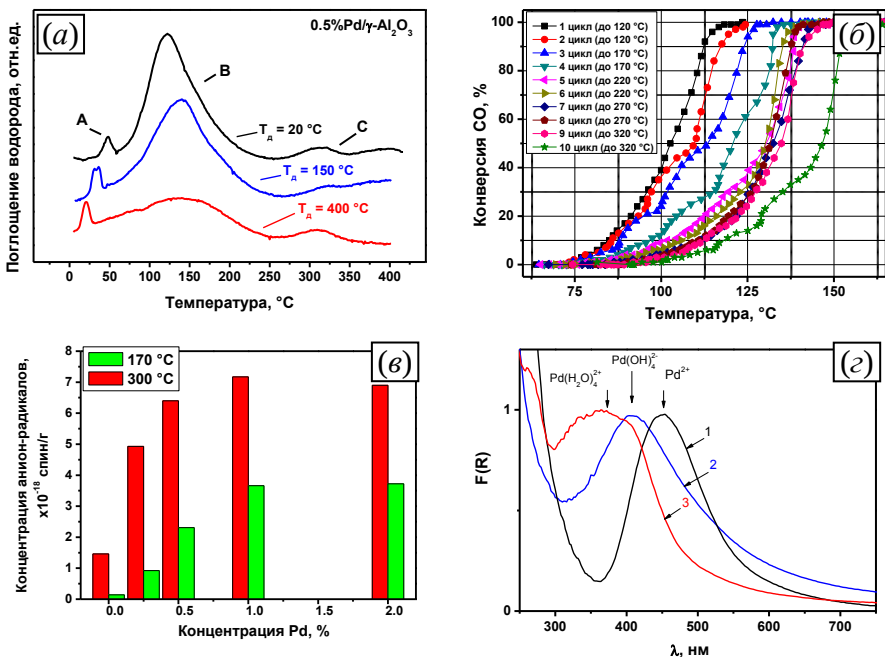


Рисунок 2. (а) Данные ТПВ для катализатора 0.5% Pd/γ-Al₂O₃ после выдержки на воздухе при 20, 150 и 400 °C. (б) Температурные зависимости конверсии СО для Pd/γ-Al₂O₃ катализатора с плавным повышением конечной температуры каталитического цикла. (в) Зависимость концентрации анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ на Pd/γ-Al₂O₃ катализаторах, дегидратированных при 170 и 300 °C, от концентрации палладия в катализаторах. (г) ЭСДО спектры Pd/γ-Al₂O₃ катализатора после его термического старения при 830 °C в муфеле (1), в токе влажного воздуха (2) и в реакционной смеси (3).

С целью оценки критической температуры, при которой происходит удаление хемосорбированной воды (дегидратация образцов), был проведен эксперимент с плавным увеличением максимальной температуры каталитического цикла, результаты которого приведены на рисунке 2б. Было установлено, что дезактивация катализатора происходит в несколько этапов. Первый этап наблюдается при температурах до 220 °C и предположительно связан с образованием поверхностных карбонатов. Далее, в интервале температур от 220 до 270 °C система относительно стабильна и дезактивация не наблюдается. Дальнейшее увеличение температуры до 320 °C приводит ко второму этапу, связанному с дегидратацией поверхности катализатора. На

экспериментальных кривых этому явлению соответствует их характерное смещение в сторону более высоких температур.

Зависимость концентрации анион-радикалов ТНБ от содержания палладия в образцах, дегидратированных при температурах 170 и 300 °С, представлена на рисунке 2в. Видно, что для каждой температуры активации нанесение палладия значительно увеличивает концентрацию регистрируемых радикалов, связанных с донорными центрами катализатора. Отсюда можно заключить, что палладий стабилизируется именно на донорных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и модифицирует их. Концентрация донорных центров для образцов, содержащих более 0.5 мас.% палладия и дегидратированных при 300 °С, близка к концентрации донорных центров для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как после дегидратации при 170 °С детектируемая концентрация центров в 2 и более раз ниже, что указывает на их частичную блокировку молекулами адсорбированной воды. Для диагностики локального окружения ионов Pd^{2+} в образцах был использован метод ЭСДО. На рисунке 2г показана эволюция спектра в зависимости от степени гидроксирования катализатора $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Видно, что в случае старения на воздухе происходит лишь частичная замена кислородного окружения Pd^{2+} на OH^- с формированием структур типа $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$ и появлением соответствующей d-d абсорбционной полосы. Обработка образца в реакционных условиях приводит к смещению максимума d-d абсорбционной полосы к 380 нм, что очень близко к значению для $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ (378 нм). В то же время, наличие плеча в интервале 405-420 нм указывает на присутствие доли структур типа $\text{Pd}(\text{OH})_4^{2-}$. Было обнаружено, что дополнительная прокалка катализатора, состаренного в реакционных условиях, возвращает его к исходному состоянию Pd^{2+} с кислородным окружением и не приводит к дальнейшему спеканию PdO частиц. Таким образом, гидроксильный покров оксида алюминия существенно влияет на процесс поверхностной миграции частиц Pd^0 с их последующей агломерацией. В целом, полученные результаты свидетельствуют о возможности создания высокоактивных катализаторов, содержащих низкие концентрации нанесенного палладия, для процессов окисления СО и углеводородов.

В *третьем разделе* третьей главы представлены результаты детального исследования фазовых превращений оксида алюминия и их роли в процессах дезактивации $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. На основании проведенного исследования можно заключить, что при температурах термического старения свыше 1100 °С интенсифицируются фазовые переходы γ -фазы

оксида алюминия в δ -, θ - и α -фазы. Поскольку данные процессы сопровождаются резким снижением удельной поверхности и объема порового пространства носителя (рисунок 3а,б), то частицы палладия агломерируют в более крупные конгломераты или оказываются частично инкапсулированными в объеме носителя. Термическое старение в области температур 900-1050 °С не приводит к столь драматическим последствиям. Удельная поверхность снижается всего в два раза ввиду перехода γ -фазы в δ - фазу. При этом концентрация поверхностных электрон-донорных центров, ответственных за стабилизацию ионов палладия, уменьшается незначительно. Одной из причин сохранения концентрации поверхностных донорных центров при снижении удельной поверхности носителя может быть формирование новых центров на участках фазовой неоднородности, появление которых связано с образованием малых количеств θ - и α -фаз. Таким образом, в случае низкопроцентных Pd/Al₂O₃ катализаторов термическая обработка носителя при температурах до 1000-1050 °С, а также термическое старение палладий-содержащих катализаторов при температурах до 800 °С практически не сказываются на их каталитической активности. С другой стороны, также очевидно, что увеличение содержания палладия выше 0.5 мас.% будет исходно способствовать формированию на поверхности более крупных частиц, склонных к дальнейшей агломерации при термических обработках и начальных фазовых переходах носителя.

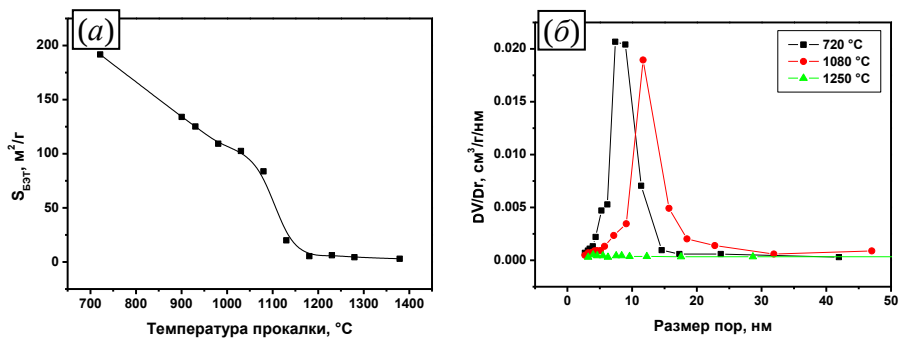


Рисунок 3. (а) Изменение удельной поверхности (S_{BET}) Al₂O₃ в результате прокалки в температурном интервале 720-1400 °С; (б) Распределение пор по размерам для образцов Al₂O₃, прокаленных при 720, 1080 и 1250 °С.

В четвертом разделе третьей главы роль электрон-донорных центров носителя в стабилизации палладиевых катализаторов рассмотрена на примере ZrO₂.

Полученные результаты подтверждают высказанную ранее гипотезу о важной роли собственных донорных центров носителя в стабилизации атомарно-диспергированных форм палладия на оксидных носителях. Показано, что метод спиновых зондов, используемый ранее для изучения Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторов, также эффективен для исследования активных центров Pd/ZrO₂ катализаторов. Концентрация таких центров в катализаторе коррелирует с концентрацией донорных центров на поверхности носителя и в случае оксида циркония не превышает величины $(3-5) \times 10^{18}$ центров/г (рисунок 4а). После их заполнения на поверхности носителя начинается формирование наночастиц палладия, а также фазы PdO. Ввиду формирования более крупных форм палладия, увеличение активности катализаторов в реакции окисления СО при дальнейшем увеличении содержания палладия не наблюдается (рисунок 4б).

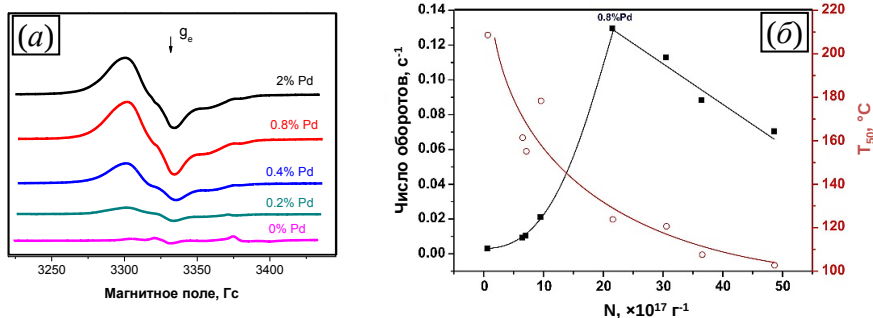


Рисунок 4. (а) ЭПР спектры анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ из раствора в толуоле на Pd/ZrO₂ катализаторах с различным содержанием нанесенного палладия. (б) Взаимосвязь числа оборотов катализатора при 150 °С, температуры 50% конверсии СО и концентрации электрон-донорных центров на поверхности Pd/ZrO₂ катализаторов.

В четвертой главе рассмотрены особенности высокотемпературного поведения монометаллических родиевых катализаторов. В *первом разделе* представлены данные оптических методов исследования монометаллических родий-содержащих катализаторов, а также результаты их тестирования в реакции гидрогенолиза этана. Тестовая реакция гидрогенолиза этана позволяет количественно оценивать концентрацию родия на поверхности оксида алюминия, в то время как лазерно-индуцированная люминесцентная (ЛИЛ) спектроскопия применима для количественной оценки ионов родия Rh³⁺, ушедших в объем носителя.

Было установлено, что термическая обработка при температурах выше 800 °С приводит к интенсивной диффузии родия с поверхности в объем носителя с достаточно равномерным распределением Rh^{3+} ионов в объеме оксида алюминия. При этом поверхностная концентрация родия уменьшается более чем на порядок (рисунок 5а). Подъем температуры до 1000 °С способствует дальнейшему снижению поверхностной концентрации родия.

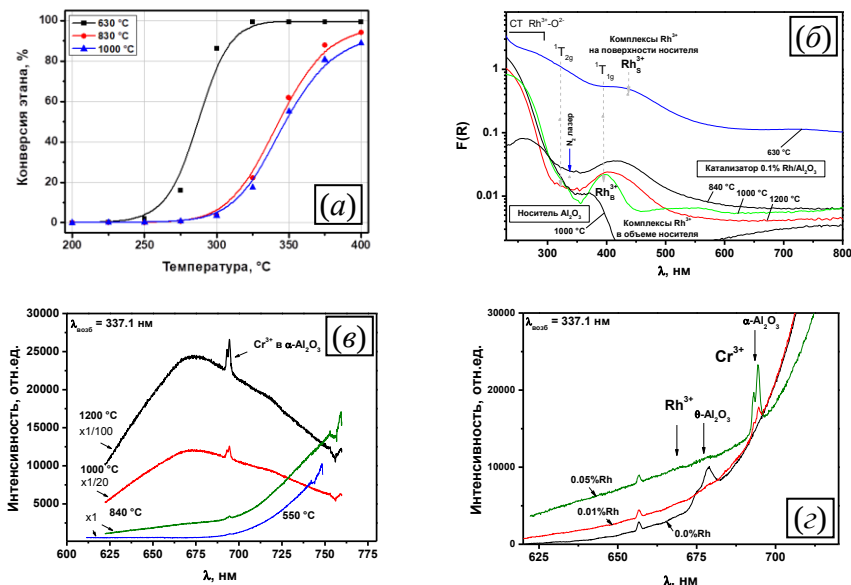


Рисунок 5. (а) Температурные зависимости конверсии этана для образца 0.2%Rh/γ-Al₂O₃ после термической обработки при различных температурах. (б) ЭСДО спектры для образца 0.1%Rh/γ-Al₂O₃ после термической обработки при различных температурах и чистого носителя γ-Al₂O₃. (в) Спектры ЛИЛ для образца 0.1%Rh/γ-Al₂O₃ после термической обработки при различных температурах. (г) Спектры ЛИЛ для чистого носителя и образцов Rh/γ-Al₂O₃ катализаторов после термической обработки при 1000 °С в течение 20 часов.

Как видно из рисунка 5б, ЭСДО спектры чувствительны к изменениям состояния ионов родия при высокотемпературной обработке катализаторов на воздухе. По мере диффузии родия в объем катализатора наблюдается уменьшение интенсивности полосы ${}^1T_{1g}$, связанное с уменьшением коэффициента экстинкции при переходе ионов Rh^{3+} в объем носителя по отношению к поверхностным центрам, а также смещение данной полосы от 22900 см⁻¹ для поверхностных комплексов $Rh^{3+}/\gamma-Al_2O_3$ (630 °С) до 25125 см⁻¹ для объемных центров Rh^{3+} в фазе корунда (1200 °С).

На рисунке 5в приведены типичные спектры люминесценции для образца 0.1%Rh/ γ -Al₂O₃, прокаленного при различных температурах. Хорошо видно, что прокалка образца при 1000 и 1200 °С сопровождается появлением в спектрах люминесценции интенсивной полосы при $\lambda = 670$ -680 нм, характерной для ионов Rh³⁺ в структуре корунда. Наряду с этой полосой, высокотемпературная обработка катализатора также сопровождается появлением интенсивного дублета R_α, соответствующего примесным ионам Cr³⁺ в структуре корунда. Использование длины волны 337.1 нм для возбуждения люминесценции Rh³⁺/ α -Al₂O₃ в полосе ¹A_{1g} → ¹T_{2g} и вне полос поглощения примесных ионов Cr³⁺ позволило отказаться от широкой полосы люминесценции, характерной для Cr³⁺ в низкотемпературных фазах Al₂O₃ с коротковолновой границей при 680 нм. В то же время, данная длина волны оказалась достаточной для регистрации дублетов R_α и R_θ, указывающих на присутствие α и θ фаз оксида алюминия. Эффект инициирования фазовых превращений, сопровождающихся образованием α-Al₂O₃ фазы, проявляется уже при концентрации введенного родия 0.01 мас.%, что наглядно показано на рисунке 5г. Исчезновение линии R_θ (Cr³⁺) из спектра люминесценции и появление новой линии R_α уже при столь низких концентрациях введенного родия ясно указывает на то, что ионы Rh³⁺ способствуют превращению θ-фазы оксида алюминия в α-фазу.

Во *втором разделе* основное внимание уделено особенностям диффузии и локализации родия в оксиде алюминия, допированном оксидом лантана.

Исследование La-промотированного оксида алюминия с использованием разработанных методологических подходов позволило установить, что ионы родия Rh³⁺ локализуются в объеме γ -Al₂O₃ вблизи ионов лантана и координируются аналогично их координации в структуре гексаалюмината лантана. Полученные результаты также доказывают, что локальное окружение ионов лантана в системе 4%La₂O₃-Al₂O₃ соответствует его окружению в структуре LaAl₁₁O₁₈.

В отличие от чистого оксида γ -Al₂O₃, в La-промотированном оксиде формируются центры люминесценции Rh³⁺ ионов двух типов (рисунок 6). При температурах выше 800 °С ионы родия формируют центры люминесценции типа **A** в ближайшем окружении ионов лантана с характеристичным положением переходов ¹A_{1g} → ¹T_{1g}, ¹T_{2g}, соответствующим центрам люминесценции Rh³⁺ в структуре LaAl₁₁O₁₈. Следует заметить, что именно формирование таких кислородных октаэдров предотвращает образование фазы корунда и обеспечивает повышенную термическую

стабильность носителя. Центры люминесценции типа **Б** (Rh^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) также формируются и вносят определяющий вклад при температурах свыше 1100°C .

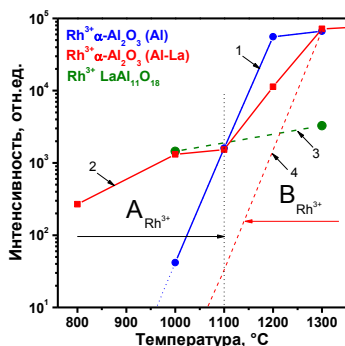


Рисунок 6. Зависимость интенсивности люминесценции Rh^{3+} ионов от температуры прокаливания систем $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}/\text{Al-La}$ и $\text{Rh}/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$:

- 1 – центры типа **Б** (Rh^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);
- 2 – сумма вкладов центров типа **А** (Rh^{3+} в $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$) и **Б** (Rh^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);
- 3 – центры типа **А** (Rh^{3+} в $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$);
- 4 – вклад центров типа **Б** (Rh^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) для системы $\text{Rh}/\text{Al-La}$.

В целом, допирование оксида алюминия лантаном, используемое для повышения термической стабильности носителя за счет смещения температуры фазовых превращений в область больших температур, негативно влияет на стабильность нанесенных родий-содержащих катализаторов. Наличие оксида лантана в структуре носителя открывает дополнительные пути для диффузии ионов родия и, тем самым, ускоряет дезактивационные процессы. В результате, ионы Rh^{3+} диффундируют с поверхности носителя в его объем значительно быстрее, однако локализуются преимущественно вблизи ионов лантана, координированных в структуре $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$. В количественном отношении, модифицирование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ лантаном не оказывает какого-либо влияния на соотношение концентраций родия на поверхности и в объеме носителя. Оно остается таким же, как и в случае чистого оксида алюминия.

В *третьем разделе* описан характер высокотемпературного взаимодействия ионов родия с оксидом церия. В большинстве случаев, взаимодействие активных компонентов с носителем является фактором, определяющим их каталитическую активность и стабильность. В отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в случае которого данное взаимодействие приводит к необратимой дезактивации катализатора при повышенных температурах, диффузия родия в объем оксида церия и систем на его основе не приводит к фазовым превращениям носителя. Ионы родия вызывают локальное уплотнение оксида церия (рисунок 7а), ускоряют процесс его спекания, что в конечном итоге заканчивается коллапсом пористой структуры (рисунок 7б). В то же время, новые состояния родия, образующиеся в результате его

взаимодействия с CeO_2 , проявляют высокую активность и стабильность, а также способствуют увеличению кислородной емкости катализатора (рисунок 7в,з). Критической точкой в рассматриваемых процессах является концентрация родия 0.1 мас.%. Допирование оксида церия оксидами циркония, иттрия и лантана позволяет стабилизировать носитель и снизить негативное воздействие родия на его текстурные характеристики.

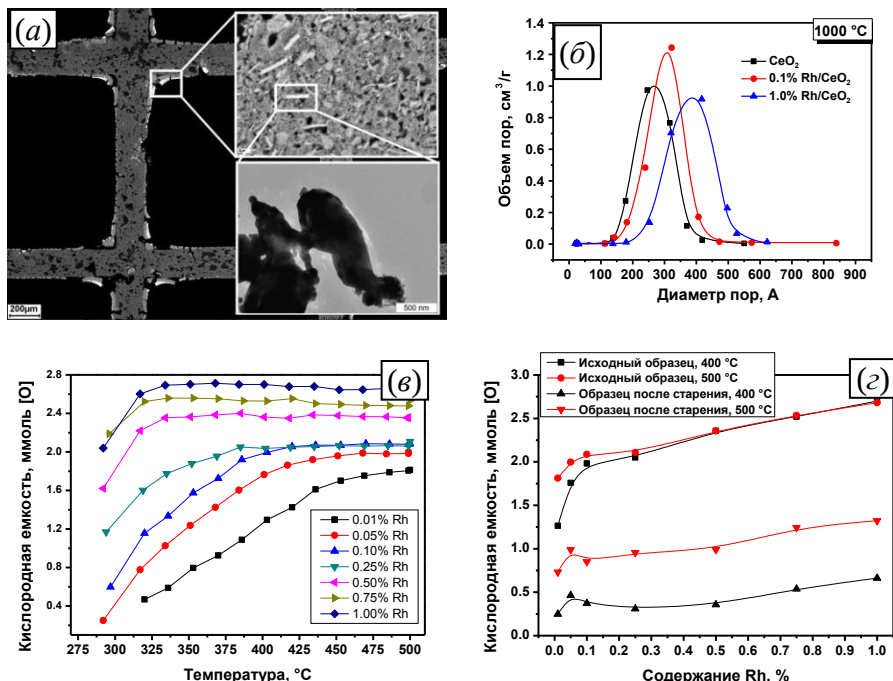


Рисунок 7. (а) Микроснимки СЭМ и ПЭМ для образца $0.75\%\text{Rh}/\text{ZrCeYLaO}_2$ после старения при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. (б) Распределение пор по размеру для носителя CeO_2 и катализаторов Rh/CeO_2 , прокаленных при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Зависимость кислородной емкости от температуры (в) и содержания родия (з).

В четвертом разделе исследована окислительная реактивация родиевых катализаторов при повышенных температурах. Эксперименты были проведены на каталитических мини-блоках с использованием проточной реакционной системы МЕХА-9500 (HORIBA, Япония). Было обнаружено, что окислительная обработка с быстрым охлаждением $0.5\%\text{Rh}/\text{Zr}_{0.57}\text{Ce}_{0.33}\text{Y}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{O}_2$ системы, состаренной в условиях моторного стенда, приводит к значительной регенерации его активности и расширению операционного окна (рисунок 8). Активированное состояние катализатора

является стабильным и воспроизводимым при многократном старении в гидротермальных (ГТ) условиях. Эффект специфической реактивации можно объяснить выходом родия из объема оксида церия на его поверхность в высокодисперсном состоянии с последующим восстановлением в стехиометрических условиях.

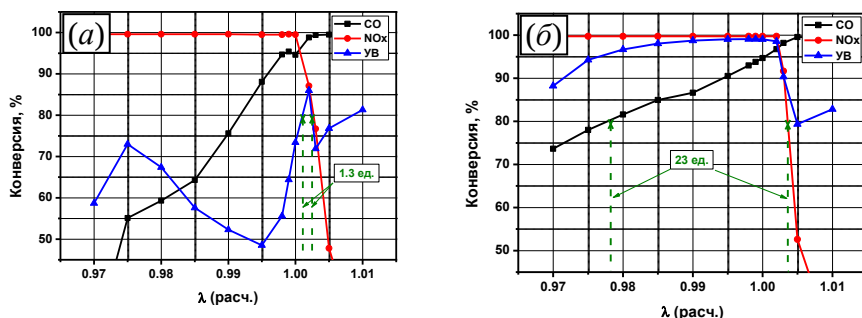


Рисунок 8. Операционное окно для образца $0.5\%Rh/ZrCeYLaO_2$ после старения в условиях моторного стенда при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\lambda = 1$ (а) и после выключения подачи топлива (б).

Высказано предположение, что в условиях моторного стенда ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 1$) устойчивым состоянием родия является его твердый раствор с редкоземельными элементами, входящими в состав носителя. Неравномерность распределения родия по объему катализатора и наличие агломерированных частиц являются основным источником появления на поверхности реактивированных Rh частиц. Таким образом, полученные результаты расширяют данные о механизмах старения реальных катализаторов в условиях циклической высокотемпературной обработки.

В пятой главе представлены результаты приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и исследования их физико-химических и каталитических свойств. В первом разделе описан обнаруженный эффект стабилизации биметаллических кластеров на поверхности оксидных носителей.

Палладий и родий являются представителями частично смешивающихся металлов, и их фазовая диаграмма представлена достаточно широкой областью несмешиваемости. Для синтеза метастабильных твердых растворов Pd-Rh в пределах этой области в работе был применен подход «однокомпонентного» предшественника. В этом случае, предшественник

содержит оба металла в требуемом соотношении. В частности, в работе была использована двойная комплексная соль (ДКС) состава $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$. Атмосфера и температурный режим термолиза предшественника оказывают существенное влияние на размер формирующихся наночастиц Pd-Rh твердого раствора и его конечный состав. По совокупности факторов, оптимальным режимом термолиза признана обработка в окислительной среде при температурах, не превышающих 400 °C (рисунок 9а). Формирование твердого раствора было зафиксировано методом РФА (рисунок 9б).

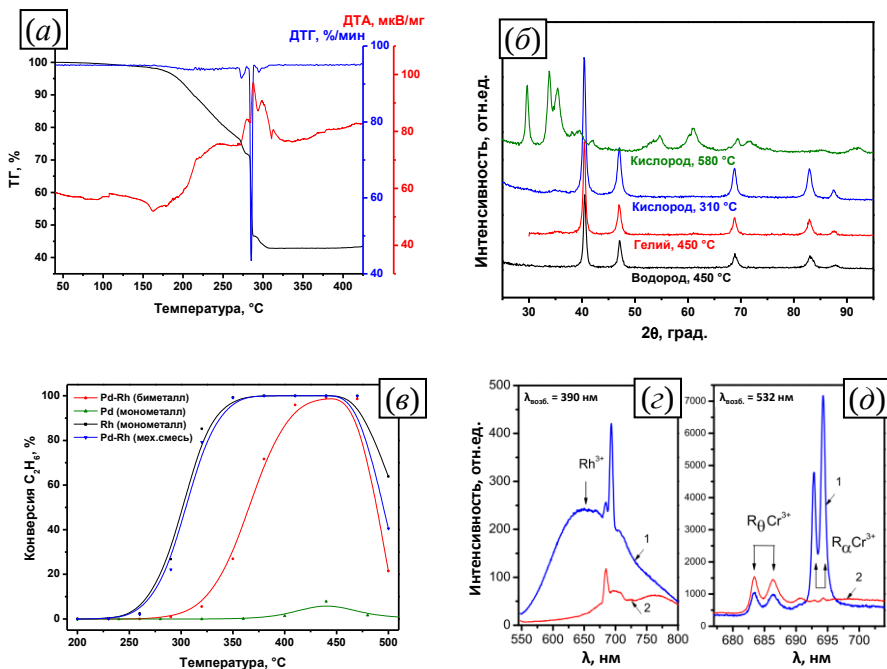


Рисунок 9. (а) Профили разложения ДКС в атмосфере синтетического воздуха. (б) РФА дифрактограммы продуктов разложения ДКС в различных средах. (в) Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для исследуемых образцов. Спектры фотолуминесценции для образцов (1) Pd+Rh/ γ -Al₂O₃ (мех. смесь) и (2) Pd-Rh/ γ -Al₂O₃ (биметалл) после ФТС при 1000 °C: (з) возбуждение при 390 нм ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ переход, Rh³⁺); (д) возбуждение при 532 нм ($^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ переход, Cr³⁺).

Для сравнительного исследования биметаллических катализаторов был использован метод тестовой реакции гидрогенолиза этана. На рисунке 9в

отчетливо видно, что кривые для монометаллического образца $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и биметаллического образца $\text{Pd}+\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мех. смесь) практически совпадают. В данном случае, совпадение кривых однозначно указывает на отсутствие взаимодействия «металл-металл» в биметаллическом образце, полученном механическим смешением двух частей носителя с отдельно нанесенными металлами. Смещение кривой для катализатора $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (биметалл) в сторону больших температур наоборот доказывает наличие сильно взаимодействия между металлами. Наблюдаемое явление связано с усреднением свойств сплавных Pd-Rh наночастиц, в результате чего кривая для данного образца занимает промежуточное положение между монометаллическими родий- и палладий-содержащими образцами.

На рисунке 9а представлены спектры фотолуминесценции для образцов $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (биметалл) и $\text{Pd}+\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мех. смесь) после ФТС при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. В случае образца $\text{Pd}+\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мех. смесь), ионы Rh^{3+} , инкапсулированные в фазе корунда, дают широкую полосу при 670 нм . Интенсивность этого пика более чем на порядок ниже для образца $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (биметалл), что указывает на существенно меньшее количество родия, инкапсулированного в фазе корунда, в данном случае. Эмиссионные спектры для этих же образцов после возбуждения в полосе ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, соответствующей следовым количествам ионов Cr^{3+} в носителе, представлены на рисунке 9б. Образование фазы корунда практически не наблюдается в случае биметаллического образца сплавного типа, что следует из сопоставления интенсивностей люминесценции ионов Rh^{3+} , инкапсулированных в корунде, и интенсивностей линий $\text{R}_\alpha \text{Cr}^{3+}$ и $\text{R}_0 \text{Cr}^{3+}$ для обоих биметаллических образцов, монометаллического $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца сравнения и чистого носителя. Таким образом, можно заключить, что диффузия родия в объем носителя с последующей инкапсуляцией в фазе корунда при высокотемпературной обработке ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) существенно затрудняется благодаря сильному взаимодействию «металл-металл» в биметаллическом катализаторе $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сплавного типа.

Результаты исследования влияния соотношения Pd и Rh в сплаве на каталитические свойства и термическую стабильность катализаторов представлены во *втором разделе* главы. Были исследованы три соотношения (3:2, 7:3 и 4:1), соответствующие области несмешиваемости металлов в соответствии с фазовой диаграммой. Установлено, что соотношение металлов в сплаве существенно влияет на силу их взаимодействия. Для образца $\text{Pd:Rh}(3:2)$, где данное взаимодействие проявляется наиболее сильно,

агломерация частиц палладия и диффузия ионов родия в объем оксида алюминия не наблюдались. Данный катализатор характеризуется улучшенной активностью и стабильностью, даже после высокотемпературного старения. Более высокое содержание родия в образце позволяет более интенсивно вовлечь оксид азота в реакции окисления углеводородов и CO (рисунок 10). Изменение соотношения металлов приводит к смене механизма реакций, что влияет на активность катализатора в целом. Более того, образцы Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1) существенно уступают в стабильности. В результате термического старения образцов при 1000 °С происходит их дезактивация, связанная с агломерацией частиц палладия и объемной диффузией ионов родия.

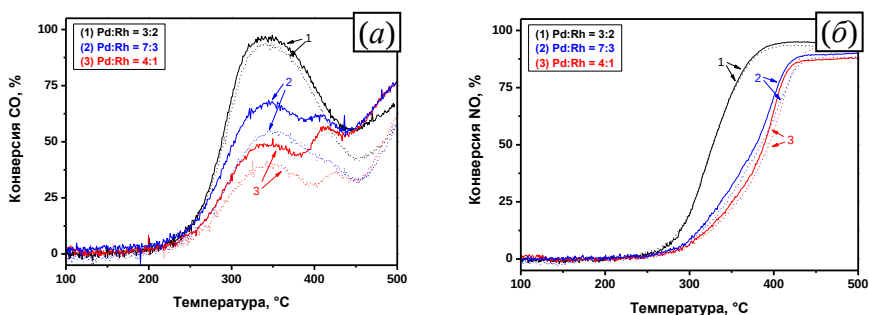


Рисунок 10. Температурные зависимости конверсии CO (а) и NO (б) для образцов катализаторов Pd-Rh/ γ -Al₂O₃ с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1. Реакционные условия: $\lambda = 1.003$ (сплошные линии); $\lambda = 0.95$ (пунктирные линии).

В *третьем разделе* описаны результаты исследования образцов биметаллического катализатора Pd-Rh/ γ -Al₂O₃, синтезированных в рамках разработанного подхода с использованием комплексных координационных соединений $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ и $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3$, где En - этилендиамин. Оба предшественника при разложении дают твердый раствор Pd-Rh с соотношением металлов 3:2. Данное соотношение, как было показано в предыдущем разделе, является оптимальным с точки зрения активности и стабильности каталитической системы. Образование твердого раствора на носителе было подтверждено рентгенофазовым анализом. Показано, что при использовании органической ДКС, концентрация донорных центров на поверхности оксида алюминия заметно возрастает, что позитивно сказывается на стабилизации системы и каталитической

активности. Образец, приготовленный с использованием органической ДКС, продемонстрировал превосходную стабильность в сравнении с монометаллическими родий- и палладий-содержащими катализаторами. Сниженная диффузия родия в объем носителя была наглядно продемонстрирована с помощью фотолуминесцентной спектроскопии, а также тестированием исходных и состаренных образцов в реакции гидрогенолиза этана.

Четвертый раздел пятой главы посвящен изучению роли фазовых превращений носителя в процессах дезактивации катализаторов. Было установлено, что фазовые превращения γ - Al_2O_3 , происходящие при температурах 800 °С и выше, не оказывают значимого влияния на стабильность биметаллических катализаторов. Сильное взаимодействие типа «металл-носитель» между палладием и донорными центрами носителя наряду с сильным взаимодействием типа «металл-металл» между палладием и родием обеспечивают высокую термическую стабильность катализаторов. Гораздо более важную роль играет природа носителя (исходная модификация). После старения катализаторов при температурах 800 °С и ниже, каталитические свойства и стабильность образцов на основе γ - Al_2O_3 и δ - Al_2O_3 очень близки. Биметаллический катализатор $\text{Pd-Rh}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ сплавного типа даже немного превосходит свой аналог $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по основным характеристикам. Характер влияния соотношения металлов в сплаве на активность и стабильность также имеет схожие тенденции. В обоих случаях, соотношение $\text{Pd} : \text{Rh} = 3 : 2$ является оптимальным. После старения образцов при 1000 °С в условиях ФТС картина меняется кардинально. Образец $\text{Pd-Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняет каталитическую активность на приемлемом уровне благодаря высокой дисперсности активных компонентов, стабилизированных на донорных центрах носителя, и малой доле родия, ушедшего в объем носителя (~ 18%). Соответствующие спектры ЭСДО и фотолуминесценции представлены на рисунке 11. В случае $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, наоборот, наблюдается быстрая дезактивация катализатора. Обнаружено, что меняется механизм диффузии родия в объем оксида алюминия. Исходно, при температурах 600-800 °С, родий локализуется на межфазных границах $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а при дальнейшем нагреве ввиду высокой локальной концентрации большее количество ионов Rh^{3+} оказывается инкапсулировано в фазе корунда. Также установлено, что концентрация донорных центров на поверхности $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ответственных за стабилизацию палладия, существенно снижается после высокотемпературной обработки. В результате, интенсифицируется

поверхностная миграция палладия, что приводит к образованию крупных агломератов, характеризующихся более низкой каталитической активностью.

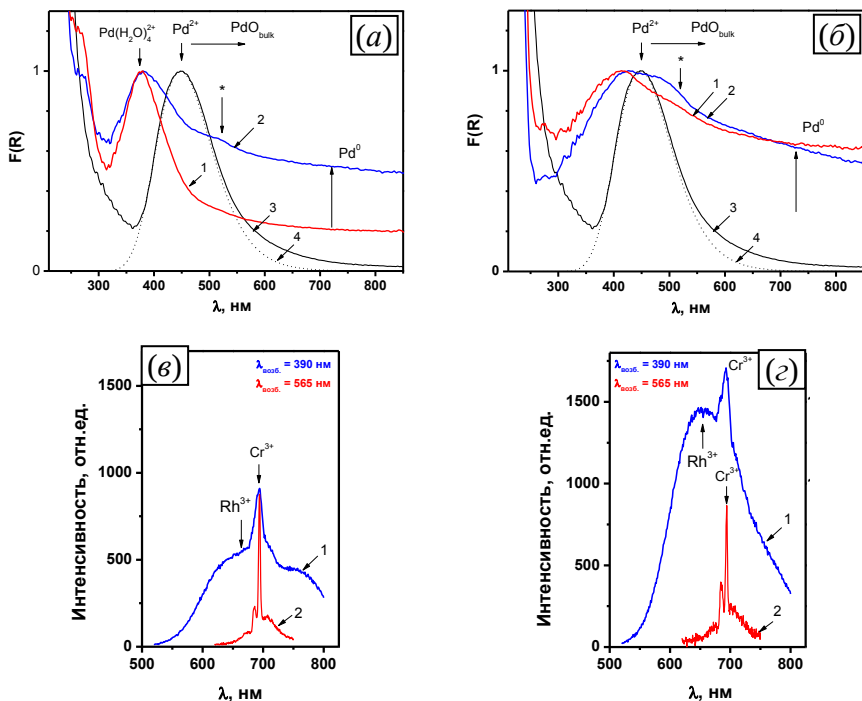


Рисунок 11. Спектры ЭСДО для образцов катализаторов (1) Pd-Rh (биметалл) и (2) Pd+Rh (мех. смесь) на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б) после ФТС при 1000 °С. Спектр (3) для образца 0.125%Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при 630 °С, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса (4) даны для сравнения. Спектры фотолуминесценции ионов Rh^{3+} (1) и Cr^{3+} (2) для образцов Pd-Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (в) и Pd-Rh/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (г) после ФТС при 1000 °С и последующей прокалки на воздухе при 700 °С.

В **шестой главе** представлены результаты исследования серии трехмаршрутных катализаторов на основе коммерческих носителей: Puralox TM 100/150 L4; SCFa-200Zr3; и OPTalys™ 4. Основное внимание было уделено оценке применимости разработанного ранее подхода к стабилизации Pd-Rh катализаторов за счет формирования биметаллических частиц с заданным соотношением металлов на данном носителе. Установлено, что в случае оксида алюминия, промотированного лантаном (Puralox TM 100/150 L4), использование комплексных солей любой природы нецелесообразно,

поскольку приводит к ухудшению каталитических свойств по отношению к образцам сравнения. Приемлемые значения активности после среднетемпературного (600 °С) и высокотемпературного (800 °С) старения были получены только для Pd+Rh/L4 (мех. смесь, нитр.), а также для образца, полученного совместной пропиткой носителя растворами нитратов родия и палладия Pd-Rh/L4 (биметалл, нитр.).

В случае оксида алюминия, модифицированного оксидом циркония (SCFa-200Zr3), использование органических комплексных солей позволяет получить менее активные, но более стабильные биметаллические системы с наиболее сильным взаимодействием «металл-носитель», что обеспечивает высокую дисперсность металлов даже после термической обработки при 1000 °С. При использовании неорганических комплексных солей формируются катализаторы с сильным взаимодействием «металл-металл» и достаточно хорошей стабильностью. Образцы, полученные из нитратов палладия и родия, подвергаются быстрой дезактивации во время каталитических испытаний, промежуточной реактивации при 800 °С и конечной агломерации в ходе термической обработки при 1000 °С. Методом РФЭС показано, что после термической обработки образцов, полученных из нитратов, палладий в основном представлен относительно крупными металлическими частицами (рисунок 12). При использовании комплексных солей в качестве предшественников преобладают мелкодисперсные частицы палладия. Родий в образцах находится как в металлическом, так и в окисленном состоянии (в виде оксида RhO_2).

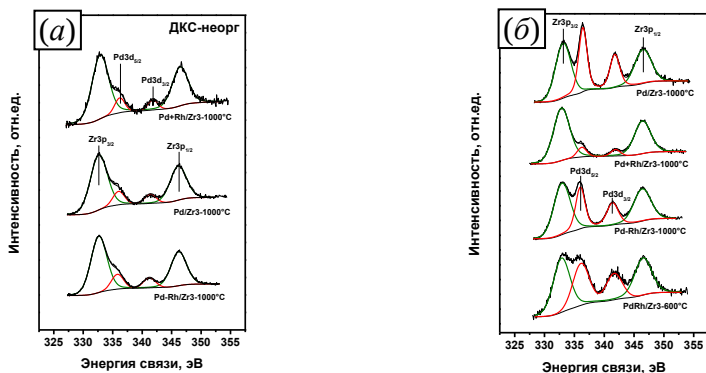


Рисунок 12. РФЭС спектры (регион Pd3d, Zr3p) для серий образцов, приготовленных из неорганической ДКС (а) и нитратов металлов (б).

Для трехмаршрутных катализаторов на основе смешанного оксида ZrCeYLaO_2 (OPtalyс™ 4) методом низкотемпературной адсорбции азота обнаружено, что текстурные свойства исходного носителя существенно меняются при нанесении на него благородных металлов. Родий оказывает наиболее сильное влияние на удельную поверхность и объем пор носителя (рисунок 13а). Нанесение металлов также влияет на кислородную емкость носителя (рисунок 13б), что является ключевым параметром церий-содержащей компоненты трехмаршрутного катализатора. В случае обоих металлов, кислородная емкость возрастает с увеличением содержания металлов. Гидротермальное старение образцов резко снижает кислородную емкость.

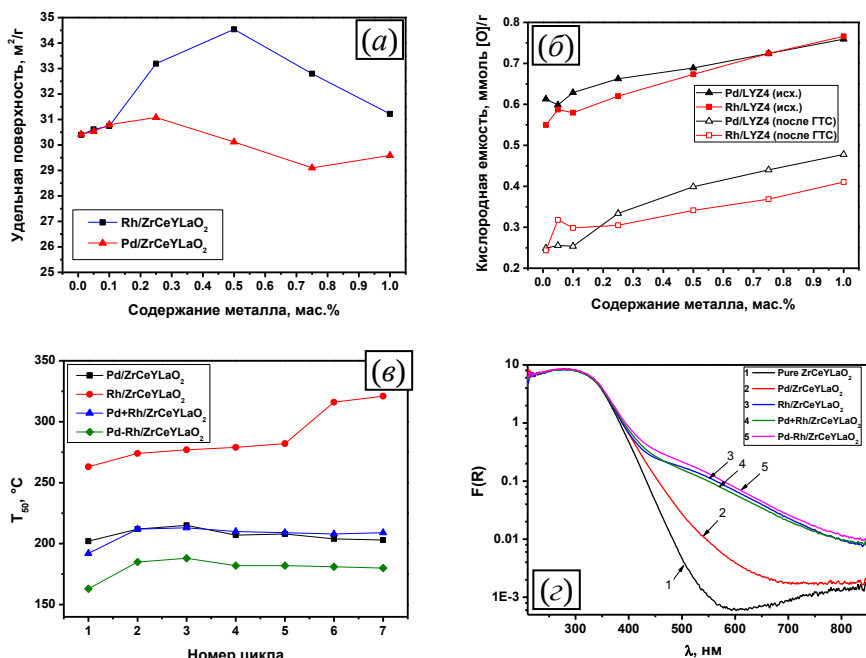


Рисунок 13. (а) Удельная поверхность образцов Pd/LYZ4 и Rh/LYZ4 в зависимости от содержания металла. (б) Емкость по кислороду при 500 °C для исходных и ГТ-состаренных образцов Pd/LYZ4 и Rh/LYZ4 в зависимости от содержания металла. (в) Зависимость T_{50} от номера каталитического цикла для образцов Pd/LYZ4, Rh/LYZ4, (Pd+Rh)/LYZ4 и (Pd-Rh)/LYZ4. (г) ЭСДО спектры исходного носителя LYZ4 и образцов Pd/LYZ4, Rh/LYZ4, (Pd+Rh)/LYZ4 и (Pd-Rh)/LYZ4, состаренных при 800 °C в условиях ФТС.

Согласно данным метода ПЭМ, родий интенсивно взаимодействует с носителем и сохраняется в дисперсном состоянии даже после процедуры ГТ-старения. В тех же условиях палладий подвергается агломерации. Показано, что использование биметаллических Pd-Rh систем сплавного типа для взаимной стабилизации металлов применимо при использовании смешанных оксидов церия-циркония в качестве носителя. Для таких катализаторов детектируется большее количество металлов на поверхности, что определяет их превосходные каталитические свойства и термическую стабильность. Тем не менее, даже в этом случае взаимодействие «металл-носитель» между родием и ZrCeYLaO_2 системой проявляется достаточно сильно.

Седьмая глава посвящена адсорбционным цеолитсодержащим системам для решения проблемы холодного старта.

Наиболее перспективными материалами для использования в качестве адсорбционной ловушки выступают цеолиты, однако далеко не все они удовлетворяют требованиям, обусловленным жесткими условиями работы нейтрализаторов. К основным критериям следует отнести, в первую очередь, адсорбционную способность по отношению к различным углеводородам. Немаловажную роль также играют способность цеолита к полной десорбции углеводородов (регенерации пор) и высокая термическая стабильность. В *первом разделе* седьмой главы представлены результаты исследования цеолитов β и Y с использованием микроанализатора ТЕОМ. Было установлено, что при сопоставимой улавливающей способности по толуолу данные цеолиты значительно отличаются по адсорбционной емкости по отношению к неразветвленному декану. Определяющим фактором в данном случае является пористая структура цеолита: более высокая адсорбционная емкость β цеолита по отношению к декану обусловлена наличием значительного объема мезопор, доля которых в Y цеолите существенно ниже.

Во *втором разделе* представлены результаты исследования серии цеолитов Fe-ZSM-5 с различным содержанием железа (0.5-4.0 мас.%). Показано, что все синтезированные цеолиты характеризуются высокой кристалличностью даже после активации при 900 °C. Независимо от экспериментальных условий (состава реакционной смеси), СО начинает окисляться при температурах 220-250 °C. Метан окисляется молекулярным кислородом в интервале 350-500 °C с образованием СО и СО₂, в то время как другие продукты парциального окисления не образуются. При исследовании образцов в условиях форсированного термического старения было обнаружено образование дополнительного количества СО в температурном

интервале 150-500 °С (рисунок 14а). Наблюдаемое явление обусловлено парциальным окислением углеводородов, адсорбированных на цеолитах при более низких температурах. В соответствии с реакционной способностью к окислению, компоненты реакционной смеси можно расположить в виде следующей последовательности: $C_3H_6 > CO > C_7H_8 > CH_4$. Показано, что окисление углеводородов до CO_2 на Fe-ZSM-5 цеолитах протекает в два этапа через стадию образования CO (рисунок 14б). Увеличение содержания железа способствует увеличению адсорбционной емкости и каталитической активности цеолитов.

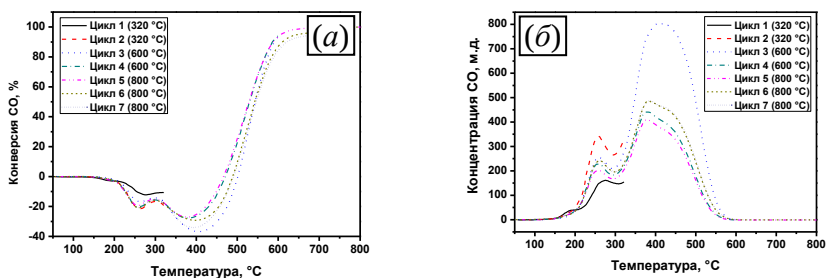


Рисунок 14. (а) Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС (полная реакционная смесь) для образца 0.5%Fe-ZSM-5. (б) Температурные зависимости концентрации CO при окислении углеводородов (реакционная смесь без CO) в условиях ФТС для образца 0.5%Fe-ZSM-5.

Показано, что в последовательных каталитических циклах в режиме ФТС в температурном интервале 350–800 °С протекают такие процессы, как реактивация катализатора, связанная с дегидроксилированием поверхности цеолита, и деактивация катализатора, обусловленная образованием кокса. Продемонстрировано, что цеолит способен улавливать углеводороды при температуре ниже точки зажигания катализатора и окислять их при повышении температуры, т.е. проявляет себя как адсорбент и катализатор.

В *третьем разделе* седьмой главы описаны особенности улавливания углеводородов цеолитами β , Y, ZSM-23 и ZSM-5, модифицированными серебром. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов были изучены по отношению к толуолу, выбранному в качестве модельного соединения. Каталитическую активность и термическую стабильность образцов исследовали в условиях ФТС.

Установлено, что в случае цеолита β , адсорбционная емкость увеличивается при увеличении содержания серебра до 8 мас.% (рисунок 15а).

Согласно данным физико-химических методов, при малых концентрациях серебро находится преимущественно в форме ионов, стабилизированных в структуре цеолита, и кластеров, локализованных на его поверхности. Увеличение содержания серебра до 10 мас.% приводит к образованию крупных агломератов, что ухудшает адсорбционные свойства.

Цеолит Y проявляет экстремально высокую адсорбционную емкость по толуолу, причем для него характерно наличие слабо- и прочносвязанных форм толуола. В то же время, большая часть адсорбционных центров адсорбирует толуол настолько сильно, что его не удастся десорбировать при высоких температурах или выжечь при окислительной обработке (рисунок 15б). Образование коксовых отложений снижает адсорбционную емкость цеолита при каждом последующем адсорбционно-десорбционном цикле, что затрудняет его использование в качестве углеводородной ловушки в системах нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей.

В случае цеолита ZSM-23, адсорбция ароматического соединения происходит преимущественно на внешней поверхности ввиду стерических факторов – диффузия молекул толуола внутрь узких каналов цеолита затруднена. При этом модифицирование цеолита серебром улучшает его адсорбционные свойства, увеличивая количество слабо- и прочносвязанных форм толуола, в то время как в случае цеолита в H^+ форме преобладают слабосвязанные формы. Также установлено, что обработка цеолита ZSM-23 с нанесенным серебром уже при 400 °C приводит к существенным структурным изменениям (рисунок 15в). Оксид кремния выходит из структуры цеолита и декорирует частицы серебра, исключая их, тем самым, из участия в адсорбционных и каталитических процессах.

Для системы Ag-ZSM-5 показано, что пары воды оказывают существенное влияние на ее адсорбционные свойства. В сухих условиях, увеличение содержания серебра приводит к увеличению доли прочносвязанных форм толуола. Наличие в газовой фазе паров воды негативно сказывается на адсорбции толуола на цеолитах с малым содержанием серебра. При концентрации серебра 10 мас.% добавление паров воды наоборот приводит к увеличению количества прочносвязанных форм толуола благодаря образованию кластеров $Ag_2^{\delta+}$. При этом, модуль цеолита практически не оказывает влияния на адсорбционно-десорбционные свойства цеолита.

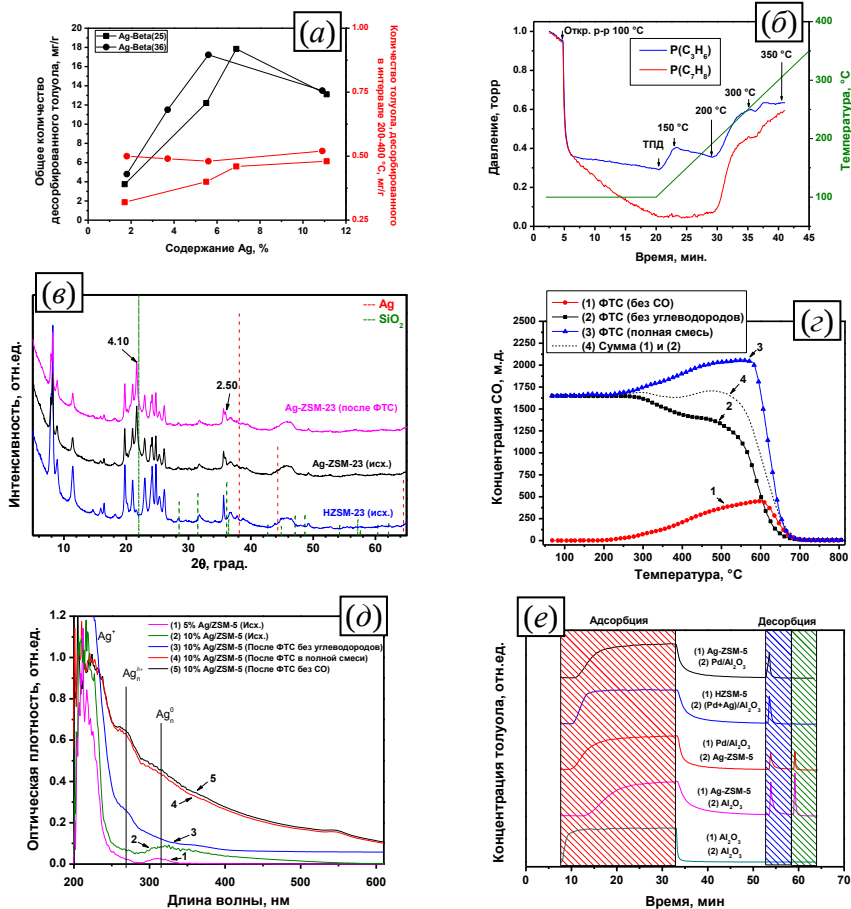


Рисунок 15. (а) Адсорбционно-десорбционные свойства Ag- β цеолитов с модулями 25 и 36. (б) Совместная адсорбция и температурно-программируемая десорбция в интервале 100-350 °C (10 °C/мин) смеси 1 торр пропилена + 1 торр толуола на цеолите 5%Ag/Y. (в) РФА дифрактограммы образца 5%Ag-ZSM-23 до и после ФТС и цеолита HZSM-23. (г) Температурные зависимости концентрации СО при различном составе реакционной смеси в условиях ФТС (цикл 5) для образца HZSM-5. (д) ЭСДО спектры для образцов 5%Ag-ZSM-5 и 10%Ag-ZSM-5 в исходном состоянии и после ФТС. (е) Концентрационные профили адсорбции/десорбции толуола при зональной загрузке образцов.

В условиях форсированного термического старения десорбция адсорбированных углеводородов частично сопровождается их парциальным

окислением с образованием дополнительного количества CO (рисунок 15а). В случае цеолитов в H^+ форме, адсорбция углеводородов и их парциальное окисление происходят на кислотных Бренстедовских центрах. Эти же центры участвуют в процессе окисления CO, в результате чего перечисленные процессы конкурируют. Введение серебра в цеолит не только улучшает адсорбционную емкость, но приводит к формированию дополнительных центров, активных в окислительных процессах. Ионнообменные формы серебра, локализованные внутри каналов цеолита, прочно адсорбируют углеводороды и частично окисляют их до CO. Мелкие наночастицы и кластеры на поверхности цеолита (Ag_n^0 , $Ag_n^{\delta+}$) участвуют в каталитическом окислении монооксида углерода. При повышенных температурах наблюдается существенная дезактивация серебрясодержащих образцов ввиду поверхностной миграции частиц серебра и их спекания. Ионнообменное серебро не претерпевает изменений в ходе высокотемпературной обработки (рисунок 15б), в результате чего адсорбционные свойства Ag-ZSM-5 цеолита сохраняются на исходном уровне.

При зональной (двухслойной) загрузке цеолита и катализатора в реактор (рисунок 15е), адсорбционно-каталитическая система Ag-ZSM-5 + Pd/Al₂O₃ обеспечивает эффективное улавливание толуола до температуры 200 °С. Дальнейший нагрев реактора до 400 °С приводит к десорбции толуола и его окислению на катализаторе Pd/Al₂O₃.

Выводы:

1. Разработан комплексный подход к диагностике состояния нанесенных палладиевых и родиевых катализаторов на основе оксидных носителей с низким содержанием благородных металлов, включающий в себя использование метода ЭПР спиновых зондов для изучения электрон-донорных центров на поверхности носителей и катализаторов, ЭСДО для анализа состояния форм палладия, тестовой реакции гидрогенолиза этана для определения поверхностной концентрации нанесенных металлов и люминесцентной спектроскопии для оценки количества ионов родия, ушедших в объем носителя.

2. Установлена роль атомарно диспергированных форм нанесенного палладия в протекании каталитических реакций в условиях трехмаршрутного катализа. Впервые показано, что стабилизация ионов Pd^{2+} происходит на специфических донорных центрах γ -Al₂O₃ и ZrO₂. Наличие хемосорбированной воды на поверхности носителя способствует стабилизации активных форм палладия. Полученные результаты

свидетельствуют о возможности создания высокоактивных катализаторов, содержащих низкие концентрации нанесенного палладия, для процессов окисления СО и углеводов.

3. Изучен характер высокотемпературного взаимодействия родия с оксидами алюминия и церия. Установлено, что при повышенных температурах ионы Rh^{3+} диффундируют с поверхности носителя в его объем, где инициируют локальную реструктуризацию и уплотнение носителя. В случае $\gamma-Al_2O_3$, модифицированного оксидом лантана, ионы Rh^{3+} диффундируют значительно быстрее и локализуются преимущественно вблизи ионов лантана.

4. Впервые продемонстрирован эффект реактивации катализатора $Rh/ZrCeYLaO_2$, связанный с выходом родия из объема носителя на поверхность, его последующим восстановлением в стехиометрических условиях и формированием твердого раствора с редкоземельными элементами.

5. Разработаны физико-химические основы приготовления биметаллических палладий-родиевых трехмаршрутных катализаторов, характеризующихся высокой эффективностью и повышенной термической стабильностью. Показано, что фазовые превращения носителя не оказывают значимого влияния на стабильность биметаллических катализаторов. Установлено, что сильное взаимодействие «металл-металл» при сохранении характера взаимодействия «металл-носитель» между палладием и электронно-донорными центрами оксида алюминия затрудняет процессы поверхностной агломерации частиц палладия и диффузии ионов родия в объем носителя, что обуславливает улучшенные эксплуатационные характеристики Pd-Rh катализаторов.

6. Продемонстрировано, что разработанные методики приготовления биметаллических катализаторов применимы в случае коммерческих носителей, используемых при промышленном производстве трехмаршрутных катализаторов.

7. Проведен скрининг цеолитсодержащих материалов для улавливания углеводов в условиях холодного старта. Показано, что наилучшими адсорбционно-десорбционными свойствами обладает цеолит ZSM-5, модифицированный серебром. В зависимости от содержания, серебро может находиться в ионнообменных позициях цеолита, а также в виде наночастиц и кластеров, локализованных на поверхности цеолита и активных в окислении СО. При повышенных температурах имеет место поверхностная миграция и

спекание частиц серебра, а ионообменное серебро практически не претерпевает изменений.

8. Продемонстрирована эффективность двухслойной загрузки адсорбента и катализатора в реактор, что обеспечивает эффективное улавливание углеводородов цеолитом (Ag-ZSM-5) и их последующее окисление на катализаторе (Pd/Al₂O₃).

Публикации автора по теме диссертации

1. Stoyanovskii V. O., **Vedyagin A. A.**, Aleshina G. I., Volodin A. M., Noskov A. S. Characterization of Rh/Al₂O₃ catalysts after calcination at high temperatures under oxidizing conditions by luminescence spectroscopy and catalytic hydrogenolysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 90, № 1-2. – С. 141-146.
2. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A., Noskov A. S. Characterization of active sites of Pd/Al₂O₃ model catalysts with low Pd content by luminescence, EPR and ethane hydrogenolysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 103, № 3-4. – С. 397-403.
3. Мишаков И. В., **Ведягин А. А.**, Володин А. М., Мякишева М. С. Адсорбционно-каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных двигателей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19, № 1. – С. 97-104.
4. **Vedyagin A. A.**, Gavrillov M. S., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Shubin Y. V. Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd–Rh Alloy Catalysts // Topics in Catalysis. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 1008-1014.
5. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Stabilization of active sites in alloyed Pd–Rh catalysts on γ -Al₂O₃ support // Catalysis Today. – 2014. – Т. 238. – С. 80-86.
6. Starokon E. V., **Vedyagin A. A.**, Pirutko L. V., Mishakov I. V. Oxidation of CO and hydrocarbons with molecular oxygen over Fe–ZSM-5 zeolite // Journal of Porous Materials. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 521-527.
7. Alikin E. A., **Vedyagin A. A.** High Temperature Interaction of Rhodium with Oxygen Storage Component in Three-Way Catalysts // Topics in Catalysis. – 2016. – Т. 59, № 10-12. – С. 1033-1038.
8. Temerev V. L., **Vedyagin A. A.**, Afonassenko T. N., Iost K. N., Kotolevich Y. S., Baltakhinov V. P., Tsyrunnikov P. G. Effect of Ag loading on the

- adsorption/desorption properties of ZSM-5 towards toluene // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2016. – Т. 119, № 2. – С. 629-640.
9. **Vedyagin A.**, Volodin A., Kenzhin R., Chesnokov V., Mishakov I. CO Oxidation over Pd/ZrO₂ Catalysts: Role of Support's Donor Sites // Molecules. – 2016. – Т. 21, № 10. – С. 1289.
10. Stoyanovskii V. O., **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Mishakov I. V. Peculiarity of Rh bulk diffusion in La-doped alumina and its impact on CO oxidation over Rh/Al₂O₃ // Catalysis Communications. – 2017. – Т. 97. – С. 18-22.
11. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Stoyanovskii V. O., Rogov V. A., Medvedev D. A., Mishakov I. V. Characterization and study on the thermal aging behavior of palladium–alumina catalysts // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Т. 130, № 3. – С. 1865-1874.
12. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Stoyanovskii V. O., Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Mishakov I. V. Effect of metal-metal and metal-support interaction on activity and stability of Pd-Rh/alumina in CO oxidation // Catalysis Today. – 2017. – Т. 293-294. – С. 73-81.
13. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V. Effect of Alumina Phase Transformation on Stability of Low-Loaded Pd-Rh Catalysts for CO Oxidation // Topics in Catalysis. – 2017. – Т. 60, № 1-2. – С. 152-161.
14. Volodin A. M., Bedilo A. F., Stoyanovskii V. O., Zaikovskii V. I., Kenzhin R. M., Mishakov I. V., **Vedyagin A. A.** Nanocrystalline carbon coated alumina with enhanced phase stability at high temperatures // RSC Advances. – 2017. – Т. 7, № 86. – С. 54852-54860.
15. Кенжин Р. М., **Ведягин А. А.**, Володин А. М., Стояновский В. О., Славинская Е. М., Плюснин П. Е., Шубин Ю. В., Мишаков И. В. Влияние фазовых превращений носителя на термостабильность катализаторов на основе γ- и δ-фаз оксида алюминия с низким содержанием палладия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, № 1. – С. 25-33.
16. Alikin E. A., Denisov S. P., **Vedyagin A. A.** Partial Regeneration of Model TWC After High-Temperature Aging on Engine Bench // Topics in Catalysis. – 2018. – Т. 62, № 1-4. – С. 324-330.
17. Stoyanovskii V. O., **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Bepalko Y. N., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Optical spectroscopy of Rh³⁺ ions in the lanthanum-aluminum oxide systems // Journal of Luminescence. – 2018. – Т. 204. – С. 609-617.

18. Stoyanovskii V. O., **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Slavinskaya E. M., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Optical Spectroscopy Methods in the Estimation of the Thermal Stability of Bimetallic Pd–Rh/Al₂O₃ Three-Way Catalysts // Topics in Catalysis. – 2018. – T. 62, № 1-4. – C. 296-304.
19. Temerev V., **Vedyagin A.**, Iost K., Afonassenko T., Tsyrlunikov P. Enhanced Adsorption Properties of Ag-Loaded β -Zeolite towards Toluene // Materials Science Forum. – 2018. – T. 917. – C. 180-184.
20. **Vedyagin A. A.**, Plyusnin P. E., Rybinskaya A. A., Shubin Y. V., Mishakov I. V., Korenev S. V. Synthesis and study of Pd-Rh alloy nanoparticles and alumina-supported low-content Pd-Rh catalysts for CO oxidation // Materials Research Bulletin. – 2018. – T. 102. – C. 196-202.
21. **Vedyagin A. A.**, Shubin Y. V., Kenzhin R. M., Plyusnin P. E., Stoyanovskii V. O., Volodin A. M. Prospect of Using Nanoalloys of Partly Miscible Rhodium and Palladium in Three-Way Catalysis // Topics in Catalysis. – 2018. – T. 62, № 1-4. – C. 305-314.
22. **Vedyagin A. A.**, Stoyanovskii V. O., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V. Effect of metal ratio in alumina-supported Pd-Rh nanoalloys on its performance in three way catalysis // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 749. – C. 155-162.
23. **Vedyagin A. A.**, Volodin A. M., Kenzhin R. M., Stoyanovskii V. O., Rogov V. A., Kriventsov V. V., Mishakov I. V. The role of chemisorbed water in formation and stabilization of active sites on Pd/Alumina oxidation catalysts // Catalysis Today. – 2018. – T. 307. – C. 102-110.
24. Yakovlev I. V., Volodin A. M., Zaikovskii V. I., Stoyanovskii V. O., Lapina O. B., **Vedyagin A. A.** Stabilizing effect of the carbon shell on phase transformation of the nanocrystalline alumina particles // Ceramics International. – 2018. – T. 44, № 5. – C. 4801-4806.
25. Kenzhin R. M., Alikin E. A., Denisov S. P., **Vedyagin A. A.** Study on Thermal Stability of Ceria-Supported Rhodium Catalysts // Materials Science Forum. – 2019. – T. 950. – C. 190-194.
26. Temerev V. L., **Vedyagin A. A.**, Iost K. N., Pirutko L. V., Cherepanova S. V., Kenzhin R. M., Stoyanovskii V. O., Trenikhin M. V., Shlyapin D. A. Purification of exhaust gases from gasoline engine using adsorption-catalytic systems. Part 1: trapping of hydrocarbons by Ag-modified ZSM-5 // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – T. 127, № 2. – C. 945-959.
27. Temerev V. L., **Vedyagin A. A.**, Iost K. N., Pirutko L. V., Cherepanova S. V., Trenikhin M. V., Gulyaeva T. I., Savel'eva G. G., Popov A. A., Plyusnin P.

E., Shubin Y. V., Shlyapin D. A. Adsorption-catalytic properties of Ag-modified ZSM-23 // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Т. 2143. – С. 020026-1-020026-6.

28. **Vedyagin A. A.**, Kenzhin R. M., Tashlanov M. Y., Stoyanovskii V. O., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V., Kalinkin A. V., Smirnov M. Y., Bukhtiyarov V. I. Synthesis and Study of Bimetallic Pd-Rh System Supported on Zirconia-Doped Alumina as a Component of Three-way Catalysts // Emission Control Science and Technology. – 2019. – Т. 5, № 4. – С. 363-377.

29. **Vedyagin A. A.**, Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Volodin A. M. New Trends in Automotive Exhaust Gas Purification Materials: Improvement of the Support against Stability of the Active Components // Materials Science Forum. – 2019. – Т. 950. – С. 185-189.

30. **Vedyagin A. A.**, Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Slavinskaya E. M., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Purification of gasoline exhaust gases using bimetallic Pd-Rh/ δ -Al₂O₃ catalysts // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Т. 127, № 1. – С. 137-148.

31. **Vedyagin A. A.**, Alikin E. A., Kenzhin R. M., Tashlanov M. Y., Stoyanovskii V. O., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V. Interaction of Pd and Rh with ZrCeYLaO₂ support during thermal aging and its effect on the CO oxidation activity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – Т. 129, № 1. – С. 117-133.

32. **Vedyagin A. A.**, Kenzhin R. M., Tashlanov M. Y., Alikin E. A., Stoyanovskii V. O., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V., Smirnov M. Y., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I. Effect of La Addition on the Performance of Three-Way Catalysts Containing Palladium and Rhodium // Topics in Catalysis. – 2020. – Т. 63. – С. 152–165.

Список литературы

1. Матушевич О. В., Фадейкина Н. В. Мировой рынок новых легковых автомобилей: текущее состояние и тенденции развития // Экономические исследования и разработки. – 2019. № 4. – С. 46-62.
2. Taylor K. C. Automobile Catalytic Converters // Advances in Comparative and Environmental Physiology, 1984. – С. 119-170.
3. Shelef M., McCabe R. W. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next? // Catalysis Today. – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 35-50.

4. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catalysis Today*. – 2003. – T. 77, № 4. – C. 419-449.
5. Twigg M. V. Controlling automotive exhaust emissions: successes and underlying science // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2005. – T. 363, № 1829. – C. 1013-1033.
6. Zheng T., He J., Zhao Y., Xia W., He J. Precious metal-support interaction in automotive exhaust catalysts // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – T. 32, № 2. – C. 97-107.
7. Burch R., Breen J. P., Meunier F. C. 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. – T. 39, № 4. – C. 283-303.
8. Seriani N., Mittendorfer F. Platinum-group and noble metals under oxidizing conditions // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – T. 20, № 18.
9. Twigg M. V. Catalytic control of emissions from cars // *Catalysis Today*. – 2011. – T. 163, № 1. – C. 33-41.
10. Lassi U., Hietikko M., Rahkamaa-Tolonen K., Kallinen K., Savimäki A., Härkönen M., Laitinen R., Keiski R. L. Deactivation Correlations over Pd/Rh Monoliths: The Role of Gas Phase Composition // *Topics in Catalysis*. – 2004. – T. 30/31. – C. 457-462.
11. Fernandes D. M., Scofield C. F., Neto A. A., Cardoso M. J. B., Zotin F. M. Z. Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – T. 160, № 1. – C. 85-92.
12. Singer B. C., Kirchstetter T. W., Harley R. A., Kendall G. R., Hesson J. M. A Fuel-Based Approach to Estimating Motor Vehicle Cold-Start Emissions // *Journal of the Air & Waste Management Association*. – 2011. – T. 49, № 2. – C. 125-135.
13. Yusuf A. A., Inambao F. L. Effect of cold start emissions from gasoline-fueled engines of light-duty vehicles at low and high ambient temperatures: Recent trends // *Case Studies in Thermal Engineering*. – 2019. – T. 14.
14. Lee J., Theis J. R., Kyriakidou E. A. Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – T. 243. – C. 397-414.
15. Ismagilov Z. R. Catalysis and environment // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – T. 84, № 2. – C. N14-N17.

Ведягин Алексей Анатольевич

**АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ:
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук.
Подписано в печать 21.03.2020. Заказ № 15. Формат 60x84/16. Тираж 120 экз.
Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5