Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

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

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 10
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 21
1.1. Трехмаршрутные катализаторы нейтрализации отходящих газов бензиновых двигателей 21
1.1.1. Устройство каталитического конвертера 21
1.1.2. Механизм каталитических реакций 24
1.1.3. Роль палладия в составе трехмаршрутных катализаторов 27
1.1.4. Роль родия в составе трехмаршрутных катализаторов 31
1.1.5. Влияние природы носителя 31
1.1.6. Влияние природы предшественников активных компонентов и методов синтеза 39
1.2. Дезактивация трехмаршрутных катализаторов и ее причины 42
1.3. Методы стабилизации и реактивации трехмаршрутных катализаторов 50
1.3.1. Регенерация и реактивация трехмаршрутных катализаторов 50
1.3.2. Способы увеличения активности и стабильности трехмаршрутных катализаторов 52
1.4. Проблема холодного старта и подходы к ее решению 56
1.5. Заключение 59
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 62
2.1. Методики синтеза катализаторов и цеолитсодержащих адсорбентов 62
2.1.1. Монометаллические палладиевые катализаторы 62
2.1.2. Монометаллические родиевые катализаторы 63
2.1.3. Биметаллические палладий-родиевые катализаторы 66
2.1.4. Модифицированные цеолиты 70
2.2. Методы исследования физико-химических свойств носителей, предшественников, катализаторов и адсорбентов 72
2.2.1. Элементный анализ образцов 72
2.2.2. Измерение текстурных характеристик носителей и катализаторов 73

2.2.3. Рентгенофазовый анализ образцов 73
2.2.4. Исследование вторичной структуры носителей и катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии 74
2.2.5. Исследование морфологии и структуры носителей и катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии 74
2.2.6. Термогравиметрический анализ предшественников активных компонентов 75
2.2.7. Температурно-программируемое восстановление образцов 76
2.2.8. Исследование образцов методом электронной спектроскопии диффузного отражения 76
2.2.9. Исследование образцов методом лазерно-индуцированной люминесценции 78
2.2.10. Измерение концентрации донорных центров носителей и катализаторов методом спиновых зондов 79
2.2.11. Исследование образцов методами EXAFS и XANES 81
2.2.12. Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 81
2.2.13. Исследование образцов методом инфракрасной Фурье спектроскопии 82
2.2.14. Исследование образцов оксида алюминия методом ядерного магнитного резонанса 82
2.2.15. Определение плотности оксидных образцов 83
2.2.16. Измерение поверхностной концентрации металлов методом тестовой реакции гидрогенолиза этана 83
2.3. Методы исследования каталитических свойств образцов 85
2.3.1. Исследование каталитической активности образцов в условиях трехмаршрутного катализа 85
2.3.2. Исследование активности и термической стабильности катализаторов в условиях форсированного термического старения 87

2.3.3. Исследование каталитической активности, ширины операционного окна и кислородной емкости образцов на пилотном стенде 88
2.3.4. Окисление углеводородов и CO молекулярным кислородом в вакуумной установке 89
2.3.5. Окисление метана молекулярным кислородом в проточной установке 90
2.4. Методы исследования адсорбционно-десорбционных свойств образцов 90
2.4.1. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов с использованием гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA 90
2.4.2. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов на установке АДУ-1 92
ГЛАВА 3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 95
3.1. Введение 95
3.2. Стабильность монометаллических палладиевых катализаторов на основе γ-Al_2O_3 в зависимости от содержания металла 97
3.2.1. Исследование поверхностных гидроксильных групп Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом ЛИЛ 98
3.2.2. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом спиновых зондов и ТПВ 102
3.2.3. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в тестовой реакции гидрогенолиза этана 106
3.2.4. Каталитическая активность Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в условиях ФТС 109
3.2.5. Заключение 111
3.3. Влияние поверхностных гидроксильных групп носителя на дисперсность палладия и активность Pd/γ-Al_2O_3 катализатора 112
3.3.1. Исследование низкотемпературной каталитической активности Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов 113
3.3.2. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом спиновых зондов ... 117
3.3.3. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом ТПВ 122

3.3.4. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом EXAFS 127
3.3.5. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом ЭСДО спектроскопии 131
3.3.6. Исследование катализатора 2%Pd/γ-Al_2O_3 методами ПЭМ, РФЭС и РФА 136
3.3.7. Заключение..... 138
3.4. Роль фазовых превращений носителя γ-Al_2O_3..... 140
3.4.1. Детальное исследование фазовых превращений оксида алюминия..... 141
3.4.2. Исследование физико-химических свойств палладиевых катализаторов на основе гамма и дельта фаз оксида алюминия..... 147
3.4.3. Сравнительный анализ активности и стабильности палладиевых катализаторов на основе гамма и дельта фаз оксида алюминия 150
3.4.4. Заключение..... 153
3.5. Роль электрон-донорных центров носителя в стабилизации палладиевых катализаторов (на примере ZrO_2) 154
3.5.1. Исследование физико-химических свойств Pd/ZrO_2 катализаторов..... 155
3.5.2. Исследование Pd/ZrO_2 катализаторов методом спиновых зондов..... 158
3.5.3. Каталитическая активность Pd/ZrO_2 катализаторов в условиях ФТС.. 161
3.5.4. Заключение..... 166
3.6. Выводы..... 167
ГЛАВА 4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ..... 169
4.1. Введение 169
4.2. Необратимая диффузия ионов родия в объем оксида алюминия..... 170
4.2.1. Определение концентрации родия на поверхности носителя методом тестовой реакции гидрогенолиза этана..... 172
4.2.2. Изучение диффузии родия носителя методом лазерно-индуцированной люминесценции 175
4.2.3. Заключение..... 183
4.3. Локализация родия в оксиде алюминия, допированном оксидом лантана 183

4.3.1. Исследование физико-химических свойств носителя Al-La 184
4.3.2. Каталитические свойства образцов Rh/Al-La катализаторов 188
4.3.3. Исследование образцов Rh/Al-La катализаторов оптическими методами 191
4.3.4. Заключение..... 201
4.4. Характер высокотемпературного взаимодействия ионов родия с оксидом церия..... 203
4.4.1. Исследование термической стабильности Rh-содержащих катализаторов на основе оксида церия 205
4.4.2. Взаимодействие родия с носителями на основе CeO_2..... 208
4.4.3. Заключение..... 214
4.5. Окислительная реактивация родиевых катализаторов при повышенных температурах 215
4.5.1. Каталитические свойства $Rh/ZrCeYLaO_2$ системы после старения при варьируемых условиях..... 216
4.5.2. Сравнительное исследование $Rh/ZrCeYLaO_2$ катализаторов физико-химическими методами 219
4.5.3. Заключение..... 223
4.6. Выводы..... 223
ГЛАВА 5. МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СПЛАВНОГО ТИПА 226
5.1. Введение 226
5.2. Исследование эффекта стабилизации биметаллических кластеров на поверхности оксидных носителей..... 228
5.2.1. Влияние условий разложения предшественника на формирование Pd-Rh наночастиц сплавного типа 229
5.2.2. Каталитические свойства и термическая стабильность Pd-Rh катализаторов..... 233
5.2.3. Физико-химические свойства Pd-Rh катализаторов..... 241
5.2.4. Заключение..... 248

5.3. Влияние соотношения Pd и Rh на каталитические свойства и термическую стабильность катализаторов 249
5.3.1. Исследование активности биметаллических Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов в условиях трехмаршрутного катализа..... 250
5.3.2. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов в условиях ФТС..... 253
5.3.3. Физико-химические свойства биметаллических Pd-Rh катализаторов 256
5.3.4. Заключение..... 258
5.4. Влияние природы предшественника на стабильность биметаллической Pd-Rh системы 259
5.4.1. Особенности синтеза биметаллических Pd-Rh катализаторов из ДКС с органическим лигандом..... 259
5.4.2. Исследование каталитической активности и термической стабильности образцов..... 264
5.4.3. Физико-химические свойства катализаторов..... 267
5.4.4. Заключение..... 271
5.5. Изучение роли фазовых превращений носителя в процессах дезактивации катализаторов 271
5.5.1. Сравнительное исследование термической стабильности Pd-Rh/δ-Al_2O_3 катализаторов..... 272
5.5.2. Активность Pd-Rh/δ-Al_2O_3 катализаторов в условиях трехмаршрутного катализа 275
5.5.3. Исследование катализаторов физико-химическими методами..... 277
5.5.4. Заключение..... 286
5.6. Выводы..... 287
ГЛАВА 6. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОММЕРЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ..... 290
6.1. Введение 290
6.2. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3, допированного оксидом лантана..... 291

6.2.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе L4 292
6.2.2. Активность и термическая стабильность катализаторов на основе L4 294
6.2.3. Исследование образцов катализаторов на основе L4 оптическими методами 300
6.2.4. Заключение 309
6.3. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3, допированного оксидом циркония 310
6.3.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе Zr3 311
6.3.2. Активность и термическая стабильность катализаторов на основе Z3 314
6.3.3. Исследование образцов катализаторов на основе Zr3 физико-химическими методами 316
6.3.4. Заключение 329
6.4. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе носителя $ZrCeYLaO_2$ 330
6.4.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе LYZ4 .. 332
6.4.2. Емкость по кислороду, каталитическая активность и термическая стабильность катализаторов на основе LYZ4 334
6.4.3. Исследование образцов катализаторов на основе LYZ4 физико-химическими методами 339
6.4.4. Заключение 343
6.5. Выводы 343
ГЛАВА 7. АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ХОЛОДНОГО СТАРТА 346
7.1. Введение 346
7.2. Исследование адсорбционных свойств цеолитов с использованием гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA 348
7.2.1. Сравнительное исследование адсорбции паров декана и толуола на цеолитах β и Y 349
7.2.2. Заключение 352

7.3. Улавливание углеводородов на цеолите ZSM-5, модифицированном железом 353
7.3.1. Текстурные и структурные свойства синтезированных образцов 354
7.3.2. Исследование активности образцов в модельных условиях 356
7.3.3. Исследование активности и термической стабильности образцов в условиях ФТС 359
7.3.4. Заключение 364
7.4. Улавливание углеводородов цеолитами, модифицированными серебром 365
7.4.1. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита β 366
7.4.2. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита Y 370
7.4.3. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-23 377
7.4.4. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-5 382
7.4.5. Адсорбционно-каталитические свойства двухкомпонентной системы Ag-ZSM-5 + Pd/γ-Al_2O_3 397
7.4.6. Заключение 401
7.5. Выводы 403
ВЫВОДЫ 406
БЛАГОДАРНОСТИ 408
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 409
ЛИТЕРАТУРА 411

ВВЕДЕНИЕ

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 °C 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 $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ 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 (γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 + 4 мас.% La_2O_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 γ-Al_2O_3 и CeO_2, что выражается в виде его необратимой инкапсуляции в фазе α-Al_2O_3 или местах локального уплотнения оксида церия соответственно.

Впервые показано, что в случае нанесенных биметаллических наночастиц сплавного типа с соотношением Pd: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%Rh/$Zr_{0.57}Ce_{0.33}Y_{0.06}La_{0.04}O_2$ 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 фотолюминесцентной 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 обусловливает 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-Al_2O_3 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 (c, 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 трехмаршутный 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 характеризации структуры поверхностных центров и объема нанокомпозитных 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 РНФ (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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Трехмаршрутные катализаторы нейтрализации отходящих газов бензиновых двигателей

1.1.1. Устройство каталитического конвертера

Трехмаршрутные катализаторы широко используются для одновременного снижения выбросов углеводородов, CO и оксидов азота из автомобилей с бензиновыми двигателями. Каталитический конвертер состоит из монолитного блока с большим количеством параллельных каналов, покрытых слоем каталитически активной композиции (рисунок 1.1) [16]. Состав композиции может быть различным, что зависит от особенностей работы конкретного двигателя внутреннего сгорания, состава выхлопных газов, места расположения каталитического конвертера и других факторов. Как правило, трехмаршрутный катализатор представляет собой комбинацию платины и/или палладия и родия, оксидов алюминия и церия, а также различных стабилизаторов, промоторов и модификаторов [17]. При этом используются такие элементы, как железо, никель, марганец, кальций, стронций, барий, лантан, неодим, празеодим и цирконий. Коммерческие катализаторы могут содержать один или несколько этих элементов, однако все они содержат благородный металл и оксидный носитель в различных пропорциях. Именно частицы благородных металлов, распределенные во вторичном покрытии, отвечают за протекание каталитических реакций.

С другой стороны, палладий-содержащие системы хорошо известны как высокоактивные катализаторы для широкого круга гетерогенных реакций, начиная с тонкого химического синтеза и кончая реакциями парциального или полного окисления [18-38]. Идея использования палладия в качестве единственного активного компонента трехмаршрутного катализатора достаточно давно привлекает внимание исследователей. Несмотря на ограниченную активность в реакциях восстановления NO_x, этот металл проявляет значительную активность в реакциях окисления CO и углеводородов [29-31, 33-40]. Другой проблемой является то, что палладий относительно чувствителен к

каталитическим ядам (сера, свинец). Сейчас содержание свинца близко к нулю, а уровень серы в топливе жестко регламентируется. Поэтому данная проблема не так актуальна, как ранее, и современные трехмаршрутные катализаторы базируются на Pd/Rh композициях.

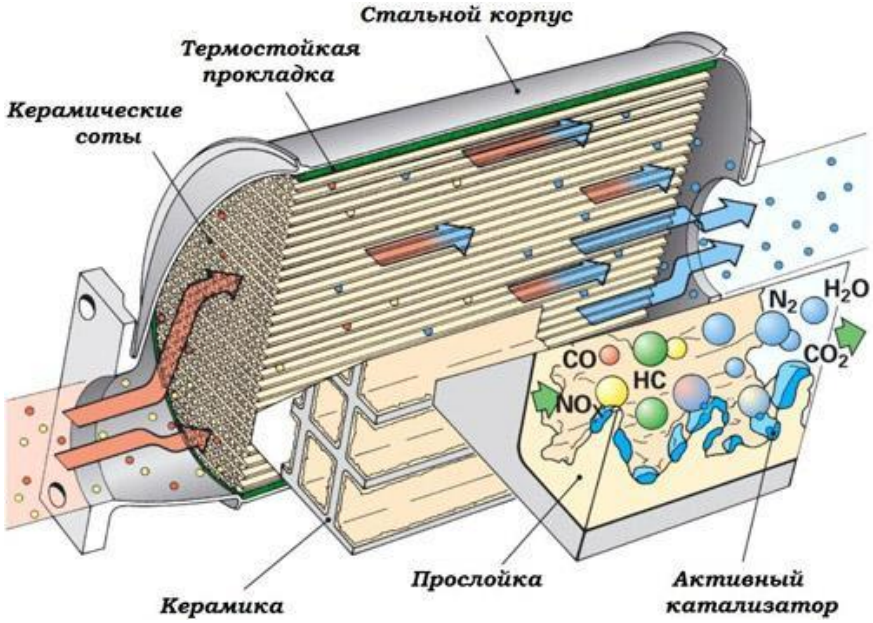


Рисунок 1.1. Схематическое представление каталитического конвертера [41].

Вторичный слой трехмаршрутного катализатора наносят на стенки кордиеритного блока сотовой структуры. При этом необходимо добиться хорошего сцепления слоя и подложки, а также нанести оптимальное количество вторичного слоя. Известно, что увеличение степени покрытия блока вторичным слоем приводит к снижению коэффициента теплообмена, что негативно сказывается на каталитической активности, особенно когда степень покрытия превышает 45% [42].

Для повышения эффективности каталитического блока часто используют многослойное покрытие (два и более слоев) кордиеритной основы [43]. Например, в катализаторе, разработанном фирмой BASF (бывший Engelhard), первый и третий слои содержат палладий, нанесенный на оксидный носитель, а второй слой содержит родий. Оксид церия может быть введен в один или несколько слоев. Другой катализатор, разработан фирмой Nanostellar Inc., содержит в промежуточном слое смесь цеолитов β и ZSM-5, выполняющих функцию улавливания углеводородов при холодном старте двигателя.

Особенностью трехмаршрутных катализаторов является то, что их каталитическая активность очень быстро падает, когда соотношение «воздух-топливо» (λ) даже незначительно отличается от оптимального значения (рисунок 1.2). В связи с этим, важной характеристикой, отображающей эффективность трехмаршрутного катализатора, является ширина операционного окна [44]. Границами окна являются значения λ, соответствующие 80% конверсии оксидов азота и CO или углеводородов. Как видно из рисунка, уход в сторону обедненной топливной смеси обеспечивает практически полное превращение CO и углеводородов, но конверсия NO_X при этом стремительно падает вниз. И наоборот, уход в сторону обогащенной смеси повышает конверсию оксидов азота, но негативно сказывается на степенях превращения CO и углеводородов.

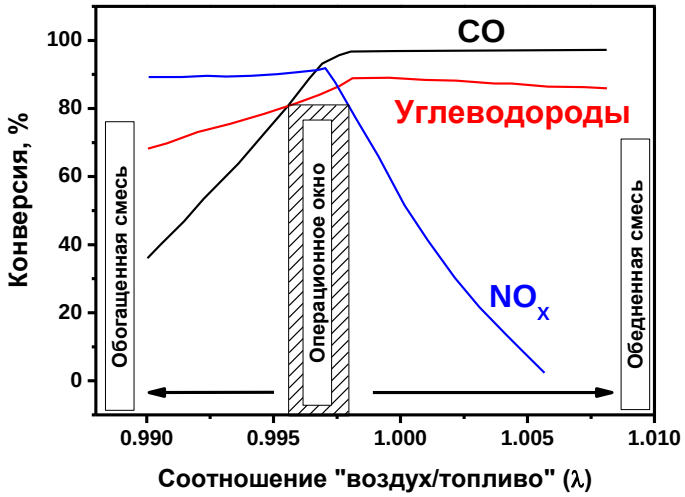


Рисунок 1.2. Операционное окно эффективной работы трехмаршрутного катализатора.

Эффективность работы катализатора контролируется бортовой диагностической системой при помощи двух кислородных датчиков (один до и один после катализатора) и компьютерного алгоритма, который периодически меняет содержание кислорода в выхлопе и, таким образом, устанавливает уровень емкости катализатора по кислороду.

1.1.2. Механизм каталитических реакций

Согласно литературе [17, 45], основные химические реакции, протекающие в ходе каталитической нейтрализации автомобильного выхлопа, можно представить в виде следующих групп:

Окисление:

$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ (1)

$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ (2)

Восстановление:

$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$ (3)

$HC + NO \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$ (4)

$2H_2 + 2NO \rightarrow 2H_2O + N_2$ (5)

Паровой реформинг CO:

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (6)

Паровой реформинг углеводородов:

$HC + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (7)

Оксид церия, выступая в роли кислородного буфера, участвует в протекании реакций [46]. В условиях обогащенной смеси CeO_2 восстанавливается CO и водородом:

$CO + Ce_2O_4 \leftrightarrow CO_2 + Ce_2O_3$ (8)

$H_2 + Ce_2O_4 \leftrightarrow H_2O + Ce_2O_3$ (9)

В условиях обедненной смеси восстановленный оксид церия реокисляется кислородом:

$O_2 + 2Ce_2O_3 \leftrightarrow 2Ce_2O_4$ (10)

Окисление Ce_2O_3 водой и CO_2 играет очень важную роль для кислородной динамической емкости трехмаршрутных катализаторов. Как следствие, восстановление CeO_2 водородом и CO должно рассматриваться как равновесный процесс. Кинетическая модель, учитывающая окисление Ce_2O_3 кислородом и равновесные реакции восстановления CeO_2 водородом и CO, позволила выявить следующие эффекты:

- Емкость по кислороду ниже в присутствии H_2O и CO_2;

- Емкость по кислороду зависит от амплитуды лямбда-осцилляций;
- За протяженным периодом обогащенной смеси следует обогащено-обедненный этап;
- Выхлопы CO и H_2 запаздывают при так называемом топливно-прерывистом сценарии;
- Запасание кислорода может приводить к сбою лямбда-осцилляций, даже если средняя лямбда относится к слабообогащенным условиям.

В работе [47] показано, что в разных температурных интервалах доминируют различные реакции. В области температур 100-250 °C протекают реакции: $CO + O_2$ и $NO + H_2$, а в области 250-400 °C – реакции: $CO + H_2O$, $CH_4 + O_2$, $CH_4 + NO$ и $CH_4 + H_2O$. При низких температурах CO окисляется только кислородом. Одновременно NO восстанавливается только водородом, присутствующим в потоке (H_2/CO=0.7). При этом образуется только N_2O. CO_2 не влияет на протекание реакций, в то время как вода ингибирует реакции при низких температурах. При высоких температурах метан активируется и окисляется до CO_2. Основным окислителем метана является NO, однако при высоких температурах паровыми эффектами нельзя пренебрегать. Таким образом, в присутствии воды CO и метан не могут превращаться на 100 % при средних температурах, а при высоких температурах реализуется паровой реформинг CO и метана.

В работе [48] также исследовано влияние воды на активность катализатора $Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$. Показано, что в присутствии воды конверсия CO существенно увеличивается за счет реализации реакции парового реформинга CO. В случае окисления C_3H_8 активность катализатора существенно изменилась при добавлении пара. Избыточный пар препятствует восстановлению оксида палладия. Сопоставляя активность катализатора в паровом реформинге CO и углеводородов, авторы заключают, что паровой реформинг CO протекает преимущественно в области 200–350 °C, а паровой реформинг углеводородов – только при температурах выше 350 °C. Промежуточными соединениями реакции CO с OH-группами от адсорбированной воды являются карбоксилаты и

карбонаты [49]. Улучшение активности под действием паров воды характерно для трехмаршрутных катализаторов на различных носителях [50].

Kang и соавторы детально исследовали влияние отдельных углеводородов (метан, этанол, пропан, пропилен, толуол, ксилол, н-октан, изо-октан) на активность Pd и Rh катализаторов [51, 52]. Было установлено, что активность как Pd, так Rh катализаторов в окислении индивидуальных соединений убывает в ряду: этанол > пропилен ≈ толуол > ксилол > н-октан > изо-октан > пропан > метан, что хорошо коррелирует с энергией C-H связи, за исключением этанола. Кривые зажигания палладиевого катализатора смещаются с 180 °C при отсутствии углеводородов в область 181-215 °C при наличии индивидуальных соединений, указывая на ингибирующий эффект углеводородов на окисление CO. Однако, в случае родиевого катализатора, этот эффект не столь значителен (активность Rh катализатора исходно ниже). Активность обоих катализаторов в восстановлении NO увеличивается в присутствии индивидуальных углеводородов. Эффект выражен сильнее в случае Rh катализатора при 400 °C. Увеличение концентрации кислорода в реакционном потоке с 1 до 21 об.% повышает окислительную активность палладия, тогда как для родия наблюдается обратная тенденция. При этом, на поверхности палладия увеличивается концентрация промежуточных соединений, а на поверхности родия она, наоборот, уменьшается. Наблюдаемые различия связаны с образованием оксидов металлов. Исключительно высокую активность обоих металлов в окислении этанола можно объяснить диполь-дипольным взаимодействием между O-H и M-O (где M = Rh, Pd), протекающим по гетеролитическому механизму, облегчающему диссоциацию O-H связи в этаноле.

В работе [53] исследован механизм образования и расходования аммиака на Pd и Pd-Rh трехмаршрутных катализаторах. В условиях стехиометрического дефицита водорода по отношению к NO (концентрационное отношение $H_2/NO < 2.5$) аммиак может образовываться по пути с участием CO (25), дополняя традиционный путь (26).

$$NO + CO + 1.5H_2 \rightarrow NH_3 + CO_2 \qquad (11)$$

$$NO + 2.5H_2 \rightarrow NH_3 + H_2O \quad (12)$$

Кислород может реагировать и с водородом (уменьшая доступность водорода для образования аммиака) и с аммиаком, образующимся при восстановлении NO. Наличие CO смягчает негативный эффект кислорода, расширяя концентрационное окно кислорода, в котором может образовываться аммиак. Присутствие CO и воды увеличивает образование аммиака при высоких температурах (выше 400 °C) или при высоких входных концентрациях NO. Причиной тому является образование водорода по реакции (6).

Введение в катализатор Pd/Al_2O_3 родия или церия значительно снижает количество образующегося аммиака при обогащенных условиях. Разложение аммиака на Pd/Al_2O_3 в присутствии воды незначительно при температурах ниже 600 °C, но весьма существенно на $Pd/Rh/Ce/Al_2O_3$ в интервале 400-550 °C.

1.1.3. Роль палладия в составе трехмаршрутных катализаторов

Палладиевые катализаторы интенсивно исследуются в температурно-программируемых каталитических циклах или при изотермических условиях, однако мало работ посвящено исследованиям в циклических условиях, которые являются типичными для работы реальных трехмаршрутных катализаторов. В этом случае стехиометрия реакционной среды осциллирует около стехиометрической точки ($\lambda = 1$) с частотой 1-3 Гц. Именно при таких динамических условиях поведение металла и металл-промотирующей подложки представляет особый интерес [54-56]. В работе [57] проанализирован химический отклик трех палладиевых образцов при их испытании в циклических условиях. Авторы попытались обосновать размерную зависимость всех возможных химических стадий, включая адсорбцию газа, диссоциацию и активацию. Полученные результаты существенно отличались от результатов нециклических измерений. Так, например, было обнаружено отсутствие размерной чувствительности для всех стадий образования N_2, включая диссоциацию NO и образование связи N-N. Образование молекулы азота зависит только от доступной удельной поверхности металла. С другой стороны, в образовании CO_2 доминирует

стадия десорбции CO. Увеличение размера частиц палладия является критичным для образования CO_2. Также в работе показан новый путь образования NCO, в котором участвуют недиссоциированные молекулы NO и фрагменты C, присутствующие на металле и образующиеся в результате диссоциации CO.

С другой стороны, в литературе также имеется достаточное количество примеров, демонстрирующих важность поверхностной кристаллической анизотропии в различных каталитических реакциях. Логично предположить, что реакция разложения NO на поверхности палладия тоже является чувствительной к граням кристалла, выходящим на поверхность. Принимая во внимание геометрию центра Pd(311) [(Pd(S)[2(111)×(100)])], для молекулы NO предпочтительнее адсорбироваться на двойных мостиковых центрах ступени (100) изогнутой формы (рисунок 1.3*б*). В соответствии с моделью, предложенной авторами [58], разложение NO протекает только на ступенчатых палладиевых центрах. В работе [59] также сообщается, что активность палладиевых катализаторов в окислении CO определяется, главным образом, размером частиц палладия и гранями, которыми он выходит на поверхность. В случае монокристаллов палладия грань Pd(100) каталитически более активна, чем грани Pd(110) и Pd(111). Для синтеза нанокристаллов палладия размером 6-18 нм с внешними гранями (100) определяющую роль играет скорость восстановления предшественника.

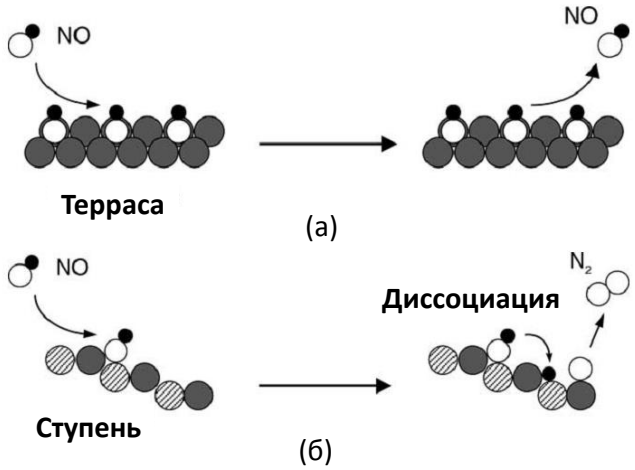


Рисунок 1.3. Модель адсорбции и разложения NO на (*а*) плоской и (*б*) ступенчатой поверхности палладия.

Размер наночастиц палладия также имеет очень большое значение. В частности, при исследовании Pd–CeO_2 катализаторов с содержанием палладия 1-7 мас.% было установлено, что атомы металлического Pd ответственны за окисление CO и C_3H_6 [60]. Маленькие катионные кластеры палладия катализируют окисление более тяжелых углеводородов. В случае, когда концентрация палладия превышает 1 мас.%, окисление тяжелых углеводородов подавляется реакциями с участием CO и C_3H_6. Причина, по мнению авторов, заключается в конкурентной сорбции C_3H_6 и других углеводородов на крупных частицах палладия.

Еще одним фактором, определяющим роль палладия в катализируемых процессах, является его степень окисления [61]. Так, в работе [38] были сопоставлены палладиевые катализаторы, полученные методом пропитки различных носителей (SiO_2, Al_2O_3 и TiO_2) раствором ацетата палладия в толуоле. Показано, что активность предварительно восстановленных катализаторов значительно выше, чем предварительно окисленных. Авторами был сделан вывод, что оксид палладия менее активен в окислении CO, чем металлический палладий. Поверхностный хемосорбированный кислород и поверхностный оксид легко восстанавливаются CO при низких температурах. С другой стороны, объемный оксид палладия (грань Pd (100)) малоактивен по отношению к CO, но также может быть восстановлен при повышении температуры. Авторам работы [62] удалось установить корреляцию между окислительным состоянием палладия в Pd/Al_2O_3 катализаторе с его каталитической активностью в присутствии CO и NO в реакционном потоке. Показано, что смешанная фаза Pd/PdO присутствует на начальном этапе окисления метана вне зависимости от реакционных условий. CO и NO замедляют окисление метана. В присутствии CO палладий должен восстановиться для полного окисления CO, после чего он должен ре-окислиться для окисления метана. В данном случае имеет место конкуренция молекул CO и CH_4 за одни и те же реакционные центры. Негативное влияние NO, всего скорее, связано со стабильно более высоким окисленным состоянием Pd ввиду его взаимодействия с оксидом азота. Аналогичные результаты были получены и для

других носителей. Степень окисления палладия в Pd/CZA катализаторах, где CZA – это смешанный оксид алюминия, церия и циркония, исследована в работе [63]. Для этого авторы подвергали образцы двум последовательным циклам нагрева до 850 °C и охлаждения до 100 °C в стехиометрических условиях. В ходе первого цикла при 500 °C происходит восстановление PdO. В дальнейших циклах нагрева-охлаждения исходное полностью окисленное состояние палладия уже никогда не достигается. Во втором цикле работает палладий со смешанной степенью окисления Pd^{2+}/Pd. В работе показано, что пара PdO_x/Pd существует в работающем катализаторе, но является менее активной по сравнению с начальным полностью окисленным палладием. Церий-циркониевая оксидная компонента промотирует реокисление металлического палладия, тем самым сохраняя каталитическую активность после высокотемпературного воздействия. О корреляции между активностью катализатора Pd–Rh/Al_2O_3, промотированного церием и цирконием, при 450 °C и наличием более активного PdO/Pd^0 состояния сообщается в работе [64]. Металлическое состояние палладия термодинамически более выгодно при высоких температурах. Нагрев катализатора при симметричных осциллирующих и стационарных стехиометрических условиях препятствует окислению палладия, что приводит к снижению степени превращения метана при температурах выше 490 °C.

В работе [65] исследовано разложение оксида палладия, нанесенного на Al_2O_3. Катализатор был предварительно термосостарен при 1000 °C и содержал полностью окисленные частицы PdO размером 40-80 нм. Установлено, что разложение PdO протекает в два этапа: первый этап соответствует разложению объемного PdO; второй этап протекает на 40-60 °C выше и включает в себя превращение стабилизированных форм PdO в Pd. Процесс лимитируется первой стадией, поскольку при температурах, близких к температуре объемного разложения PdO, происходит образование тонкой оболочки из металлического Pd, покрывающей ядро PdO. Авторы предполагают, что структура «ядро-оболочка» является причиной наблюдаемой стабильности - оболочка металлического

палладия эффективно стабилизирует остаточный оксид палладия вплоть до высоких температур.

1.1.4. Роль родия в составе трехмаршрутных катализаторов

В ранних вариантах трехмаршрутных катализаторов родий был наиболее предпочтительным компонентом для контроля уровня выбросов NO_x. В случае катализаторов Rh/Al_2O_3, взаимодействие металл-носитель приводит к распределению родия между металлическим состоянием Rh^0 и его ионной формой. Известно, что окисление Rh значительно уменьшает его активность в реакции восстановления NO_x. Hecker и Bell [66] изучали реакцию NO + CO на Rh/SiO_2 и показали, что предварительная обработка катализатора (окислительная) приводит к увеличению селективности по N_2 в реакции NO + CO. Oh [67] обнаружил, что диссоциация NO является ключевой стадией данной реакции. Dictor [68] наблюдал группы изоцианата на поверхности Rh/Al_2O_3 в ходе восстановления NO монооксидом углерода. Cho [69] вывел подробный механизм взаимодействия NO + CO и показал, что реакция N_2O + CO является важным промежуточным звеном в цепи превращений. Следует также отметить, что зависимость конверсии NO от температуры имеет так называемую форму вулкана [70]. Это объясняется тем, что при сгорании углеводородов при высоких температурах происходит резкое уменьшение концентрации восстановителя, что и приводит к падению степени превращения оксида азота в элементарный азот.

1.1.5. Влияние природы носителя

Оксид алюминия благодаря своей высокой термостабильности всегда интенсивно использовался в автомобильных катализаторах, обеспечивая высокую удельную поверхность для диспергирования активных компонентов [9, 71]. Использование носителя с развитой поверхностью позволяет существенно замедлить процесс спекания активного компонента, который имеет место при повышенных температурах. Помимо этого, оксид алюминия также адсорбирует яды, что в ряде случаев помогает сохранить высокую активность катализатора. Для повышения термической стабильности оксида алюминия на стадии синтеза

его допируют небольшим количеством (3-4 мас.%) оксидов лантана или циркония [72-74]. При этом, введение оксида лантана не только улучшает термостойкость носителя, но и позитивно сказывается на активности каталитической композиции в целом. Улучшение каталитической активности объясняется увеличением удельной поверхности носителя, а также наличием поверхностных комплексов $La_2O_3 \cdot xPdO$, обеспечивающих более высокую подвижность кислорода при относительно невысоких температурах реакции [75]. Поскольку, как уже отмечалось выше, каталитическая активность палладийсодержащих катализаторов главным образом зависит от степени окисления Pd, более высокая активность катализатора $Pd/La/Al_2O_3$ связана не только с большей дисперсностью палладия, но и с большим соотношением Pd^{2+}/Pd. Как сообщают авторы работы [31], на степень окисления Pd влияет основность носителя. Оксид лантана промотирует окисление палладия благодаря своей электрофобной природе. Более того, способность металлического палладия к реокислению при низких температурах, появившаяся в результате взаимодействия с оксидом лантана, играет решающую роль при окислении углеводородов на предварительно восстановленном катализаторе.

В некоторых случаях оксид алюминия модифицируют переходными и щелочноземельными металлами. Так, в работе [76] мезопористые MO_x-Al_2O_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ba) композитные материалы были использованы в качестве носителей для родийсодержащих катализаторов. Особая структура носителя позволила получить частицы оксида родия размером 1 нм, что привело к выигрышу в каталитической активности в окислении CO по отношению к немодифицированному катализатору Rh_2O_3/Al_2O_3.

Оксид церия, находясь в различных формах, также играет несколько ролей. Прежде всего, он стабилизирует удельную поверхность оксида алюминия при высоких температурах и высокую дисперсность частиц благородных металлов. Кроме того, благодаря оксиду церия возможно наличие таких явлений как запасание кислорода и паровой реформинг CO (6, 8-10) [77]. Таким образом, уникальные окислительно-восстановительные свойства и высокая емкость по

кислороду церий-содержащих материалов делают практически незаменимыми при контроле соотношения окислителей и восстановителей в автомобильном выхлопе [7, 78]. Эффективность работы катализатора может быть существенно улучшена за счет добавления различных промоторов. Известно, что введение Zr, Y, La, Tb, Gd, Pb и Pr в решетку церия проводит к появлению более высокой концентрации дефектов, которые способны стабилизировать CeO_2, предотвращая его спекание, и увеличивать термическую стабильность и эффективность работы катализаторов [79-84]. Увеличение удельной поверхности приводит к ускоренному обмену кислорода [85]. С другой стороны, введение изовалентных катионов (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+} и Th^{4+}), образующих $Ce_{1-x}M_xO_2$ твердые растворы, может быть более важным с точки зрения емкости по кислороду [86]. Последние исследования показали, что мобильность кислорода и число кислородных вакансий играют ключевую роль в процессе запасания/выделения кислорода, особенно при реальных рабочих условиях [87]. Более того, введение малых количеств модификаторов может рассматриваться как весьма эффективный инструмент при разработке инновационных каталитических материалов с повышенной емкостью по кислороду. Трехвалентные ионы редкоземельных металлов, таких как Y^{3+}, La^{3+}, Pr^{3+}, входят в твердый раствор, создавая кислородные вакансии во флюоритной решетке для компенсации заряда и осуществляя транспорт свободных ионов кислорода внутри решетки к поверхности [88]. Внедрение переходных металлов (Mn, Cu, Fe) в церий-циркониевую решетку позволяет улучшить как ее текстурную стабильность, так и способность к восстановлению [89, 90].

Особое внимание в литературе уделяется характеру взаимодействия благородных металлов (Pt, Pd, Rh) с носителями Al_2O_3, CeO_2 и смешанными оксидами на основе CeO_2 ($CeZrMO_2$). Схематически это взаимодействие представлено на рисунке 1.4 [6]. Носитель не является всего лишь подложкой для активных компонентов. Он улучшает дисперсность наносимых металлов, предотвращает их спекание при высоких температурах. С другой стороны, благородные металлы усиливают окислительно-восстановительные свойства

носителя, увеличивают его емкость по кислороду. Механизм взаимодействия металл-носитель главным образом включает электронное взаимодействие, образование твердых растворов, объемную диффузию металла в носитель и декорирование металла носителем. Вид и степень взаимодействия определяется многими факторами: концентрацией металла в катализаторе; природой носителя и металла; методом приготовления и т.д.

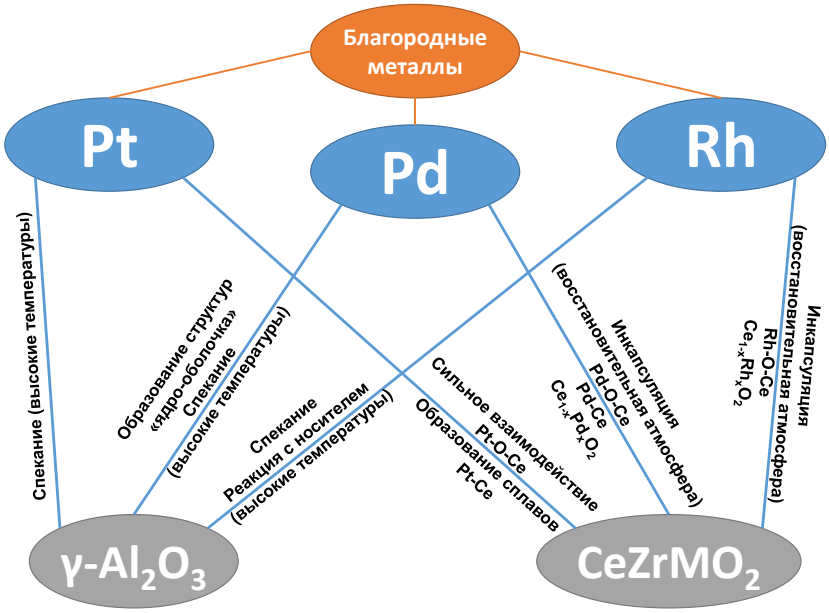


Рисунок 1.4. Схематическая диаграмма взаимодействия «металл-носитель» в трехмаршрутных катализаторах.

Каталитическая активность катализаторов теоретически соотносится с его химическим составом и структурой. Нанокристаллическая структура, обладающая высокой удельной поверхностью и развитой пористостью, является более предпочтительной для практического применения [91]. Поэтому в настоящее время для синтеза носителей трехмаршрутных катализаторов используют технологии, включающие механохимическую активацию, соосаждение при комнатной температуре, синтез сжиганием растворов, золь-гель синтез, микроволновой и гидротермальный синтезы [92, 93]. Кислород, лабильный при максимально низкой температуре, и максимальная емкость по кислороду могут быть получены только при гомогенном распределении катионов Ce^{4+} и Zr^{4+} в оксидной решетке, и, возможно, других M^{2+}/M^{3+} модификаторов. Причина этого кроется в образовании оксидных ионных вакансий и более дефектной

флюоритной структуры. Неудивительно, что с этой точки зрения наиболее важным представляется выбор метода приготовления, который бы позволил гомогенно допировать решетку церия с высокой удельной поверхностью.

Рассмотрим влияние природы носителя и различных модификаторов на активность трехмаршрутных катализаторов более подробно. Характер взаимодействия родия и чистого оксида церия определяется методом приготовления катализатора. Например, применение метода сжигания растворов позволило получить $Rh–CeO_2$ катализатор, активный в окислительных реакциях уже при 150 °C вне зависимости от состояния поверхности (окисленная или восстановленная) [94]. В работе [95] рассмотрено влияние взаимодействия $Rh\text{-}CeO_x$ на каталитические свойства этой системы в окислении CO, и в частности на обратный и прямой спиловер кислорода. Электронное взаимодействие «метал-носитель» приводит к возникновению заряда на частицах родия, который определяется степенью восстановления оксида церия до нанесения родия. В частности, положительный заряд и восстановление оксида церия с одной стороны, и отрицательный заряд и ре-окисление оксида церия – с другой, возникают в случаях, когда Rh нанесен на около-стехиометрический или частично восстановленный CeO_x, соответственно. Электронное взаимодействие существенно влияет на механизм окисления CO на частицах Rh, нанесенных на оксид церия. Так, образование CO_2 в результате реакции $CO + O_2$ сдвигается в сторону высоких температур на 150 °C в случае образца, в котором Rh наносили на частично восстановленный оксид церия, по отношению к образцу, когда использовали около-стехиометрический CeO_x. Сдвиг максимума выделения CO_2 возникает по причине более сильного связывания молекул CO с атомами родия в случае восстановленного оксида церия. Температура десорбции молекулярно-адсорбированного CO при этом сдвигается в сторону больших значений на 75 °C. К наиболее значимым последствиям взаимодействия «металл-носитель» следует отнести подавление как прямого, так и обратного спиловера кислорода для родия, нанесенного на частично восстановленный оксид церия. Показано, что ни решеточный кислород, ни кислород, адсорбированный на частицах родия, не

будет мигрировать между Rh частицами и оксидом церия даже в окислительных условиях. С другой стороны, обратный и прямой спиловер имеет место в случае Rh частиц, нанесенных на около-стехиометрический CeO_x. Обратный спиловер становится доминирующим каналом окисления CO при температурах свыше 480 °C на частицах родия, нанесенных на около-стехиометрический оксид церия.

Оксид церия, как компонент трехмаршрутных катализаторов в чистом виде применяется достаточно редко. Гораздо чаще он встречается в виде смешанного оксида с цирконием. В целом, известно, что катализаторы на основе $CeZrO_2$ обладают повышенной термической устойчивостью в сравнении с CeO_2 [96]. В случае $Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ катализатора, под каждой частицей палладия находится сферическая восстановленная зона, образование которой связано с процессом восстановления объемного оксида [97]. Процесс лимитирован диффузией анионов кислорода, но спиловер водорода с частиц Pd ускоряет восстановление.

Достаточно много работ посвящено исследованию $CeZrO_2$ систем, допированным переходными металлами [89, 98-105]. Практически во всех случаях модифицированные носители характеризуются наибольшей удельной поверхностью, объемом пор и средним диаметром пор, что приводит к наибольшей каталитической активности. Ввиду того, что большая часть атомов циркония в поверхностном слое заменена на атомы допирующего элемента, атомы с меньшей чем у Ce^{4+} валентностью оказываются встроенными в кристаллическую структуру, что приводит к формированию кислородных вакансий. Увеличение концентрации Ce^{3+} и кислородных вакансий в свою очередь приводит к увеличению емкости по кислороду. После процедуры старения образцы по-прежнему сохраняют гомогенность и термическую стабильность за счет сдерживания высокотемпературной сегрегации фазы, обогащенной цирконием. Следует отметить, что емкость по кислороду после старения также остается весьма высокой. Все это, в конечном итоге, приводит к проявлению высокой каталитической активности, снижению температуры полной конверсии реагентов и широкому операционному окну.

К улучшению структурных и текстурных свойств церий-циркониевой композиции приводит также и ее допирование лантаноидами [106-113]. Во всех случаях отмечается, что вводимые ионы способствуют повышению термостабильности, увеличению удельной поверхности и относительной концентрации ионов Ce^{3+} на поверхности катализатора. Оптимальной концентрацией вводимых ионов является 5 мас.% [17, 114, 115]. В работе [116] показано, что введение ионов лантана и иттрия благоприятствует гомогенности гранецентрированной кубической фазы и структурной стабильности, что повышает устойчивость к термостарению. Катализаторы на основе допированного носителя проявляют высокую активность и широкое операционное окно, что обусловлено высокой дисперсностью и кислородной емкостью. Авторы работы [117] для модифицирования системы CeO_2-ZrO_2 использовали празеодим. Исследования показали, что модифицированный празеодимом образец обладал повышенной емкостью по кислороду и способностью к восстановлению. Схема структурных эволюций катализаторов, содержащих и не содержащих празеодим, представлена на рисунке 1.5. Часть нанесенного празеодима диффундирует в объем CeO_2-ZrO_2 носителя в ходе старения, что замедляет спекание и увеличивает количество кислородных вакансий в носителе. Поверхностные формы празеодима предотвращают сильное взаимодействие «металл-носитель» между Pd и Ce, снижая тем самым как инкапсуляцию палладия, так и обратный спиловер кислорода в ходе каталитического процесса.

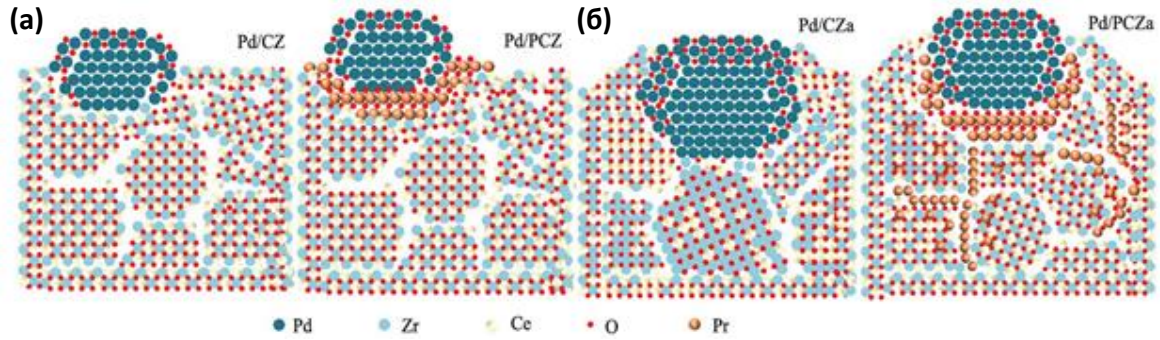


Рисунок 1.5. Структурная схема свежих (*а*) и состаренных (*б*) $Pd/CeZrO_2$ и $Pd/CeZrPrO_2$ катализаторов.

Новый подход к усилению OSC функции и окислительно-восстановительных свойств оксида церия заключается во введении оксидов драгметаллов PtO, PtO_2, PdO и Rh_2O_3 в состав CeO_2 в количестве 1-2 % [118]. Это приводит к появлению нестехиометрического оксида типа $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$, где M – драгметалл. Показано, что благородные металлы в составе систем $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ находятся в ионном состоянии. Механизм окисления CO кислородом на системах типа $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ в сравнении с классическим механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда (рисунок 1.6*а*), известным для нанесенных металлических частиц, представлен в обзоре [119].

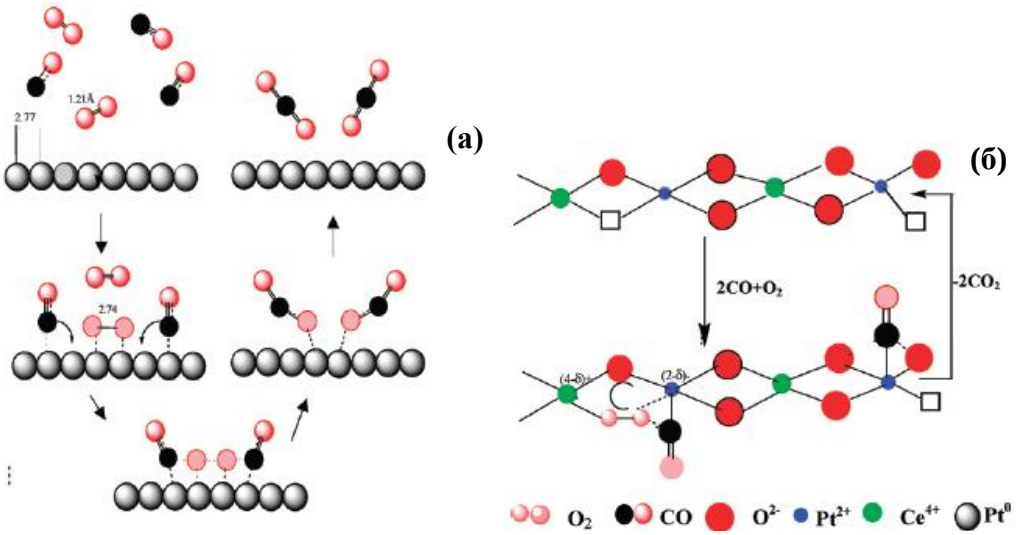


Рисунок 1.6. Реакция $CO+O_2$: (*а*) механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда на Pt; (*б*) механизм реакции на $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$.

Адсорбирующийся кислород легко активируется на $Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ системах за счет взаимодействия с удлиненными связями M-O и Ce-O, что в результате значительно ускоряет протекание реакции $CO + O_2$ (рисунок 1.6*б*). Введение катионов драгметаллов приводит к возникновению удлиненных связей Ce–O, способных максимально легко восстанавливаться водородом, обеспечивая тем самым отличные показатели OSC функции.

В ряде работ цеолиты рассматриваются не только как потенциальные ловушки для углеводородов, но и как носители трехмаршрутных катализаторов [120-123]. Для увеличения дисперсности палладия, а также повышения

активности и стабильности систем типа Pd-цеолит показана эффективность промотирования их оксидами церия и железа.

1.1.6. Влияние природы предшественников активных компонентов и методов синтеза

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованиям трехмаршрутных катализаторов, многие вопросы по-прежнему остаются невыясненными. Это касается умеренной низкотемпературной активности Pd, роли взаимодействия «металл-носитель», геометрической и электронной особенности сплавных катализаторов.

При приготовлении палладиевых трехмаршрутных катализаторов, как правило, используют метод пропитки по влагоемкости [17, 101, 106, 124-126]. В работе [101] используемые носители пропитывали водным раствором H_2PdCl_4. Далее образец восстанавливали раствором гидразингидрата в течение 2 часов, промывали деионизированной водой до полного отсутствия ионов хлора в промывных водах, после чего просушивали и прокаливали. Восстановление необходимо для разделения Pd^{2+} и Cl^- путем перевода Pd^{2+} в Pd [106]. При использовании в качестве предшественника палладия $Pd(NO_3)_2$ стадия восстановления не нужна, поэтому пропитанный носитель сразу просушивают и прокаливают [124].

В работе [126] описан модифицированный метод приготовления, основанный на катионном комплексообразовании с последующей пропиткой по влагоемкости водным раствором Pd^{2+}. Палладий находится преимущественно в форме PdO и легко восстанавливается водородом до металлического состояния при повышенных температурах. Метод катионного комплексообразования позволяет получить более равномерное распределение палладия по объему катализатора.

Результаты исследования влияния природы соли-предшественника палладия на активность катализаторов представлены в работах [58, 127]. В работе [127] данный эффект изучали, используя различные соли: нитрат, хлорид и ацетат

палладия. Палладий, нанесенный из разных солей-предшественников, характеризовался различными значениями активности и стабильности. Так, катализатор, приготовленный из хлоридного предшественника, проявлял высокую активность в реакции восстановления NO метаном в избытке кислорода, и незначительную активность в реакции окисления метана. С другой стороны, катализатор, приготовленный из нитрата палладия, был чрезвычайно активен в окислении метана. Более того, низкая механическая прочность образцов, приготовленных из нитрата и ацетата, делает их неприемлемыми для практического использования.

В работе [58] показано, что количество адсорбированного CO, соответствующее числу атомов палладия, расположенных на поверхности катализатора, сильно зависит от предшественника палладия. Для свежих образцов, наибольшее количество адсорбированного CO наблюдали в случае использования в качестве предсшественника $(NH_4)_2[PdCl_4]$. Данный факт хорошо согласуется с ранними работами Farrauto, Schmal и Bozon-Verduraz, в которых было показано, что использование хлоридсодержащих предшественников улучшает дисперсность палладия за счет формирования оксихлоридных форм палладия, прочно связанных с поверхностью Al_2O_3. При измерении каталитической активности в прямом разложении NO не было обнаружено особых различий в скоростях образования N_2 на всех приготовленных катализаторах, за исключением образца, приготовленного из $(NH_4)_2[PdCl_4]$. Несмотря на наиболее высокую дисперсность палладия данный образец проявлял наименьшую активность. Вероятнее всего это связано с тем, что ионы хлора остаются на поверхности даже после прокаливания, ингибируя реакцию разложения NO. Этот результат доказывает, что структура поверхности палладия и природа каталитически активных центров может существенно различаться в зависимости от используемого предшественника.

Три типа катализаторов Pd/CZA, приготовленные с использованием различных предшественников (H_2PdCl_4, $Pd(NO_3)_2$ и $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$), были исследованы в работе [128]. Показано, что природа предшественника в

значительной мере влияет на дисперсность палладия и конфигурацию металлической частицы, что в свою очередь отражается на активности в превращении углеводородов, CO и NO_x. Хлоридный образец показал хорошую активность по отношению к углеводородам и NO. Оксидные формы PdO_x в катализаторе преимущественно диспергированы на поверхности оксида алюминия, и характеризуются большим размером частиц и более высокой электронной плотностью. Удаление остаточного хлора приводит к миграции PdO_x форм на поверхность, обогащенную $(Ce,Zr)_xO_2$, после термостарения, улучшая термическую стабильность катализатора. Нитратный и аммиачный образцы обладают хорошей активностью в окислении CO при низких температурах. Оксидные формы PdO диспергированы преимущественно на поверхности, обогащенной $(Ce,Zr)_xO_2$, характеризуются малым размером частиц палладия и сильным взаимодействием с носителем.

Многообразие составов и методов приготовления палладийсодержащих катализаторов связано с непрекращающимися попытками исследователей и производителей трехмаршрутных катализаторов создать монометаллическую систему, в которой палладий выполнял бы все функции трехмаршрутного катализа. Вариативность методов синтеза родийсодержащих композиций не столь велика. В большинстве случаев, катализаторы готовят пропиткой носителя по влагоемкости. В работе [129] для приготовления высокоактивного катализатора RhO_x/CeO_2 с наночастицами оксида родия размером 1 нм был использован метод мгновенного прокаливания оксида церия, пропитанного предшественником оксида родия. Суть данного подхода заключается в том, что носитель, пропитанный раствором соли-предшественника, помещают в муфель, разогретый до 250 °C. Далее температуру резко повышают до 500 °C, что приводит к формированию большего количества высокоактивных центров на границе раздела фаз оксидов.

1.2. Дезактивация трехмаршрутных катализаторов и ее причины

Температура выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания в условиях высоких нагрузок может превышать 1000 °C [130]. Таким образом, трехмаршрутный катализатор должен выдерживать подобные высокие температуры и сохранять свою каталитическую активность. Однако на практике эффективность катализатора снижается из-за происходящих с ним физико-химических превращений, среди которых особую роль играют фазовые превращения носителя, уменьшение его удельной поверхности, диффузия металла в объем носителя и формирование крупных агломератов [131]. Дезактивация катализатора существенно снижает скорости катализируемых им реакций. Согласно Бартоломью, Форзатти и Лиетти [132], дезактивационные процессы можно разделить на химические, термические, физические и механические.

Химическая дезактивация происходит по причине сильной хемосорбции определенных каталитических ядов на поверхности катализатора, понижая его активность [133-135]. Для автомобильных катализаторов, вещества, содержащиеся в смазочных маслах и топливе (P, Pb, Zn, S), представляют собой яды. Степень химической дезактивации пропорциональна количеству прошедшего выхлопного газа. Область поперечного сечения катализатора с высокой объемной скоростью потока является наиболее подверженной химической дезактивации. В этом случае, равномерное распределение скорости по объему каталитического конвертера позволяет увеличить время жизни катализатора.

Термическая дезактивация происходит в результате протекания нескольких процессов при температурах 800 °C и выше, в зависимости от используемого материала. При этом происходит уменьшение удельной поверхности в результате роста кристаллов, схлопывания пористой структуры и химических трансформаций каталитических и некаталитических фаз [136]. Первые два процесса относят к спеканию [137], а последний – к высокотемпературным твердофазным превращениям. Константа скорости спекания возрастает экспоненциально с температурой и становится значимой при температурах выше

500 °C. Поскольку в бензиновых двигателях температура катализатора может превышать 1000 °C, любые изменения температуры существенно влияют на степень термической дезактивации.

На рисунке 1.7 представлены механизмы дезактивации трехмаршрутных катализаторов. Спекание (рисунок 1.7*в,г*) заключается в уменьшении удельной поверхности катализатора в результате роста кристаллов как носителя, так и активного компонента. В случае нанесенных металлических катализаторов, уменьшение активной удельной поверхности возникает в результате агломерации и срастания мелких кристаллитов металлов в более крупные [138]. Возможны два варианта реализации процесса спекания: миграция атомов и миграция кристаллитов (рисунок 1.7*в*). В первом случае, атомы металла мигрируют от одного кристаллита к другому по поверхности или через газовую фазу, уменьшая размеры одних частиц и увеличивая другие. По второму варианту, кристаллиты мигрируют по поверхности, встречаются друг с другом и срастаются.

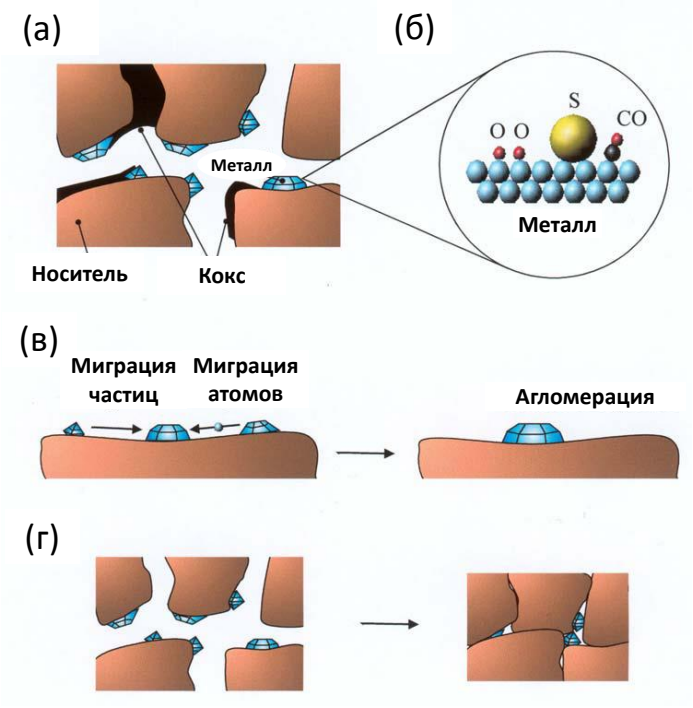


Рисунок 1.7. Различные механизмы дезактивации трехмаршрутных катализаторов.

Как отмечалось ранее, в процессе спекания нанесенных металлических катализаторов задействованы сложные физические и химические явления, что затрудняет понимание механистических аспектов процесса спекания [139].

Экспериментальные наблюдения показали, что спекание сильно зависит от температуры, а также от окружающей газовой атмосферы. Скорость спекания возрастает экспоненциально с температурой. Так, например, спекание благородных металлов становится значительным при температурах выше 600 °C. Механизм спекания маленьких металлических частиц предполагает поверхностную диффузию или, при высоких температурах, мобильность больших агломератов.

Температура, при которой твердая фаза становится мобильной, зависит от нескольких факторов, таких как текстура, размер и морфология. Например, высокопористый оксид алюминия γ-Al_2O_3 гораздо более чувствителен к спеканию, чем непористый α-Al_2O_3. Процессы спекания при высоких температурах также зависят от атмосферы. Нанесенные металлические катализаторы спекаются относительно быстро в окислительной атмосфере, и более медленно в восстановительной или инертной атмосферах. Спекание также может ускоряться в присутствии паров воды. Помимо температуры, атмосферы и времени, скорость спекания зависит от нескольких других факторов, таких как содержание благородных металлов и состав вторичного покрытия. Присутствие специальных добавок, как известно, снижает спекание. Оксиды бария, церия, лантана и циркония улучшают стабильность γ-Al_2O_3 по отношению к спеканию при повышенной концентрации воды в выхлопном газе. Твердофазные превращения (рисунок 1.7*г*) представляют собой экстремальную форму спекания, происходящую при очень высоких температурах и приводящую к трансформации одной кристаллической фазы в другую. Фазовые трансформации обычно происходят в объеме вторичного покрытия. Например, оксид алюминия имеет много фаз: от пористой (γ-фаза) до непористой (α-фаза), которая является наиболее стабильной.

Температура носителя катализатора зависит сложным образом от скорости потока, температуры и распределения концентрации реагентов на входе в каталитический конвертер. Реакции являются экзотермическими. Температура газа возрастает на 100 °C при прохождении через катализатор. Количественное

изменение температуры, усредненной по массе, показано на рисунке 1.8. Разность температур (ΔT) возрастает с увеличением входной концентрации реагентов и с увеличением времени контакта, что соответствует снижению скорости потока. Теплопроводность носителя катализатора в продольном и радиальном направлении также влияет на распределение температуры.

Более того, имеют место периодические изменения потока. На рисунке 1.8 также представлен типичный поток в продольно-симметричном диффузоре и катализаторе, включая обратный поток около выхода из каталитического блока. В случае сильного изменения потока, горячий газ может рециркулировать через катализатор, приводя к дальнейшему увеличению температуры.

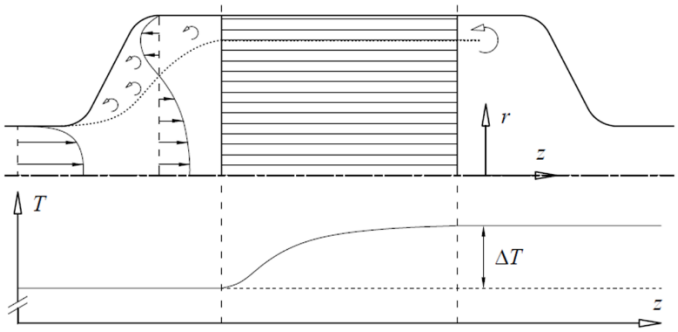


Рисунок 1.8. Потоки внутри каталитического блока и соответствующее изменение температуры.

Существуют и другие формы дезактивации трехмаршрутных катализаторов, например, блокировка пор, инкапсуляция металлических частиц, улетучивание активных компонентов, загрязнение, образование коксовых отложений и т.д. Высокотемпературное старение может привести к инкапсуляции частиц благородных металлов в объеме носителя. Инкапсулированные частицы не могут участвовать в каталитических реакциях, поскольку они недоступны для молекул газовой фазы. Загрязнение (обрастание грязью) объединяет все явления, в которых поверхность покрывается отложениями, например, сажей или пылью от механического истирания. Образование кокса является наиболее широко распространенной причиной дезактивации. В результате коксообразования углеродные фрагменты покрывают активные центры (рисунок 1.7*а*) и уменьшают их удельную поверхность. Во-первых, в результате этого происходит блокировка

самих активных соединений. Во-вторых, количество кокса может быть настолько большим, что углеродные отложения блокируют внутренние поры катализатора. В большинстве случаев углеводороды, особенно ароматические, ответственны за процессы отложения кокса. При высоких температурах катализатор может терять активную фазу в результате ее улетучивания. Прямое улетучивание металла является несущественным при дезактивации. С другой стороны, потери металла в результате образования летучих соединений имеют место в очень широком интервале реакционных условий.

Дезактивация монолитных катализаторов представляет собой комбинацию нескольких явлений, происходящих в результате гидротермальной обработки. Главными параметрами, определяющими степень дезактивации, являются температура, состав газовой смеси и время обработки. Термическое старение катализаторов, обычно проводимое в лабораторных условиях, далеко не всегда коррелирует с результатами по дезактивации нейтрализаторов в реальных условиях эксплуатации. В связи с этим, изучению и подбору адекватных условий искусственного старения катализаторов в лабораторных условиях в литературе уделяется особое внимание.

Основной проблемой родийсодержащих катализаторов Rh/Al_2O_3 является их недостаточная устойчивость к температурной обработке, т.к. при температурах выше 600 °C наблюдается образование твердых растворов типа $Al_{2-x}Rh_xO_3$ [140]. Поскольку атомы кислорода входят в совместный оксид, ионы Rh^{3+} практически не восстанавливаются и утрачивают свою каталитическую активность.

В работе [11] проанализировано влияние термической обработки (900 и 1200 °C) на активность трехмаршрутного катализатора Pt/Rh. При помощи различных методов анализа поверхности, обнаружены значительные структурные и физико-химические изменения в составе катализатора, вызванные воздействием высоких температур. Родий оказался наиболее чувствительным металлом к спеканию в ходе высокотемпературной обработки в потоке выхлопного газа. Как показано в работе [141], скорость восстановления Rh^{3+} увеличивается с увеличением содержания родия, но снижается при повышении температуры

прокаливания. Эффект температуры прокаливания хорошо согласуется с данными по активности в окислении CO. Кажущаяся энергия активации для процесса восстановления составила 60-62 кДж/моль. Она не зависит ни от температуры прокаливания, ни от содержания родия.

Атмосфера и температурный режим (статическое/циклическое) старения существенно влияют на состояние активных компонентов и их каталитическое поведение. Так, например, термическое старение образца $Pd/CeZrO_2$ в азоте и водороде в большей степени снижает его активность в окислении CO, чем старение на воздухе или в циклической атмосфере [142]. Наличие кислорода в газовой фазе предотвращает спекание палладия в ходе старения, что может быть связано с сильным взаимодействием между Pd и носителем, выражающимся в виде образования связи Pd-O-Ce при охлаждении. При аналогичных испытаниях Pd/Al_2O_3 катализаторов их дезактивация происходила вне зависимости от условий старения по причине агломерации частиц палладия.

В работе [143] исследованы нестационарные термические характеристики и соотношение «воздух/топливо» на выходе из каталитических конвертеров, содержащих Pd и Pd-Rh катализаторы, во время ускоренных циклов термического старения. Авторы показали, что тепловой фронт распространяется вниз через слой катализатора относительно медленно (по сравнению с концентрационным фронтом) и, следовательно, часть слоя катализатора испытывает ограниченное высокотемпературное воздействие при обедненных условиях во время цикла старения. Более того, продолжительность воздействия жестких условий старения уменьшается при движении вниз вдоль слоя катализатора. Также установлено, что загрузка/дисперсность благородных металлов и внешние потери тепла не оказывают значительного влияния на изменение температуры в слое катализатора во время циклов старения. На степень старения катализатора также существенно влияет скорость потока выхлопных газов. При увеличении скорости потока термический фронт движется быстрее, поэтому большая часть каталитического блока подвергается высокотемпературному воздействию в обедненных условиях, причем более продолжительное время.

В другой работе [144] палладийсодержащий катализатор был подвергнут циклам термостарения, состоящим из альтернативных, но превосходящим по длине реальные осцилляции, обедненных и обогащенных периодов и высокотемпературного нагрева (850-900 °C). Исследования показали, что металлический палладий присутствует во всем температурном диапазоне вне зависимости от соотношения «воздух/топливо». Оксид палладия PdO, восстанавливаемый во время обогащенного периода, не успевает окислиться за время обедненного периода. Конверсия метана в высокотемпературном режиме в основном зависит от степени окисления палладия, в то время как активность в окислении пропана определяется концентрацией кислорода в реакционной среде.

О влиянии атмосферы термостарения Pd и Rh катализаторов на процесс спекания металлов также сообщается в работе [145]. Авторами были использованы окислительные и восстановительные условия, а также периодическое циклическое старение. По отдельности, палладиевые и родиевые образцы имеют противоположные тенденции к термическому старению в зависимости от условий старения. В окислительных условиях Pd катализаторы становятся более устойчивыми к спеканию, тогда как Rh образцы ведут себя противоположным образом, причем независимо от температуры старения. Степень окисления палладия (PdO или Pd^0) и родия (Rh_2O_3 или Rh^0) на поверхности катализатора после термостарения играет важную роль в определении тенденции к термическому спеканию. Положительный эффект концентрации кислорода на спекание палладия связан с образованием PdO, в то время как главной причиной дезактивации родия при окислительных условиях является диффузия Rh_2O_3 в объем носителя и агломерация Rh частиц.

Особый интерес представляет диаграмма термической стабильности объемного оксида палладия [146], представленная на рисунке 1.9. Восстановительная обработка палладийсодержащих катализаторов приводит к потере доступной удельной поверхности палладия. Применение обедненной среды после восстановительной атмосферы способствует редиспергированию палладия до уровня, соответствующего образцу, исходно обработанному в

обедненных условиях. Степень редиспергирования палладия существенно зависит от продолжительности процедур термического воздействия [147]. На практике, для предотвращения дезактивации катализатора отсечка топлива, при которой создаются жесткие окислительные условия (поток воздуха, нагретого до 800-1050 °C), должна проводиться только после 20 минут работы в стехиометрической смеси при 700 °C. В противном случае, отсечка топлива приводит к спеканию металлического палладия и необратимой дезактивации катализаторов [30].

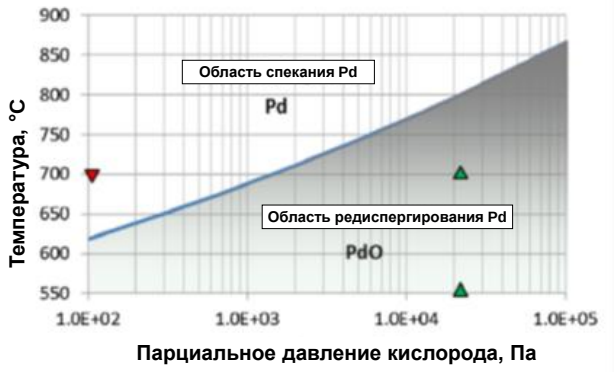


Рисунок 1.9. Термическая стабильность объемного оксида палладия в зависимости от парциального давления кислорода. Красным треугольником показаны обедненные условия старения (0.1% O_2), которые на 80 °C выше температуры разложения оксида. Зеленые треугольники показывают обогащенные условия старения (21% O_2), которые находятся ниже температуры разложения оксида.

Авторы работ [30, 148] детально исследовали термическое старение палладий- и родий-содержащих катализаторов на основе Al_2O_3 и Rh/Ce_xO_y-ZrO_2. Показано, что отсечка топлива также является одной из причин дезактивации родия. Скорость дезактивации возрастает с увеличением температуры от 800 до 1050 °C. Для катализатора на основе церий-циркониевой композиции характерна меньшая степень дезактивации и более быстрая регенерацию, чем в случае оксида алюминия, для которого наблюдается сильное взаимодействие «металл-носитель» с образованием стабильных алюминатов родия [149, 150].

1.3. Методы стабилизации и реактивации трехмаршрутных катализаторов

1.3.1. Регенерация и реактивация трехмаршрутных катализаторов

Из существующих методов регенерации трехмаршрутных катализаторов наиболее распространены высокотемпературный нагрев в водороде и термическая обработка в хлорном газе [151]. Очень часто методы утилизации требуют жестких условий и вскрытия каталитического блока, что приводит к его разрушению. В результате эти материалы уже не могут быть использованы повторно. Недостатки этих методов привели к появлению новых альтернативных подходов, основанных на промывке растворителями. Промывку проводят с использованием различных кислот (лимонная, щавелевая и уксусная). Так, при использовании щавелевой кислоты состаренный трехмаршрутный катализатор регенерация позволила восстановить его активность в окислении CO на 50%, в восстановлении оксидов азота до 75% и окислении углеводородов на 18-32% [152]. Поверхностные характеристики и каталитические свойства могут различаться в зависимости от метода регенерации [132]. Обработка в различных кислотах изменяет текстурные свойства отработанного катализатора. Большая кислотность растворителя приводит к увеличению как удельной поверхности, так и среднего размера пор. Также для регенерации катализаторов можно использовать хелатообразующие реагенты, типа ЭДТА. Эти растворители очень эффективны для удаления различных загрязнителей, присутствующих в катализаторе, и позволяют варьировать уровень регенерации.

В ряде случаев каталитическая активность может быть улучшена посредством высокотемпературной обработки в стандартных либо гидротермальных условиях [153, 154]. В работе [153] показано, что высокотемпературное старение может оказывать различное влияние на активность катализатора $Rh/CeO_2–ZrO_2$ (для реакции $NO–C_3H_6–O_2$) в зависимости от мольного отношения Ce/Zr в носителе $CeO_2–ZrO_2$. Установлено, что активность образца с отношением Ce/Zr = 74/26 значительно повышается после термостарения, тогда как образцы с другим соотношением Ce/Zr наоборот

ухудшали свою активность. Промотирование активности катализатора Rh/CeO_2-ZrO_2 (74/26) в результате термостарения, как полагают авторы, происходило за счет появления и стабилизации восстановленных форм активного Rh. Наряду с этим происходят изменения в поверхностных свойствах CeO_2–ZrO_2, что выражается в уменьшении концентрации формиатов на поверхности, отравляющих каталитически активные центры.

В работе [155] исследован эффект предварительного восстановления и старения (циклическая окислительно-восстановительная обработка при 900 °C) катализатора $Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ на его активность при нейтрализации модельных автомобильных выхлопов. Показано, что на поверхности катализатора присутствуют две формы активного палладия: Pd(I) – в низкотемпературной области; Pd(0) – в высокотемпературной области. В первом случае наблюдается конверсия CO, O_2 и C_3H_6, а также образование малых количеств NH_3 и N_2O в результате превращения N_2. Pd(I) формы, присутствующие при низких температурах, важны не столько при нормальной работе трехмаршрутного катализатора, сколько во время холодного старта. Высокотемпературная область определяется температурой, при которой начинается конверсия NO. В этом случае NH_3 не образуется, а максимальное количество N_2O наблюдается при 70 % конверсии NO, после чего уменьшается, переходя в N_2 при более высоких температурах. Таким образом, предварительное восстановление катализатора необходимо для его эффективного функционирования. Гидротермальное старение приводит к спеканию как палладия, так и носителя, стабилизации палладия в форме Pd(II) предположительно за счет образования твердого раствора с носителем. Данный процесс снижает количество палладия в виде Pd(I) и Pd(0), и, соответственно, активность катализатора. Однако если старение катализаторов проводить в циклическом режиме, то катализаторы практически полностью восстанавливают свою исходную активность. Таким образом, периодическая окислительная обработка катализатора в ходе работы позволяет увеличить ресурс его работы за счет редиспергирования палладия на поверхности носителя. К редиспергированию палладия также приводит обработка катализатора кислород-

хлор-содержащей газовой смесью с последующим восстановлением в водороде при 500 °C [156]. Процедура восстановления необходима для удаления ионов хлора с поверхности палладия.

Термическая стабильность катализаторов Rh/ZrO_2 сильно зависит от структуры оксида циркония [157]. Носители, содержащие одновременно тетрагональную и моноклинную фазу, обеспечивают лучшую каталитическую активность в трехмаршрутных реакциях, чем содержащие только моноклинную фазу. Причины дезактивации катализатора при повышенных температурах связаны со спеканием родия и его диффузией в объем носителя. Таким образом, сильное взаимодействие родия с тетрагональным оксидом циркония позволяет предотвратить процесс диффузии. Следует также отметить, что по термической стабильности и активности катализатор Rh/ZrO_2 существенно превосходит образцы на основе Al_2O_3, SiO_2, CeO_2 и др.

1.3.2. Способы увеличения активности и стабильности трехмаршрутных катализаторов

Как уже отмечалось выше, в трехмаршрутных катализаторах функцию восстановления оксидов азота выполняет родий, а палладиевые катализаторы демонстрируют ограниченную способность в ускорении данной реакции. Модифицирование палладия путем введения второго металла может быть перспективным с экономической и каталитической точек зрения [158]. Многообещающие результаты были получены при использовании Mn, Cr и Cu, которые способны образовывать соответствующие сплавы [101]. Хорошо известно, что двухкомпонентный катализатор может проявлять особые каталитические свойства, которые не будут результатом простой интерполяции активностей каждого из компонентов. Биметаллические системы можно классифицировать в зависимости от физико-химического эффекта, который оказывает второй металл на палладий. Прежде всего, введение второго металла может вызвать образование бинарной фазы, окисленной и/или восстановленной. Это как раз случай меди и хрома [159-161]. Классические объяснения различий в

поведении, по сравнению с монометаллическими палладиевыми системами, основаны на взаимосвязанных структурных и электронных эффектах. Структурные эффекты связаны с генерацией или, наоборот, элиминированием определенных поверхностных центров, из числа которых электронные центры являются наиболее тонко организованными и потому вызывают изменения валентности на поверхности. Измененное поведение биметаллических систем второго класса может выражаться как следствие нового типа контакта палладия с реагентами. Это может происходить в том случае если взаимодействие второго металла с промотором или носителем является более сильным, что в свою очередь изменяет не только начальное состояние благородного металла, но также формирует новые границы раздела между палладием и модифицирующим компонентом. Последний в особенности влияет на каталитическую активность, если возникает окислительно-восстановительная пара типа (Pd^0–M^+), как например, в случае Pd-Cr, Pd-Mo и Pd-Mn катализаторов. Второй класс систем характеризуется возникновением новых реакционноспособных центров на поверхности, наряду с возможностью блокирования некоторых центров Pd, которые присутствуют в палладиевых образцах сравнения. Поэтому ясно, что добавление второго металла вызывает широкий набор физико-химических эффектов, влияющих на каталитическую активность палладия в трехмаршрутных катализаторах.

Исследование каталитических свойств выявляет сильную зависимость от степени взаимодействия между металлами в прокаленном состоянии. В то время как взаимодействие между Ni и Pd практически не обнаруживается, хром в форме олигомеров Cr(VI), по всей видимости, обеспечивает границу контакта с палладием, а медь в свою очередь образует с палладием двойные смешанные оксиды. В случае окисления CO кислородом второй металл не играет существенной роли, за исключением меди в составе системы PdCu/CZ, где промотирующий эффект связан, в основном, с присутствием активной меди в состоянии Cu(I). Усиление взаимодействия металлов в системах Pd-Cr и Pd-Cu в условиях реакции при температурах более 100 °C существенно влияет на

показатели процесса восстановления NO. Начальное снижение температуры 50% превращения на 70 °C в обоих случаях связано с формированием соответствующих фаз бинарных сплавов с палладием. Эти системы различаются поверхностными свойствами сплава и стабильностью, причем для PdCu/CZ стабильность значительно ниже. Для катализатора PdCu/CZ обнаружена корреляция между максимальной концентрацией меди в сплаве PdCu и плато на кривой конверсии NO, по прохождении которого превращение NO определяется, в основном, активностью меди. Никель же показывает другое поведение в реакции восстановления NO. Для никеля не проявляется какого-либо влияния на палладий в условиях реакции, и все различия в результатах каталитических испытаний связаны с разницей в начальной дисперсности благородного металла. На стадии приготовления никель и палладий конкурируют за центры на носителе, что влияет на силу взаимодействий Pd-носитель и Ni-носитель, и в конечном итоге на активность [162].

Динамические изменения в составе поверхности каталитических частиц происходят в случае биметаллических Pd-Ag [163] и Pt-Au [164] катализаторов. Так, при окислении CO на сплаве $Pd_{75}Ag_{25}(100)$ в начальной точке цикла поверхность обогащена палладием, который покрывается адсорбированным CO, в результате чего поверхность отравляется до тех пор, пока скорость десорбции не становится достаточно высокой. Термодинамически более выгодное обогащение поверхности серебром в отсутствие адсорбата ускоряет диффузию Ag из объема к поверхности по мере десорбции CO. На стадии охлаждения, ощутимое покрытие поверхности CO достигается при температурах, слишком низких для эффективной диффузии Ag в объем, что приводит к более высокой активности.

Синергические эффекты также наблюдаются в системах Pd-Ir, Pd-Ru и Pd-Pt [165-167]. В случае Pd-Ir и Pd-Ru катализаторов, металлы являются частично смешивающимися, поэтому находятся в виде раздельных PdO_x и MO_x частиц, хотя также встречаются и смешанные PdO_x-MO_x фазы. Скорее всего, наблюдаемые в каталитических тестах эффекты связаны с частичным взаимодействием оксидных фаз палладия и второго металла.

В работе [168] описаны сплавные системы Ag−Rh и Pd−Ru, компоненты которых не смешиваются в объемном состоянии. Твердые растворы Ag_xRh_{1-x} и Pd_xRu_{1-x} были получены неравновесным синтезом при помощи полиольного метода. Показано, что наночастицы Ag_xRh_{1-x} проявляют свойства по запасанию водорода, хотя чистые металлы не адсорбируют водород. Таким образом, сплав Ag_xRh_{1-x} можно рассматривать как обладающий схожей с Pd электронной структурой, т.е. как синтетический псевдо-палладий. Наночастицы Pd_xRu_{1-x} показали улучшенную активность в окислении CO, причем максимальную активность наблюдали в случае частиц с эквимолярным соотношением $Pd_{0.5}Ru_{0.5}$.

Другим ярким примером металлов с ограниченной смешиваемостью является система Pd-Rh [169]. Как следует из диаграммы, представленной на рисунке 1.10, родий и палладий не образуют стабильных сплавов в области 12-87 ат.% родия.

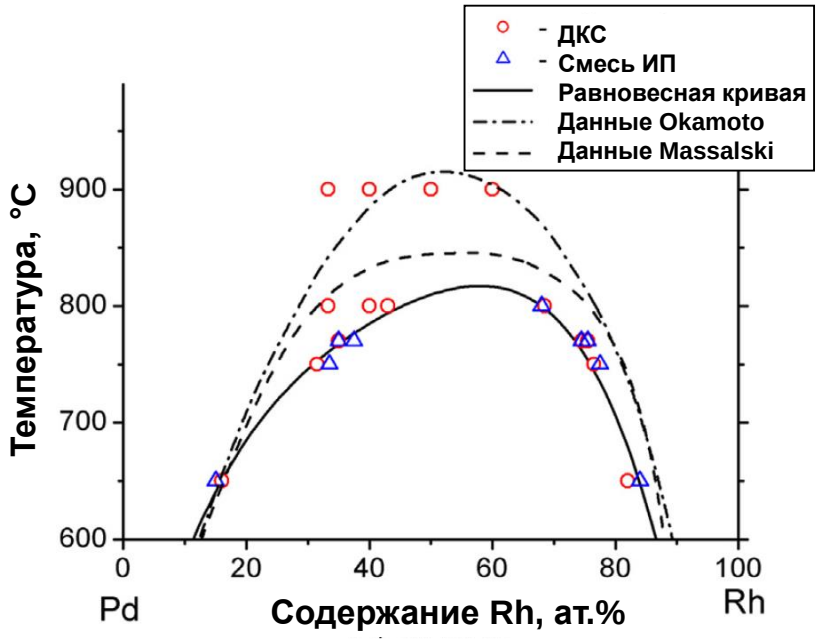


Рисунок 1.10. Диаграмма смешиваемости в системе Pd-Rh: экспериментальные данные для твердых растворов, полученных разложением ДСК и смеси индивидуальных предшественников; данные Okamoto [170]; данные Massalski [171].

Несмотря на достаточно широкую область несмешиваемости, эти металлы привлекают все большее внимание в последние годы. Так, в работе [172]

сообщается, что введение родия позволяет стабилизировать каталитические свойства палладия и сделать катализатор термостойким. В частности, в отсутствие родия палладий утрачивает адсорбционную способность по отношению к метану. В работах проф. Somorjai и соавторов [173, 174] показано, что для биметаллических нанокристаллов $Rh_{1-x}Pd_x$ размером 15 нм характерны значительные синергические эффекты в окислении CO. Наблюдаемый синергизм связан с предпочтительной адсорбцией CO на изолированных атомах Pd, либо островках поверхности биметалла, и спиловером адсорбированного кислорода с Rh на палладиевые центры, покрытые адсорбированным CO. Синергический эффект в окислении CO оксидом азота возникает, когда биметаллические нанокристаллы аналогичного состава имеют структуру типа «ядро-оболочка». Палладий увеличивает активность за счет обеспечения адекватной адсорбции CO в режиме высокой степени покрытия поверхности оксидом азота. В конечном итоге палладий отравляется адсорбированным атомарным азотом, и активность катализатора определяется доступностью родиевых поверхностных центров.

1.4. Проблема холодного старта и подходы к ее решению

Существует несколько подходов к контролю уровня выбросов автомобильных двигателей: модификация двигателя, модификация топлива и очистка выхлопных газов. Первый подход подразумевает использование более продвинутых технологий впрыска топлива, позволяющих более точно контролировать объем топлива и время впрыска. Во втором случае речь идет об использовании этанол-бензиновых смесей, основное преимущество использования которых заключается в увеличении содержания кислорода в камере сгорания, что приводит к сокращению выбросов выхлопных газов [175-181]. В рамках третьего подхода выхлопные газы, содержащие CO, оксиды азота и несгоревшие углеводороды, нейтрализуются в каталитических конвертерах [182, 183].

Состояние холодного старта двигателей внутреннего сгорания является важным фактором, влияющим на выбросы загрязняющих веществ в атмосферу.

Оно реализуется при запуске холодного двигателя, когда температура выхлопных газов еще недостаточно велика (ниже температуры зажигания каталитического конвертера), а на двигатель подается обогащенная воздушно-топливная смесь. В результате происходит проскок загрязняющих компонентов выхлопных газов через катализатор в неактивном состоянии. В среднем, время от запуска двигателя до прогрева каталитического конвертера составляет 120 секунд. Данная проблема получила название проблемы холодного старта. Температура окружающей среды оказывает значительное влияние на количественные показатели выбросов во время холодного старта [13, 184]. В некоторых случаях автомобильные выбросы могут увеличиться в 10 раз при варьировании окружающей температуры от +30 до -7 °C.

На количество выбросов, приходящихся на период холодного старта, влияют различные факторы. Так, Di Iorio и соавторы [185] исследовали влияние октанового числа топлива путем изменения в нем содержания этанола. Было установлено, что высокооктановое топливо имеет более высокое содержание кислорода в топливе, что приводит к снижению выбросов. В работе [186] сообщается, что полное отсутствие проскока загрязняющих веществ может быть только в случае полностью прогретого двигателя, а при холодном старте ввиду повышенного потребления топлива объем выбросов будет выше, чем при нормальной работе двигателя.

Поскольку для эффективной нейтрализации компонентов выхлопных газов каталитический конвертер должен быть нагрет до температуры зажигания катализатора (200 °C и более) [187], одним из вариантов решения проблемы является сокращение времени нагрева. Например, прогрев катализатора происходит быстрее, когда двигатель работает под более тяжелыми нагрузками и когда катализатор расположен ближе к двигателю [12]. Однако, чем ниже температура окружающей среды, тем менее эффективным будет данный подход. Более того, при запуске двигателя происходят многократные изменения оборотов двигателя и расхода топлива, от нуля до ненулевых значений, за очень короткий промежуток времени, даже до того, как тяговая сила будет передана на колеса.

Исследования показали, что выбросы CO и углеводородов во время холодного старта при 30 °C превышают уровень выбросов прогретого двигателя на несколько порядков [187, 188]. Уровень выбросов оксидов азота при этом увеличивается в 30 раз.

Другой подход к сокращению времени нагрева каталитического конвертера подразумевает его ускоренный предварительный нагрев в момент запуска двигателя [189]. В работе [190] предложен вариант электрического нагрева каталитического блока. К разогреву катализатора и сокращению выбросов приводит и прямой впрыск топлива на катализатор [191]. Использование конвертеров на основе металлических блоков сотовой структуры (вместо кордиеритовых) или вспененных металлических конструкций позволяет оптимизировать процессы теплопереноса и сократить время прогрева катализатора [192]. Наиболее перспективным подходом, не подразумевающим внесения конструкционных изменений в устройство выпускной системы автомобиля, является улавливание углеводородов в период холодного старта. Каталитический конвертер может быть без особого труда модифицирован путем нанесения дополнительного слоя, содержащего адсорбирующий материал. В качестве таких адсорбентов наиболее привлекательными являются цеолиты.

Известно, что ненасыщенные углеводороды достаточно прочно адсорбируются на цеолитах [193-196]. Их взаимодействие реализуется по донорно-акцепторному механизму на кислотных центрах цеолитов [197, 198] или на металлах, находящихся в ионообменных позициях [199-201]. Модифицирование цеолитов ионами серебра методом ионного обмена способствует повышению прочности адсорбции ароматических углеводородов и адсорбционной емкости. Замещение ионов H^+ на Ag^+ приводит к усилению связи π-комплекса ароматического кольца с ионом серебра с разрыхлением связей внутри кольца, что сказывается на смещении колебательной полосы фенильного кольца в ИК-спектре в сторону больших длин волн. По величине смещения полосы можно судить о силе адсорбции ароматических и непредельных углеводородов [194, 202].

Пары воды, присутствующие в составе выхлопных газов (см. уравнения 2, 4, 5), препятствуют адсорбции углеводородов, поскольку конкурируют с ними за одни и те же адсорбционные центры [196, 197, 203]. С одной стороны, для решения данной проблемы могут быть использованы гидрофобные высокомодульные цеолиты [196, 197, 204]. С другой стороны, снижение содержания алюминия в цеолите приведет к снижению количества кислотных центров, что негативно скажется на стабилизации ионообменных катионов [14, 204-206]. Данная проблема в настоящее время практически не решена и требует дополнительных исследований.

1.5. Заключение

Основываясь на результатах проведенного анализа открытых литературных источников, можно заключить следующее:

1. Эффективность работы палладий-содержащего трехмаршрутного катализатора определяется природой носителя, состоянием и дисперсностью палладия, а также характером взаимодействия «металл-носитель». Катализаторы, приготовленные из разных предшественников, проявляют существенно различающуюся каталитическую активность.

2. Модифицирование носителя на основе оксида церия промотирующими добавками (ионы переходных металлов и др.) позволяет стабилизировать носитель, улучшить функцию запасания кислорода, увеличить удельную поверхность, повысить дисперсность наносимого палладия и, в конечном итоге, улучшить каталитические характеристики. Относительно взаимодействия «металл-носитель» в литературе встречаются противоречивые данные. В ряде случаев данное взаимодействие рассматривается как разновидность дезактивации, приводящая к потере активности. В других источниках – как способ стабилизации палладия в высокодисперсном состоянии и сохранения активности, даже после термической обработки при высоких температурах.

3. Помимо традиционных носителей на основе оксидов церия, циркония и алюминия, ряд авторов занимается разработкой альтернативных подложек для трехмаршрутных катализаторов. При этом предпринимается попытка одновременного решения проблем термостабильности носителя и активного компонента, а также усиления функции запасания кислорода.

4. Основная функция родия в трехмаршрутных катализаторах заключается в ускорении реакции восстановления оксидов азота. Среди благородных металлов родий является наиболее активным в данной реакции. Высокая стоимость родия вынуждает разработчиков катализаторов искать пути снижения его содержания, либо полностью отказываться от его использования за счет внедрения новых альтернативных композиций, способных выполнять те же функции. Однако, не смотря на высокую стоимость родия, его мировое потребление более чем на 80% обусловлено применением в автомобильном катализе.

5. С целью снижения содержания родия в катализаторах исследователи применяют различные подходы, такие как промотирование носителей щелочноземельными и переходными металлами и лантаноидами, применение нетрадиционных методов приготовления катализаторов, усиление взаимодействия «металл-носитель». Из новых методов приготовления катализаторов следует отметить: метод сжигания растворов, позволяющий допировать оксид церия ионами металлов платиновой группы и, тем самым, усиливать взаимодействие «металл-носитель»; метод ультразвукового мембранного восстановления, позволяющий синтезировать высокодисперсные и высокоактивные частицы родия, закрепленные на поверхности гамма оксида алюминия. Среди носителей лидирующие позиции занимают композиции на основе смешанного оксида Ce-Zr-Al-O.

6. Основной трудностью на пути использования низкопроцентных родий-содержащих катализаторов является склонность родия к образованию твердых оксидных растворов. Окисление родия и его последующая диффузия в носитель представляется основной причиной его дезактивации. В литературе

интенсивно обсуждаются причины дезактивации родий-содержащих катализаторов и способы повышения их стабильности. Так, например, правильно подобранные условия термической обработки образцов позволяет существенно увеличить их устойчивость к спеканию при высоких температурах.

7. Отдельным направлением исследований является разработка биметаллических сплавных систем на основе палладия. Такие системы не только более стабильны и менее подвержены процессам термической дезактивации, но и обладают повышенной активностью в отношении реакций восстановления оксидов азота. Перспективным представляется использование биметаллических палладий-родиевых катализаторов сплавного типа.

8. Трехмаршрутные катализаторы начинают работать только после ~ 120 секунд после запуска холодного двигателя внутреннего сгорания. В этот период в атмосферу поступают загрязняющие вещества, включая токсичные ароматические углеводороды, в количестве, многократно превышающем уровень выбросов разогретого двигателя. Для решения проблемы холодного старта перспективно использовать углеводородные ловушки на основе цеолитсодержащих материалов. Модифицирование цеолитов серебром повышает прочность их взаимодействия с углеводородными субстратами.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методики синтеза катализаторов и цеолитсодержащих адсорбентов

2.1.1. Монометаллические палладиевые катализаторы

2.1.1.1. Синтез Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов из хлоридного предшественника

Образцы Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 700 °C в течение 12 часов, водным раствором предшественника при комнатной температуре. В качестве предшественника использовали H_2PdCl_4 (Merck, Германия). Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы получить содержание палладия в готовом катализаторе 0.02-2.0 мас.%. После пропитки образцы были просушены на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем при 110 °C в течение 12 часов. Далее, образцы были прокалены при 630 °C в течение 12 часов; температуру до 630 °C поднимали со скоростью 2 °C/мин. Термическое старение образцов проводили прокалкой на воздухе при температуре 830 °C в течение 12 часов или 1000 °C в течение 24 часов.

2.1.1.2. Синтез Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/δ-Al_2O_3 катализаторов из аммиачно-нитратной комплексной соли

Образцы Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/δ-Al_2O_3 катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 700 °C в течение 12 часов, в случае γ-Al_2O_3, и при 1000 °C в течение 24 часов, в случае δ-Al_2O_3, водным раствором предшественника при комнатной температуре. В качестве предшественника активного компонента использовали аммиачно-нитратную комплексную соль $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$. Концентрация палладия в готовом катализаторе составляла 0.12 мас.%. После пропитки образцы были просушены на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем при 105 °C в течение 12 часов и прокалены на воздухе при 400 °C в течение 1 часа.

2.1.1.3. Синтез ZrO_2 носителя и Pd/ZrO_2 катализаторов

Образцы гидратированного оксида циркония были приготовлены традиционным способом из предшественника $ZrOCl_2$ методом осаждения аммиаком при pH = 10.6. Полученный осадок отмывали большим избытком воды до нейтрального значения pH. Далее, образцы были высушены при 110 °C в течение 12 часов.

Для приготовления Pd/ZrO_2 катализаторов в свежеполученный влажный осадок гидратированного оксида циркония добавляли рассчитанное количество 10% водного раствора $Pd(NO_3)_2$ для получения заданной концентрации палладия в катализаторе. Осадок сушили при 120 °C в течение 2 часов, прокаливали при 350 °C в течение 1 часа и при 500 °C в течение 1 часа. После стадии прокалки получали кристаллический оксид циркония кубической модификации. Концентрацию палладия в образцах варьировали от 0.2 до 2.0 мас.%. В качестве образца сравнения по аналогичной процедуре был приготовлен образец ZrO_2, не содержащий нанесенного Pd.

2.1.2. Монометаллические родиевые катализаторы

2.1.2.1. Синтез $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Rh/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов из хлоридного предшественника

Образцы $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Rh/\delta\text{-}Al_2O_3$ катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости оксида алюминия, полученного прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 700 °C в течение 12 часов, в случае $\gamma\text{-}Al_2O_3$, и при 1000 °C в течение 24 часов, в случае $\delta\text{-}Al_2O_3$, водным раствором предшественника при комнатной температуре. В качестве предшественника использовали $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (Merck, Германия). Концентрацию раствора подбирали таким образом, чтобы получить содержание родия в готовом катализаторе 0.01-0.5 мас.%. После пропитки образцы были просушены на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем при 110 °C в течение 12 часов. Далее, образцы были прокалены при 630 °C в течение 12 часов; температуру до 630 °C поднимали со скоростью 2 °C/мин. Термическое

старение образцов проводили прокалкой на воздухе при температуре 830 °С в течение 12 часов или 1000 °С в течение 24 часов. Поскольку оксид алюминия, производимый фирмой Sasol, характеризуется повышенной термической стабильностью, для детального исследования влияния фазовых превращений носителя на состояние родийсодержащих катализаторов была приготовлена аналогичная серия образцов на основе менее стабильного оксида алюминия промышленного производства фирмы BASF (Германия).

2.1.2.2. Синтез Rh/γ-Al_2O_3, Rh/(γ-Al_2O_3 + 4 мас.% La_2O_3), Rh/$LaAl_{11}O_{18}$ и Rh/$LaAlO_3$ катализаторов из нитратного предшественника

Образцы Rh/γ-Al_2O_3, Rh/(γ-Al_2O_3 + 4 мас.% La_2O_3), Rh/$LaAl_{11}O_{18}$ и Rh/$LaAlO_3$ катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором предшественника при комнатной температуре. В качестве носителей были использованы: оксид алюминия, полученный прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 700 °С в течение 12 часов; оксид алюминия, допированный 4 мас.% оксида лантана Puralox TH 100/150 L4 (Sasol, Германия); алюминаты лантана $LaAl_{11}O_{18}$ и $LaAlO_3$, полученные модифицированным методом Печини с использованием полиэфира этиленгликоля и лимонного эфира [207]. В качестве предшественника был использован нитрат родия $Rh(NO_3)_3$. Содержание родия в готовом катализаторе варьировали в пределах 0.01-0.5 мас.%. После пропитки образцы были высушены при 110 °С в течение 12 часов, после чего прокалены при 600 °С в течение 6 часов. Нагрев до 600 °С осуществляли со скоростью 2 °С/мин. Термическое старение образцов проводили прокалкой на воздухе при температурах 800-1300 °С в течение 6 часов.

2.1.2.3. Синтез Rh/CeO_2, Rh/$CeZrO_2$ и Rh/$ZrCeYLaO_2$ катализаторов из нитратного предшественника

Образцы Rh/CeO_2, Rh/$CeZrO_2$ и Rh/$ZrCeYLaO_2$ катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором предшественника при комнатной температуре. В качестве носителей были использованы оксиды CeO_2, $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ и $Zr_{0.57}Ce_{0.33}Y_{0.06}La_{0.04}O_2$ (Solvay, Бельгия).

В качестве предшественника был использован нитрат родия $Rh(NO_3)_3$. Содержание родия в готовом катализаторе варьировали в пределах 0.1-1.0 мас.%. После пропитки образцы были высушены при 110 °С в течение 12 часов и прокалены при 550 °С в течение 2 часов. Нагрев до 550 °С осуществляли со скоростью 10 °С/мин.

Для приготовления мини-блоков с нанесенным каталитическим покрытием прокаленные образцы смешивали с водой и измельчали в шаровой мельнице. Средний размер частиц в полученной суспензии составлял 5 мкм. Содержание твердой фазы в суспензии составляло 30-35 мас.%. Далее, суспензию наносили на кордиеритовые мини-блоки сотовой структуры (диаметр – 25.4 мм; длина – 101.6 мм; плотность каналов – 63 ячейки на $см^2$) методом вакуумного всасывания. Содержание активной композиции в мини-блоке составляло 4.6±0.1 г. Мини-блоки были высушены при 110 °С в течение 1 часа и прокалены при 550 °С в течение 1 часа. Для исследования покрытия физико-химическими методами мини-блоки были аккуратно разломлены, после чего каталитический слой был отделен от кордиеритовой основы.

Термическое и гидротермальное старение образцов проводили в трубчатой печи. Через мини-блок с постоянной скоростью подавали газовую смесь (воздух, в случае термического старения; 10 об.% воды в азоте, в случае гидротермального старения). Температура обработки составляла 1000, 1050 или 1100 °С. Продолжительность процедуры была 4 часа во всех случаях. Старение катализаторов в условиях моторного стенда проводили с использованием двигателя ВАЗ 21126 (1.6 л). Старение проводили при температуре 1000 °С в течение 4 часов при $\lambda = 1$ (стехиометрическая смесь). В ходе данной процедуры осцилляцию температуры или состава газовой смеси не применяли. Коэффициент старения АНКАТ составлял 0.05 и 0.2 для исходного и конечного состояния соответственно. Следует отметить, что при АНКАТ = 0.5 система бортовой диагностики сигнализирует о выходе катализатора из строя.

Модельный режим прекращения подачи топлива имитировали подачей холодного воздуха на раскаленный каталитический мини-блок (разогрев до

1000 °C в азоте). Реальный режим прекращения подачи топлива на моторном стенде осуществляли аналогично подачей холодного воздуха на раскаленный катализатор.

2.1.3. Биметаллические палладий-родиевые катализаторы

2.1.3.1. Синтез Pd-Rh катализаторов из нитратных предшественников

Образцы биметаллических Pd-Rh катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором предшественников при комнатной температуре. В качестве носителей были использованы: оксид алюминия, полученный прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 700 °C в течение 12 часов; оксид алюминия, полученный прокаливанием гидроксида алюминия Pural (Sasol, Германия) при 1000 °C в течение 24 часов; оксид алюминия, допированный 4 мас.% оксида лантана Puralox TH 100/150 L4 (Sasol, Германия); оксид алюминия, допированный 3 мас.% оксида циркония SCFa-200Zr3 (Sasol, Германия); смешанный оксид $ZrCeYLaO_2$ (OPtalys™ 4, Solvay, Бельгия). В качестве предшественников активных компонентов были использованы нитраты родия $Rh(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ и палладия $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$. Содержание металлов в готовом катализаторе варьировали в пределах 0.2-2.0 мас.%. Соотношения металлов составляло 7:3, 4:1 и 3:2. Рассчитанное количество исходных растворов нитратов разбавляли дистиллированной водой до объема необходимого для пропитки носителя по влагоемкости. После пропитки образцы высушивали при 110 °C в течение 12 часов, после чего прокаливали при 600 °C в течение 6 часов. Нагрев до 600 °C осуществляли со скоростью 2 °C/мин. Затем образец охлаждали до комнатной температуры и гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке. Термическое старение образцов проводили прокалкой на воздухе при температурах 830 и 1000 °C в течение 6 часов.

2.1.3.2. Синтез Pd-Rh катализаторов из двойных комплексных солей с неорганическими лигандами

Индивидуальные координационные соединения $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ были синтезированы из нитратов палладия и родия в соответствии со следующими методиками [208, 209].

Синтез $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$

К раствору $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$ добавляли избыток концентрированного водного раствора аммиака при комнатной температуре. В результате реакции образуется светло–коричневый раствор, содержащий незначительное количество побочного продукта в виде осадка коричневого цвета. Далее, осадок отфильтровывали, после чего упаривали маточный раствор на водяной бане досуха.

Синтез $Na_3[Rh(NO_2)_6]$

Раствор нитрата родия нагревали с избытком HCl до полного удаления азотной кислоты. Полученный раствор $H_3[RhCl_6]$ кипятили с небольшим избытком $NaNO_2$ до перехода окраски из темно-красной в соломенно-желтую. Образующуюся соль $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ выделяли добавлением избытка этилового спирта. Полученный осадок белого цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и высушивали на воздухе.

Синтез двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$

К 5 мл 0.1 М раствора $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ при комнатной температуре приливали равный объем 0.15 М раствора $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$. Выпавшие желтоватые кристаллы оставляли под маточным раствором на сутки, после чего осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе. Выход соли составляет 95 %.

Синтез образцов Pd-Rh катализаторов

Приготовление биметаллических катализаторов из растворов двойных комплексных солей проводили согласно следующей методике [210]. Рассчитанную навеску ДКС $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ растворяли в дистиллированной воде при

нагревании (50-70 °С). Объем раствора доводили до необходимого для пропитки носителя по влагоемкости. Навеску носителя массой 5.00 г помещали в стеклянный стакан объемом 50 мл и прикапывали горячий раствор со скоростью 5 мл/мин при постоянном перемешивании. Пропитанный носитель высушивали в стакане при комнатной температуре на воздухе, затем при 105 °С в течение 6 часов в сушильном шкафу. Полученный образец прокаливали на воздухе. Для этого образец нагревали в кварцевой лодочке в трубчатой печи со скоростью 10 °С/мин до 550 °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа. Затем образец охлаждали до комнатной температуры и гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке. Содержание металлов в готовом катализаторе варьировали в пределах 0.2-2.0 мас.%. Соотношения металлов составляло 7:3, 4:1 и 3:2. Монометаллические образцы сравнения были приготовлены аналогично, используя индивидуальные координационные соединения $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ в качестве предшественников.

2.1.3.3. Синтез Pd-Rh катализаторов из двойных комплексных солей с органическими лигандами

Индивидуальные координационные соединения $K_2[Pd(NO_2)_4]$ и $[RhEn_3](NO_3)_3$ были синтезированы из нитратов палладия и родия в соответствии со следующими методиками.

Синтез $K_2[Pd(NO_2)_4]$

Раствор $[Pd(H_2O)_2(NO_3)_2]$ нагревали с избытком HCl до полного удаления азотной кислоты. К полученному раствору добавляли необходимое количество KCl и упаривали до минимального объема. Выпавший осадок $K_2[PdCl_4]$ отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Далее, точную навеску $K_2[PdCl_4]$ растворяли в минимальном количестве воды и добавляли насыщенный раствор KNO_2 (стехиометрическое количество с 5% избытком). Раствор нагревали и упаривали до минимального объема. Выделившийся осадок $K_2[Pd(NO_2)_4]$ светло-желтого цвета отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали спиртом и высушивали на воздухе.

Синтез $[RhEn_3](NO_3)_3$

Раствор нитрата родия нагревали с избытком HCl до полного удаления азотной кислоты. К полученному раствору $H_3[RhCl_6]$ добавляли необходимое количество NaCl и упаривали до минимального объема. Полученный осадок $Na_3[RhCl_6]\cdot 12H_2O$ отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали спиртом и высушивали на воздухе.

К избытку этилендиаминмоногидрата ($En\cdot H_2O$) небольшими порциями добавляли навеску $Na_3[RhCl_6]\cdot 12H_2O$ при незначительном нагревании. Продукт реакции представлял собой белую кристаллическую массу и выпадал полностью при добавлении этилового спирта. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из воды, осаждая спиртом.

Синтез двойной комплексной соли $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$

К 3 мл раствора $[RhEn_3]Cl_3\cdot 3H_2O$ (500 мг; 1 ммоль) при комнатной температуре добавляли при перемешивании 4 мл раствора $K_2[Pd(NO_2)_4]$ (623 мг; 1.5 ммоль). Выпавший осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре. Выход соли составлял 70 %.

Синтез образцов Pd-Rh катализаторов

Приготовление биметаллических катализаторов из растворов двойных комплексных солей проводили согласно следующей методике [210]. Рассчитанную навеску ДКС $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$ растворяли в дистиллированной воде при нагревании (30-50 °C). Далее проводили процедуры, как описано в разделе 2.1.3.2. Содержание металлов в готовом катализаторе варьировали в пределах 0.2-2.0 мас.%. Соотношения металлов составляло 3:2. Монометаллические образцы сравнения были приготовлены аналогично, используя индивидуальные координационные соединения $K_2[Pd(NO_2)_4]$ и $[RhEn_3](NO_3)_3$ в качестве предшественников.

2.1.4. Модифицированные цеолиты

2.1.4.1. Синтез Fe-ZSM-5 образцов

Образцы Fe-ZSM-5 с содержанием железа 0.5, 2.0 и 4.0 мас.% были приготовлены модифицированным методом жидкофазного ионного обмена [211]. Для этого исходный цеолит HZSM-5 (Zeolyst Co.) пропитывали по влагоемкости раствором $FeCl_3$. Далее, образцы сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °C в течение 12 часов, после чего прокаливали на воздухе при 550 °C в течение 4 часов. Затем образцы были прокалены в аргоне при 900 °C, с целью избежать изменений в состоянии железа, которые могут происходить при нагреве цеолита до 800 °C в ходе эксперимента. Для всех образцов была определена концентрация α-центров (C_α) [211, 212].

2.1.4.2. Синтез Ag-β образцов

Образцы Ag-β синтезировали методом ионного обмена из раствора $Ag(NH_3)_2NO_3$. β-цеолит помещали в колбу с дистиллированной водой и доводили pH до 10, прикапывая раствор NH_4OH с массовой долей NH_3 5 %. При соотношении «цеолит/раствор» = 1/11 приливали расчетное количество раствора $Ag(NH_3)_2NO_3$. Суспензию перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре, поддерживая pH на уровне 10. По окончании процедуры осадок отфильтровывали и сушили при 120 °C в течение 3 часов. После прокаливания при 600 °C в течение 2 часов были получены образцы, содержащие 2, 6, 8 и 10 мас.% серебра.

2.1.4.3. Синтез Ag-Y образцов

Нанесение серебра на цеолит HY осуществлено методом ионного обмена из раствора $AgNO_3$. Исходный цеолит HY перед нанесением серебра был прокален в муфельной печи с принудительной вентиляцией при температуре 400 °C. 24 г цеолита HY помещали в емкость, содержащую 600 мл 0.05 М раствора $AgNO_3$, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. По окончании ионного обмена осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °C в течение 12 часов. После прокаливания при 400 °C был получен образец 5%Ag-Y. Далее, к

160 мл 0.035 М раствора $AgNO_3$ при перемешивании медленно добавляли раствор NH_4OH (массовая доля NH_3 – 25 %) до полного растворения образовавшегося осадка. В раствор помещали 12 г цеолита 5%Ag-Y и перемешивали в течение 10 часов при комнатной температуре, поддерживая pH суспензии на уровне 10 путем добавления необходимого количества раствора NH_4OH. По окончании процедуры осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °C в течение 12 часов. После прокаливания при 400 °C был получен образец 10%Ag-Y.

2.1.4.4. Синтез Ag-ZSM-23 образцов

Нанесение серебра на цеолит HZSM-23 осуществлено методом ионного обмена из раствора $AgNO_3$ с последующим ионным обменом из раствора $Ag(NH_3)_2NO_3$. 24 г цеолита HZSM-23, предварительно прокаленного в муфельной печи при 400 °C, помещали в емкость, содержащую 600 мл 0.05 М раствора $AgNO_3$, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. По окончании ионного обмена осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °C в течение 12 часов. После прокаливания при 400 °C был получен образец Ag-ZSM-23(1), который подвергли второй стадии ионного обмена из раствора $Ag(NH_3)_2NO_3$. Для этого, к 450 мл 0.035 М раствора $AgNO_3$ при перемешивании медленно добавляли раствор NH_4OH (массовая доля NH_3 – 25 %) до полного растворения образовавшегося осадка. В раствор помещали 22.5 г цеолита AgZSM-23(1) и перемешивали в течение 10 часов при комнатной температуре, поддерживая pH суспензии на уровне 10 путем добавления необходимого количества раствора NH_4OH (массовая доля NH_3 – 5 %). По окончании процедуры осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °C в течение 12 часов. После прокаливания при 400 °C был получен образец 5%Ag-ZSM-23.

2.1.4.5. Синтез Ag-ZSM-5 образцов

Образцы Ag-ZSM-5 были приготовлены методом ионного обмена. Исходный цеолит HZSM-5 был прокален при 600 °C в течение 2 часов. На первой

стадии, 24 г цеолита HZSM-5 помещали в емкость, содержащую 600 мл 0.05 М раствора $AgNO_3$, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. По окончании ионного обмена осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °С в течение 12 часов. Далее, образец прокаливали при 400 °С в течение 4 часов. В результате был получен образец, содержащий 5 мас. % серебра.

На второй стадии, 12 г цеолита 5%Ag-ZSM-5 помещали в емкость, содержащую 600 мл 0.04 М раствора $AgNO_3$, и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов при непрерывном перемешивании. По окончании ионного обмена осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °С в течение 12 часов. Высушенный осадок помещали в емкость, содержащую 90 мл 0.04 М раствора $AgNO_3$, и выдерживали при температуре 40 °С в течение 2 часов при непрерывном перемешивании. По окончании ионного обмена осадок отфильтровывали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов и при 110 °С в течение 12 часов. После сушки процедуру ионного обмена повторяли. После финального прокаливания при 400 °С получен образец 10%Ag-ZSM-5. Образцы с содержанием серебра менее 5 мас.% готовили аналогично первой стадии, но используя менее концентрированные растворы $AgNO_3$.

2.2. Методы исследования физико-химических свойств носителей, предшественников, катализаторов и адсорбентов

2.2.1. Элементный анализ образцов

Элементный (C, H, N) анализ образцов проводили на приборе Euro EA 3000. Содержание металлов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Hitachi Z-800. Для этого навеску соли растворяли при нагревании в соляной кислоте, упаривали до минимального объема, переносили в мерную колбу и доводили до метки раствором HCl с концентрацией 0.6 М.

2.2.2. Измерение текстурных характеристик носителей и катализаторов

Использованная в работе методика измерения удельной площади поверхности порошкообразных материалов основана на методе низкотемпературной адсорбции азота (аргона). Методика измерения удельной площади поверхности основана на анализе изотерм адсорбции азота (аргона) при температуре 77 К. Удельную площадь поверхности образца ($м^2/г$) рассчитывали по методу БЭТ (Брунауера, Эммета и Теллера). Измерения изотерм адсорбции азота (аргона) при 77 К проводили на автоматизированном приборе ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США), управляемым персональным компьютером.

2.2.3. Рентгенофазовый анализ образцов

Рентгенофазовый анализ образцов оксидных носителей проводили при помощи дифрактометра Brucker D8 (CoK_α-излучение) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Рентгенофазовый анализ комплексных соединений (предшественников активных компонентов) был проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, диапазон углов 2θ 5°–135°, шаг 0.05°) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Уточнение параметров решетки проводили полнопрофильным методом по всему массиву данных с использованием программы PowderCell 2.4 [213]. Однофазность полученных соединений была установлена путем индицирования порошковых рентгенограмм по аналогии с теоретическими дифрактограммами комплексов.

Рентгенофазовый анализ моно- и биметаллических катализаторов был проведен на дифрактометре DRON-SEIFERT RM4 (CuK_α-излучение) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Уточнение параметров решетки металлов и их сплавов проводили полнопрофильным методом по всему массиву данных с использованием программы PowderCell 2.4 [213]. Состав Pd-Rh сплавов определяли, используя экспериментально измеренную зависимость параметров решетки гранецентрированной кубической ячейки (ГЦК, пространственная группа Fm-3m) в твердых растворах палладий-родий от

атомарного соотношения металлов [214]. Усредненные по объему размеры кристаллитов были определены из средних значений интегральных широт дифракционных пиков (111), (200), (220), (311) и (222) с использованием уравнения Шеррера.

Рентгенофазовый анализ образцов цеолитов проводили на дифрактометре ИКД-63 (CuK_{α}-излучение) в интервале углов 2θ = 5-50 °. Рентгеновскую степень кристалличности для цеолитов MFI определяли по относительной интенсивности трех характерных пиков в области 2θ = 20-25 °. Сравнение проводили с интенсивностью этих пиков для стандартных образцов производства Zeolyst Co, кристалличность которых принимали за 100 %. Структуру и чистоту фазы цеолита определяли сравнением соответствующих дифрактограмм.

2.2.4. Исследование вторичной структуры носителей и катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии

Исследование вторичной структуры образцов проводили на комплексной установке, включающей в себя сканирующий электронный микроскоп JSM-6460 (JEOL, Япония), оснащенный приставкой для проведения энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA (Oxford Instruments, Великобритания). Использование данной методики позволяет получить набор микрофотографий поверхности частиц на средних увеличениях от 1,000 до 100,000 крат, изучить их морфологию, вторичную структуру, а также получить информацию об элементном составе локальных областей образца.

2.2.5. Исследование морфологии и структуры носителей и катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

Методика основана на исследовании образцов носителей и катализаторов на комплексной установке, включающей в себя просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением 0.14 нм, оснащенный CCD-камерой и приставкой для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX). Использование методики позволяет получить электронно-

микроскопические изображения первичной структуры образцов. Метод EDX позволяет идентифицировать химические элементы с порядковым номером выше 4. Используемый спектрометр EDAX «Phoenix» с Si(Li) детектором обладает разрешением 130 эВ при локальности электронного зонда до 10 нм. Относительная погрешность вычисления атомной доли компонента не превышала 20%. Для анализа первичной структуры частиц образца получали электронно-микроскопические изображения на средних увеличениях x10,000-150,000. Снимки высокого разрешения кристаллической структуры образца делали на высоких увеличениях x400,000-800,000.

Обработку полученных электронно-микроскопических изображений проводили с использованием программы Gatan DigitalMicrograph. Наблюдаемые межплоскостные расстояния соотносили с кристаллографическими характеристиками объектов исследования в следующих базах данных: ICSD-for-WWW (база данных Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe, Germany, 2003-2009), а также X-ray Powder Diffraction File JCPDS-ICDD.

2.2.6. Термогравиметрический анализ предшественников активных компонентов

Термогравиметрические измерения проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Синхронный термический анализ и масс-спектрометрический анализ выделяющихся газообразных продуктов реакции (ТГ-ДСК/АВГ-МС) проводили на приборе STA 449F1 Jupiter® фирмы NETZSCH, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos®. Эксперименты проводили в атмосфере гелия, водорода (смесь 7.2 об.% водорода и 92.8 об.% гелия) и синтетического воздуха (смесь 80 об.% аргона и 20 об.% кислорода). Масса навесок составляла 10-20 мг. Образцы помещали в тигли из корунда. Скорость потока газов составляла 30-60 мл/мин; скорости нагрева 1-10 °С/мин в интервале температур 20–900 °С. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis фирмы NETZSCH.

2.2.7. Температурно-программируемое восстановление образцов

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) образцов проводили на анализаторе ChemBET Pulsar TPR/TPD (Quantachrome Instruments, США). В эксперименте использовали водород высокой чистоты и аргон высокой чистоты. Для каждого образца определяли области поглощения водорода и количество поглощенного водорода, что позволяло рассчитать количественную характеристику способности оксидного носителя к запасанию кислорода OSC. Измерения проводили в соответствии со следующей методикой. Образец сушили в потоке аргона при температуре 140 °С, после чего окисляли в потоке кислорода при 500 °С в течение 30 минут и охлаждали в потоке аргона до 30 °С. Далее, проводили первый цикл ТПВ в потоке смеси 10 % H_2 + 90 % Ar, нагревая до 920 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. По окончании нагрева образец охлаждали в потоке аргона до 500 °С, в реактор подавали кислород и проводили окисление образца в течение 30 минут, после чего охлаждали в потоке аргона до 30 °С. Второй и третий циклы ТПВ проводили аналогично.

2.2.8. Исследование образцов методом электронной спектроскопии диффузного отражения

Качественный анализ состояния форм палладия (Pd^{2+} и Pd^0) в нанесенных биметаллических Pd-Rh и монометаллических Pd катализаторах проводили методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Метод основан на измерении и анализе спектров диффузного отражения нанесенных катализаторов на УФ-Вид спектрофотометре, оснащённом приставкой диффузного отражения для порошкообразных образцов. В качестве образцов для анализа исходного состояния катализаторов используются исходные нанесенные катализаторы, прокаленные на воздухе в статических условиях.

В работе использовали УФ-Вид спектрофотометр UV-VIS 2501 PC (Shimadzu) с приставкой IRS-250A диффузного отражения с оптической схемой, подавляющей зеркальное отражения от кюветы как измеряемого образца, так и образца сравнения. Для проведения измерения образец катализатора засыпали в

кварцевую кювету оптической длиной 2 мм. Образец носителя помещали в кварцевую кювету оптической длиной 10 мм и использовали в качестве эталона.

Идентификацию нанесённых на носитель форм палладия проводили путем анализа полученных спектров диффузного отражения после преобразования в вид $F(R) = k/s$, где k и s – коэффициенты поглощения и рассеяния света средой соответственно, по формуле Кубелки-Мунка: $F(R) = (1 - R)^2/2R$, где R – экспериментально измеренные значения отражения образца. В качестве образцов сравнения при измерениях с помощью интегрирующей сферы используются соответствующие исходные носители, прокаленные в тех же условиях, что и исследуемый катализатор.

Нормальное состояние палладия в исходных образцах соответствует изолированным формам Pd^{2+} и небольшим оксидным кластерам и характеризуется полосой переноса заряда с длинноволновым краем при 280 нм и полосой с максимумом при 430-440 нм, соответствующей d-d переходам частично гидроксилированных в стационарных условиях атмосферы ионов Pd^{2+} в плоско-квадратном кислородном окружении. Форма полосы d-d переходов Pd^{2+}, построенная в энергетической шкале (эВ), описывается функцией Гаусса с характерным значением полуширины FWHM = 0.71 эВ, что соответствует порядка 115 нм, и амплитудой F(R) = 0.1-0.15. В диапазоне длин волн 360-540 нм относительное отклонение аппроксимирующей функции от реального спектра не превышает 5%. В зависимости от степени гидроксилирования (степени замены кислорода на гидроксильные группы) изолированных форм Pd^{2+} положение максимума полосы d-d переходов может смещаться от 455-460 нм для дегидроксилированных в токе сухого аргона образцов до 408-410 нм для полностью гидроксилированной поверхности в стационарных условиях атмосферы. Интенсивность полосы d-d переходов изолированных форм Pd^{2+} при переходе от дегидроксилированного к полностью гидроксилированному состоянию уменьшается в два раза. Для реальных катализаторов, находящихся в одинаковых стационарных атмосферных условиях, характерно промежуточное положение полосы d-d переходов изолированных форм Pd^{2+}. Для удобства

сравнения спектров с различной концентрацией нанесенного палладия спектры диффузного отражения были нормализованы к единице по амплитуде в области d-d переходов Pd^{2+}.

В случае нанесенных биметаллических Pd-Rh катализаторов, для Rh^{3+} характерны d-d переходы $^1T_{2g}$ при 320 нм, $^1T_{1g}$ при 436 нм и полоса переноса заряда с краем при 220 нм. Интенсивность d-d переходов Rh^{3+} при рассматриваемых соотношениях нанесенных металлов практически полностью маскируются d-d переходами Pd^{2+}.

При образовании частиц PdO полоса d-d переходов Pd^{2+} расширяется и формирует край полосы поглощения запрещенной зоны E_g, который сдвигается в сторону больших длин волн при увеличении размеров частиц PdO. Изменение значения E_g при увеличении размеров частиц PdO может быть диагностировано с высокой чувствительностью. Такой метод исследования основан на зависимости величины ширины запрещенной зоны E_g полупроводника от размеров частиц, и наиболее чувствителен в области малых размеров частиц при d < 5 нм. Для полупроводников с прямыми разрешёнными переходами оптическая ширина запрещенной зоны может быть определена по методу Тауца из спектральной зависимости интенсивности сигнала $F(R)$.

Для построенной зависимости $[F(R)\times h\nu]^2$ от $h\nu$, где $F(R)$ – измеренная спектральная зависимость образца и $h\nu$ – энергия фотона в эВ, величина запрещенной зоны определяется при пересечении линейной функции, аппроксимирующей линейный участок $[F(R)\times h\nu]^2$, и оси абсцисс. Ширина запрещенной зоны для массивных частиц PdO составляет E_g = 0.8-1.5 эВ, а для изолированных форм Pd^{2+} процедура Тауца дает оценку асимптотического значения E_g ~ 2.32 эВ.

2.2.9. Исследование образцов методом лазерно-индуцированной люминесценции

Методика основана на качественном определении и сравнении содержания Rh^{3+} в объёме носителя Al_2O_3. Данная методика позволяет путем сравнения

интенсивности люминесценции ионов Rh^{3+} определить степень стабилизации родия на поверхности носителя по отношению к его диффузии в объём носителя. Измерение спектров люминесценции образцов проводили на спектрофлюориметре Cary Eclipse (Agilent), с приставкой для работы с порошкообразными образцами. Далее, проводили качественное сравнение интенсивности линий люминесценции Rh^{3+} в объёме носителя Al_2O_3 нанесенных катализаторов и спектров диффузного отражения. При существенных отличиях в спектрах поглощения конкретных образцов для проведения качественного сравнения рассчитывали поправочные коэффициенты.

2.2.10. Измерение концентрации донорных центров носителей и катализаторов методом спиновых зондов

Методика основана на способности донорных центров образовывать анион-радикалы при адсорбции на них молекул 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) из его раствора в толуоле. Образующиеся анион-радикалы используются в качестве спиновых зондов для определения концентрации донорных центров на поверхности исследуемых носителей и катализаторов. Наличие и концентрация этих анион-радикалов детектируется с использованием спектрометра ЭПР “ESR-221” (производство ГДР) с рабочей частотой 9.3-9.5 ГГц, оснащенного системой термостатирования образца, цифровым вольтметром, компьютером и специализированным программным обеспечением. Мощность микроволнового излучения в резонаторе – до 200 мВт. Ослабление мощности излучения – до 60 дБ. Чувствительность спектрометра при постоянной времени $\tau = 1$ с **с**оставляла 3×10^{10} спин/Гс. На рисунке 2.1 приведена схема блока резонатора экспериментальной установки. Система термостатирования позволяет изменять и поддерживать температуру измеряемого образца в интервале от -100 °С до +500 °С. Цифровой вольтметр служит для преобразования аналогового сигнала спектрометра в цифровой сигнал для последующей записи полученных данных. Частотомер “Ч3-64” с блоком “ЯЗЧ-175” используется для определения частоты клистрона, необходимого для определения параметров регистрируемых спектров

ЭПР. Компьютер управляет процессом измерения образца и используется для обработки результатов.

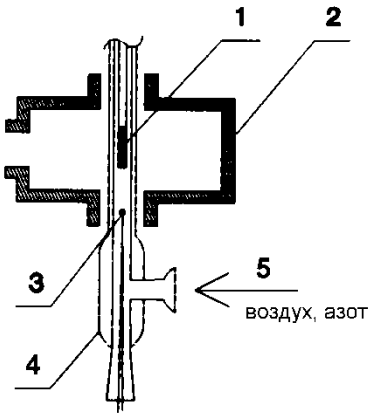


Рисунок 2.1. Блок резонатора спектрометра ЭПР: 1 – ампула с катализатором; 2 – резонатор спектрометра “ERS-221”; 3 – рабочая термопара; 4 – кварцевый дъюар; 5 – входной шлиф дъюаровской трубки, через который подается нагретый либо охлажденный до нужной температуры воздух либо азот.

Концентрацию анион-радикалов в образце определяли, используя процедуру двойного численного интегрирования сигнала ЭПР от них. Калибровку прибора проводили, используя в качестве стандартов радикалы ДФПГ и растворы стабильных нитроксильных радикалов ТЕМПОН заданной концентрации. После определения концентрации анион-радикалов ТНБ в образце с известной массой вычисляли их нормированную концентрацию, отнесенную к массе 1 г.

Методика эксперимента выглядит следующим образом. С целью равномерного распределения частиц по объему образец гомогенизировали растиранием в агатовой ступке, после чего отбирали пробу массой 30-50 мг и размещали ее в тонкостенной стеклянной ампуле диаметром 5-6 мм и длиной 100-120 мм. Для дегидратации образца ампулу помещали в печь и прогревали в течение 12 часов при 200 °С в случае катализаторов и при 500 °С в случае носителей. После завершения процедуры дегидратации ампулу с образцом охлаждали до комнатной температуры. Находящийся в ампуле образец заливали 0.2 М раствором ТНБ в толуоле объемом 0.3 мл, после чего ампулу запаивали, помещали в печь и выдерживали при температуре 80 °С в течение 5 часов. После

охлаждения ампулу с образцом помещали в резонатор спектрометра ЭПР для регистрации спектра ЭПР при комнатной температуре.

2.2.11. Исследование образцов методами EXAFS и XANES

Спектры EXAFS и XANES (Pd-K край) для всех образцов снимали на EXAFS станции Сибирского центра Синхротронного Излучения. Съемку проводили по методикам на пропускание и выходу флюоресценции при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 90 мА. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Шаг при измерении EXAFS и XANES спектров составлял ~1.5 и ~0.3 эВ соответственно.

Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационные камеры, заполненные аргоном. Выделение осциллирующей части $\chi(k)$ производили по стандартной методике [215]. Предкраевую часть экстраполировали на область EXAFS осцилляций полиномами Викторина. Сглаживание спектра поглощения проводили при помощи кубических сплайнов. В качестве начальной точки EXAFS спектра E_0 брали точку перегиба на краю поглощения. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовали Фурье-преобразование $k^3\chi(k)$ в интервале волновых чисел 3.5-12.5 $Å^{-1}$. Извлечение структурной информации, т.е. определение расстояний, координационных чисел и факторов Дебая, проводили путем моделирования спектров с помощью программы EXCURV92 [216] после предварительной Фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для массивных соединений, при фиксированных значениях факторов Дебая-Валлера.

2.2.12. Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Спектры РФЭС снимали на спектрометре SPECS (Германия) с использованием излучения MgK_α ($h\nu$ = 1253.6 эВ). Предварительно для каждого образца производили съемку обзорного спектра в диапазоне энергий связи от 0 до

1000 эВ. После анализа полученного обзорного спектра и определения химических элементов, присутствующих на поверхности образца, выбирали отдельные регионы спектра, представляющие интерес для более тщательного исследования.

Энергии связи элементов, входящих в состав образцов, определяли по отношению к линии Al2p в оксиде алюминия, энергию связи которой, в соответствии со справочными данными, принимали равной 74.5 эВ [217, 218]. Энергия связи линии C1s аморфного углерода, часто используемая в качестве внутреннего стандарта при корректировке значений энергий связи линий других элементов, составляла при этом 285.0-285.2 эВ. Атомные концентрации элементов (ат. %) определяли по отношению к содержанию алюминия с учетом атомных факторов чувствительности, приведенных в справочнике [218].

2.2.13. Исследование образцов методом инфракрасной Фурье спектроскопии

Спектры ИК-Фурье спектроскопии цеолитсодержащих материалов были записаны с помощью ИК-Фурье спектрометра IR Prestige-20 (Shimadzu, Япония).

2.2.14. Исследование образцов оксида алюминия методом ядерного магнитного резонанса

ЯМР эксперименты были выполнены с использованием импульсного Фурье-спектрометра Bruker Avance 400 с полем магнита 9.4 Тл. ^{27}Al ЯМР спектры записывали на резонансной частоте ядра ^{27}Al 104.31 МГц с помощью методики MAS. Образцы помещали в ротор из оксида циркония и вращали с частотой 14 кГц. Была использована одноимпульсная последовательность с коротким ($\pi/8$) импульсом длиной 0.5 мкс. Задержка между экспериментами составила 1 с, спектральная ширина – 1 МГц. Для каждого образца было записано 1024 скана. Спектры записывали при комнатной температуре, в качестве эталона использовали раствор $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, химический сдвиг линии которого был принят за 0 м.д.

Для определения фазового состава образцов из спектров определяли

значения таких параметров как изотропный химический сдвиг δ_{iso}, константа квадрупольного взаимодействия C_Q и процентное содержание для каждой линии, и затем сравнивали их с литературными данными, полученными для чистых фаз. Подбор параметров линий осуществляли путем компьютерного моделирования таким образом, чтобы суперпозиция теоретических линий наилучшим образом описывала экспериментальный спектр. Для моделирования спектров была использована программа Dmfit [219]. В качестве теоретической была выбрана модель Czjzek Simple, которая позволяет учитывать гауссово распределение константы квадрупольного взаимодействия, возникающее в разупорядоченных системах [220].

2.2.15. Определение плотности оксидных образцов

Плотность оксидных образцов измеряли с помощью пикнометра AccuPyc 1330 (Micromeritics®, США) согласно стандартной методике [221]. Пикнометр позволял автоматически рассчитать плотность в виде отношения массы к объему твердой фазы.

2.2.16. Измерение поверхностной концентрации металлов методом тестовой реакции гидрогенолиза этана

Методика предназначена для исследования поверхностной концентрации металлов (Pd, Rh) посредством изучения их каталитической активности в тестовой реакции гидрогенолиза этана в интервале температур 20-600 °C. Экспериментальная установка состоит из системы дозирования и регулировки газовых потоков, реактора, системы анализа и регистрации; а также приборов, обеспечивающих регулирование и контроль основных параметров процесса: температуры и расхода газовых потоков (рисунок 2.2).

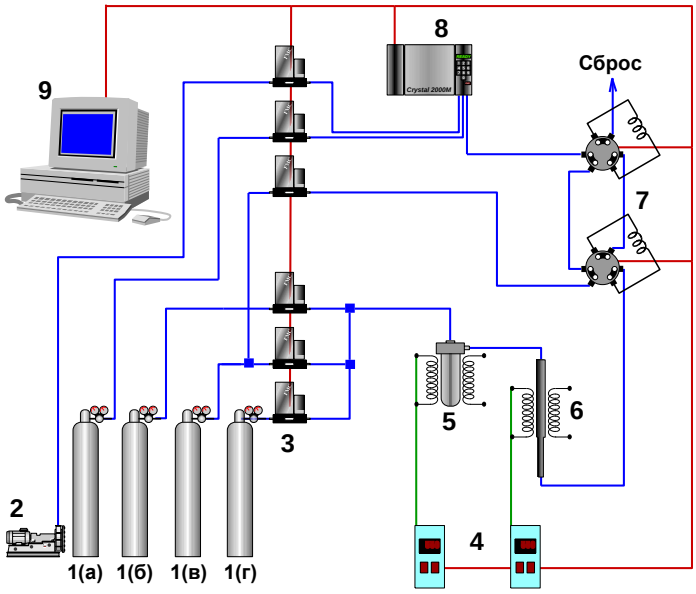


Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки гидрогенолиза этана: 1 – газовые баллоны (*а, б* - водород; *в* – гелий; *г* – этан); 2 – линия сжатого воздуха; 3 – электронные регуляторы потока; 4 – термоконтроллеры; 5 – блок смешения потоков; 6 – кварцевый реактор в трубчатой печи; 7 – шестиходовые кран-дозаторы; 8 – хроматограф газовый «Кристалл 2000М»; 9 – персональный компьютер.

В основу определения поверхностной концентрации нанесенных металлов заложена реакция гидрогенолиза этана: $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$. Реакция протекает только на металлах и чувствительна к их незначительным количествам [222-225]. Характерной особенностью реакции является то, что она протекает на каждом конкретном металле в определенном температурном интервале, что позволяет селективно определять концентрацию поверхностных атомов одних металлов в присутствии других.

Эксперименты проводили согласно следующей методике. Образец (100 мг; фракция порядка 0.25-0.5 мм) загружали в проточный кварцевый реактор и при необходимости восстанавливали в потоке водорода при температуре 500 °С. Затем реактор охлаждали в потоке гелия до температуры реакции. Далее, поток гелия смешивается с водородом и смесь H_2/He пропускали через реактор в

течение некоторого времени до тех пор, пока система не достигнет стационарного состояния. После этого в поток добавляли этан. Поток этана пропускали в течение 3 минут. После этого отбирали пробу на хроматографический анализ, а подачу этана прекращали. В течение 10 минут через образец продували смесь водорода и гелия, что позволяло привести поверхность катализатора в исходное состояние. Процедуру повторяли 5 раз. Затем температуру реакции повышали и проводили следующий цикл измерений.

2.3. Методы исследования каталитических свойств образцов

2.3.1. Исследование каталитической активности образцов в условиях трехмаршрутного катализа

Тестирование каталитической активности образцов в условиях трехмаршрутного катализа (окисление CO и углеводородов, восстановление NO_x) проводили на установке проточного типа (рисунок 2.3). Лабораторная установка состоит из регуляторов расхода для каждой газовой смеси, смесителя, реактора, системы клапанов для изменения соотношения газовых потоков и квадрупольного масс-спектрометра QMS-200. Каждый реакционный газ проходит из баллона через редуктор, клапан, регулятор давления и регулятор расхода. Затем газы направляются в смеситель. Гелий после регулятора потока проходит через 6-ти ходовой клапан и сатуратор с водой. Смеситель, все подсоединенные капилляры и 6-ти ходовой клапан термостатированы при температуре 100 °C. После смешения газовая смесь поступает в 6-ти ходовой клапан, который направляет ее в реактор, либо пропускает через обходной контур. В первом случае анализируется реакционная смесь после реактора, во втором случае – исходная газовая смесь. Реактор из нержавеющей стали помещают в электрическую печь, температура которой может регулироваться от 100 до 500 °C с точностью до 0.2 °C. Для регулирования температуры внутри реактора используется термопара. Третий клапан необходим для водной ловушки, а четвертый – для соединения с масс-спектрометром.

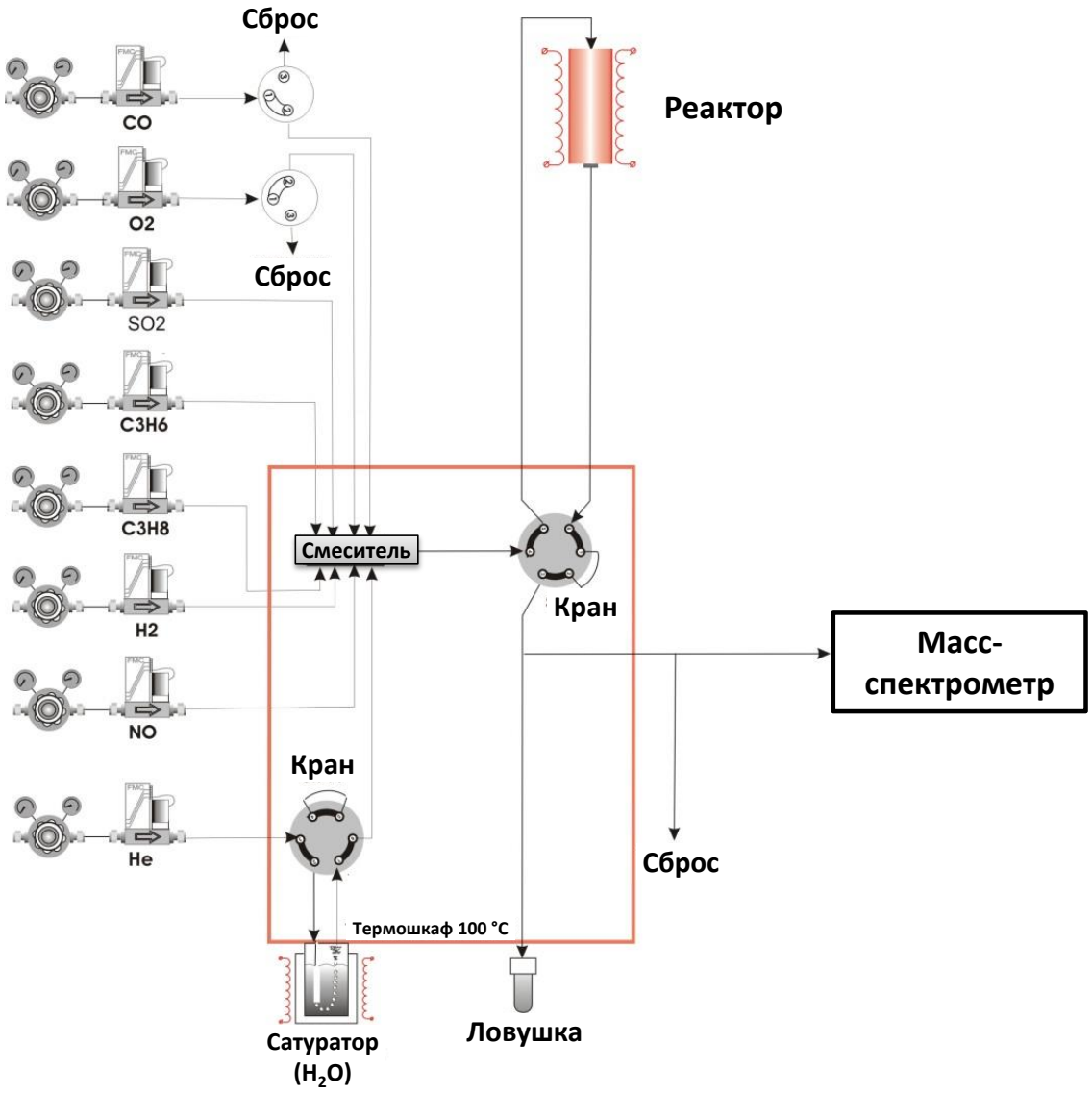


Рисунок 2.3. Схема экспериментальной установки для испытания трехмаршрутных катализаторов.

Каждый образец подвергали 4 циклам нагрева-охлаждения. Для первых трех циклов соотношение воздух/топливо (λ) составляло 1.003, для четвертого – 0.95. В каждом цикле температуру реактора увеличивали от 100 до 500 °C со скоростью 10 °C/мин. Объемная скорость реакционного потока составляла 240000 $ч^{-1}$ при загрузке катализатора 0.250 $см^3$. Реакционная смесь содержала 0.30 об.% CO, 0.31 об.% O_2, 0.035 об.% C_3H_6, 0.015 об.%, C_3H_8, 0.15 об.% NO, 10.0 об.% H_2O, остальное – гелий.

2.3.2. Исследование активности и термической стабильности катализаторов в условиях форсированного термического старения

Определение каталитической активности и термической стабильности образцов катализаторов проводили на установке проточного типа. Установка форсированного термического старения состоит из системы дозирования и регулировки газовых потоков, реактора, системы анализа и регистрации, а также приборов, обеспечивающих регулирование и контроль основных параметров процесса: температуры и расхода газовых потоков. Схема установки представлена на рисунке 2.4.

Образец исследуемого катализатора (300 мг; фракция 0.25-0.5 мм) загружали в реактор. Реакционную газовую смесь, содержащую CO (0.15 об.%), NO (0.015 об.%), углеводороды (метан – 36 м.д., пропилен – 50 м.д., толуол – 14 м.д.), кислород (14.0 об.%), азот – остальное, подавали в реактор с загруженным образцом. Температуру в реакторе поднимали от 60 °C до 320 °C (циклы 1, 2), 600 °C (цикл 3, 4) или 800 °C (циклы 5-7) со скоростью 10 °C/мин. Объемная скорость реакционного потока составляла 334 мл/мин. После реактора реакционная смесь проходила через ловушку для воды и поступала в газовый анализатор Siemens OXYMAT 6, состоящий из двух параллельных аналитических ячеек, работающих по принципу инфракрасной спектроскопии. Измерение концентрации CO производили с периодичностью один раз в две секунды. В качестве критерия при сопоставлении активности и стабильности катализаторов использовали температуру 50% превращения CO.

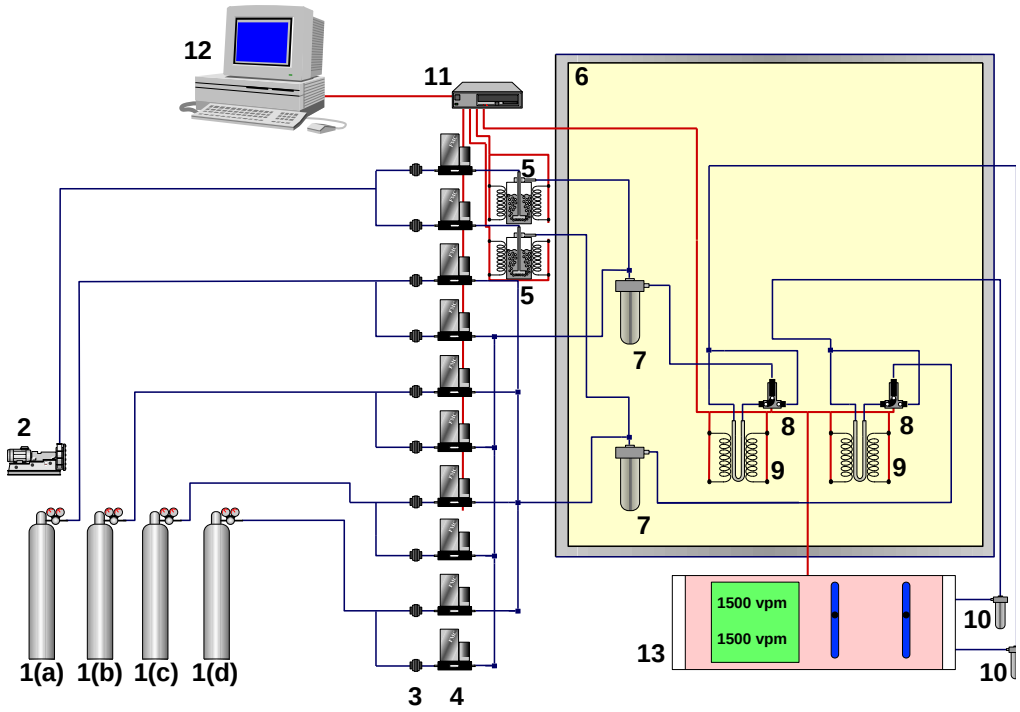


Рисунок 2.4. Схема экспериментальной установки форсированного термического старения: 1 – газовые баллоны; 2 – линия сжатого воздуха; 3 – фильтры; 4 – электронные регуляторы потока; 5 – сатуратор; 6 – термостатирующий шкаф; 7 – блок смешения потоков; 8 – электроклапан; 9 – кварцевый реактор в трубчатой печи; 10 – ловушка для воды; 11 – интерфейсный блок управления; 12 – персональный компьютер; 13 – газовый анализатор.

2.3.3. Исследование каталитической активности, ширины операционного окна и кислородной емкости образцов на пилотном стенде

Каталитическую активность, ширину операционного окна и кислородную емкость образцов мини-блоков тестировали в ООО «Экоальянс» с использованием проточной реакционной системы MEXA-9500 (HORIBA, Япония). Значения температуры 50% конверсии CO, NO_x и углеводородов, а также максимальную конверсию при температуре 400 °C определяли при помощи аналитического стенда Horiba CTSJ-2003.12. Через реактор с образцом пропускали реакционную смесь следующего состава: 1.15 об.% O_2; 1.60 об.% CO; 1000 м.д. NO_x; 250 м.д. C_3H_6; 250 м.д. C_3H_8; 0.4 об.% H_2; 9.35 об.% CO_2; 10 об.% H_2O; остальное – N_2. Объемная скорость газового потока составляла 70000 $ч^{-1}$.

Образец нагревали в температурном интервале 80-400 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин, после чего выдерживали при 400 °С в течение 3 минут.

Ширину операционного окна для мини-блочных образцов определяли при 500 °С, используя реакционную смесь аналогичного состава, за исключением осцилляции концентрации кислорода. Фактор λ варьировали в пределах от 0.97 до 1.01. Левую и правую границы операционного окна определяли по 80% конверсии CO или углеводородов и NO_x соответственно.

Динамическую кислородную емкость мини-блочных образцов определяли по отклику в окислении CO [226]. Реакционную смесь, содержащую N_2, CO, CO_2 и воздух, пропускали через образец. Скорость потока воздуха варьировали от 0 до 20 л/мин с периодом осцилляции 200 секунд. Состав газовой смеси при максимальном потоке воздуха был следующим: 1 об.% O_2; 0.65 об.% CO; 9.35 об.% CO_2; остальное – N_2. Значение кислородной емкости (ммоль) в каждом цикле рассчитывали в момент нулевой концентрации кислорода как количество атомарного кислорода, выделившегося из образца, на единицу массы активного слоя, в соответствии со стехиометрией реакции $CO + O = CO_2$.

2.3.4. Окисление углеводородов и CO молекулярным кислородом в вакуумной установке

Окисление CO и углеводородов проводили при 300 °С в вакуумной статической установке. Установка оснащена абсолютными датчиками давления (0.002-100 торр) и квадрупольным масс-спектрометром RGA (MKS Instruments). Образец катализатора помещали в кварцевый микрореактор емкостью 6.5 $см^3$, который может быть легко изолирован от основного реакционного объема (720 $см^3$). Это позволяет менять газовую фазу в реакционном объеме при закрытом реакторе, не нарушая состояние образца, достигнутое в результате предшествующих обработок. Небольшое количество газа, оставшегося в закрытом реакторе, как правило, не препятствует проведению следующего эксперимента, что значительно повышает надежность адсорбционных измерений.

Масса навески образца составляла 0.35 г. Реакционная смесь содержала 0.3 торр субстрата и 1.5 торр O_2.

2.3.5. Окисление метана молекулярным кислородом в проточной установке

Опыты по окислению метана молекулярным кислородом проводили в проточной установке с хроматографическим анализом газовой фазы в температурном интервале 300-500 °С. Скорость потока газовой смеси составляла 60 мл/мин, состав смеси: 50 об.% CH_4; 3 об.% O_2; 15 об.% He; азот – остальное. Образец в реактор загружали в количестве 0.2 г. Для анализа продуктов реакции использовали пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности. Отбор пробы и переключения между колонками осуществляли с помощью шестиходовых кранов с пневмоприводом. Для анализа CO и CO_2 использовали насадочную колонку длиной 2 м с фазой HayeSep P (Haye Separation ink.). После разделения при 25 °С продукты подвергали метанированию на никелевом катализаторе при 400 °С и анализировали с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для анализа метана при 50 °С использовали капиллярную колонку DB-1701 (J&W) длиной 30 м и диаметром 0.53 мм.

2.4. Методы исследования адсорбционно-десорбционных свойств образцов

2.4.1. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов с использованием гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA

Часть экспериментов по исследованию адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов была выполнена с использованием импульсного гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA (Rupprecht&Patashnik, США) [227]. В основу работы прибора положен принцип маятника. Роль маятника играет конусообразный реактор, на конце фиксируется исследуемый образец. Изменение массы образца приводит к квадратичному изменению частоты осцилляции маятника, что отслеживается при помощи оптических датчиков в режиме реального времени. К преимуществам данного прибора по сравнению с другими видами гравиметрического оборудования можно отнести

100% контакт реакционного потока с навеской образца. Помимо этого, метод обеспечивает хорошую чувствительность по массе ($5 \cdot 10^{-6}$ г) и высокую частоту съемки в автоматическом режиме (до 10 измерений в секунду).

Измерительный элемент анализатора представляет собой конусообразную кварцевую трубку (tapered element), которая при помощи специального устройства приводится в состояние осцилляции с определенной частотой колебаний. На конце кварцевой трубки закреплена ячейка, куда помещается исследуемый объект. Принципиальная схема устройства прибора представлена на рисунке 2.5.

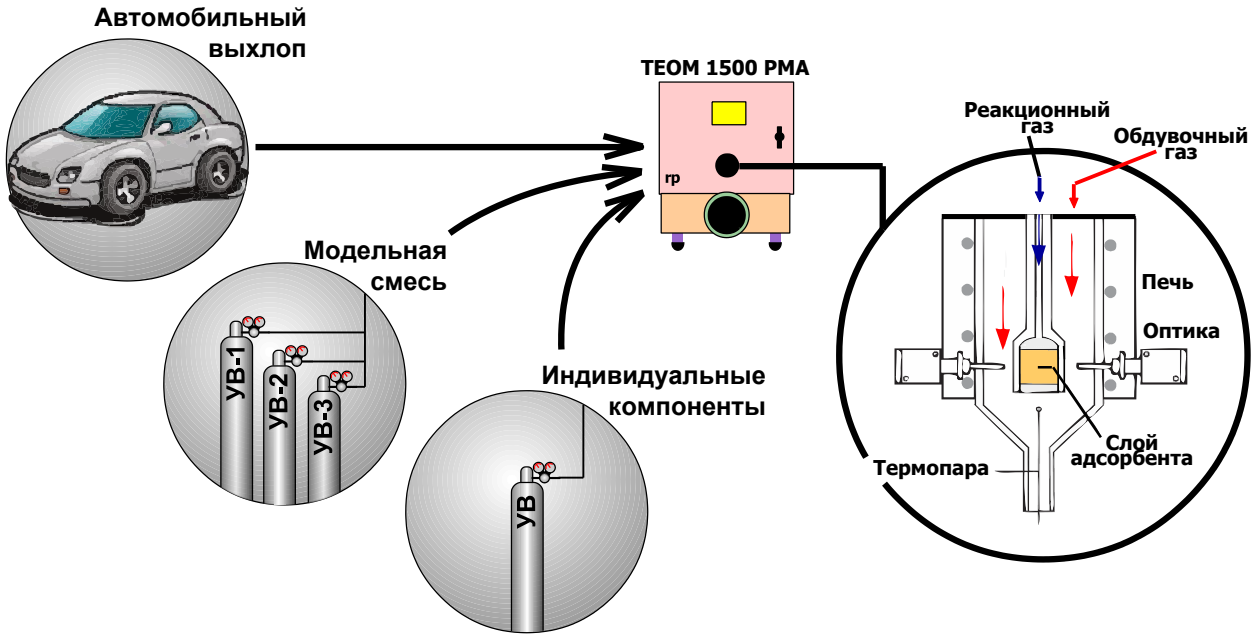


Рисунок 2.5. Принципиальная схема устройства гравиметрического масс-анализатора TEOM-1500 PMA.

Физический принцип измерения состоит в том, что изменение массы объекта приводит к сдвигу частоты колебаний осциллирующего элемента. Квадратичная зависимость частоты колебаний *f* от массы *m* определяет высокую чувствительность микровесов TEOM. Оптические датчики с высокой точностью фиксируют изменение частоты колебания, из чего легко может быть вычислено изменение массы образца *Δm* согласно уравнению:

$$\Delta m = 2m_0(\Delta f/f_0),$$

где m_0 – начальная масса объекта, f_0 – исходная частота колебания осциллятора. В расчетах используется уравнение для осциллирующего маятника массы m:

$$f^2 = k/m,$$

где k – коэффициент жесткости системы.

Прибор имеет ряд важных отличий от других известных гравиметрических методов. Основное преимущество заключается в том, что в ячейке масс-анализатора TEOM обеспечивается полный (100 %) контакт газового потока с объектом, что невозможно реализовать ни в одном другом гравиметрическом приборе. Другим преимуществом метода является то, что в экспериментах на масс-анализаторе TEOM практически нет ограничений по скорости подачи используемых газовых потоков, тогда как, например, в методе термогравиметрического анализа можно использовать только относительно малые скорости потока.

Образцы цеолитов (100 мг; фракция 0.5-1.0 мм), предварительно прокаленные при температуре 600 °C, были загружены в реактор. Адсорбцию паров углеводородов (толуол, декан) проводили при температуре 30 °C. Десорбцию осуществляли двумя способами – при 30 °C и путем быстрого нагрева до 250 °C в потоке воздуха.

2.4.2. Исследование адсорбционно-десорбционных свойств цеолитов на установке АДУ-1

Эксперименты по адсорбции/десорбции толуола проводили с использованием специально разработанной проточной микрореакторной установки АДУ-1, схема которой представлена на рисунке 2.6. Реактор внутреннего диаметра 3.0 мм и длиной 200 мм был изготовлен из нержавеющей стали и покрыт керамикой, чтобы предотвратить потерю тепла. Электрическое сопротивление реактора позволило нагревать его за счёт пропускания электрического тока непосредственно через стенки реактора, обеспечивая тем самым быстрый нагрев (до 400 °C/мин). Для контроля температуры использовали аналогово-цифровой преобразователь и пропорциональный интегрально-

дифференциальный регулятор. Газовую смесь на выходе из реактора анализировали с помощью газового хроматографа. Для обеспечения экспресс-анализа (менее 20 секунд) к встроенному детектору ионизации пламени была подсоединена поликапиллярная хроматографическая колонка.

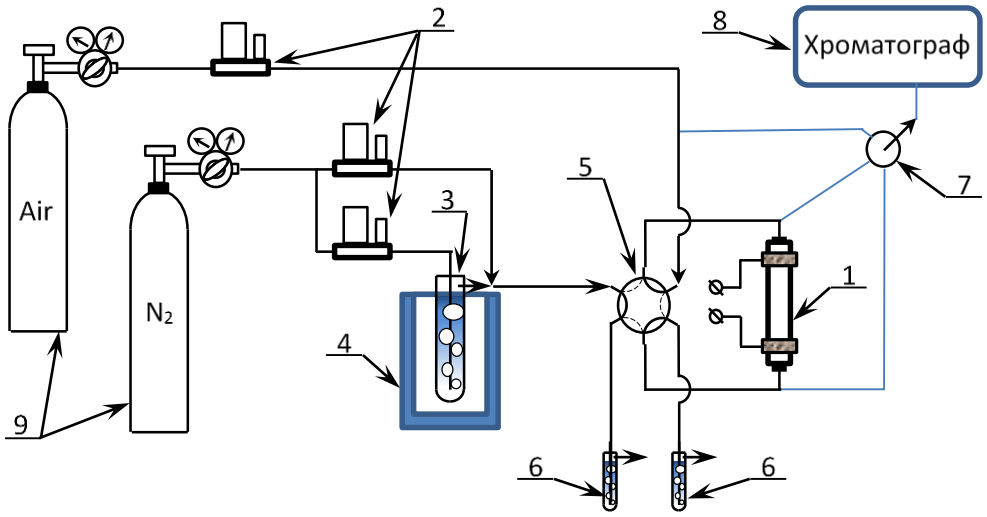


Рисунок 2.6. Схема адсорбционно-десорбционной установки АДУ-1: 1 – вертикально расположенный реактор из нержавеющей стали; 2 – формирователи потоков газов; 3 – сатуратор с толуолом; 4 – термостат сатуратора; 5 – шестиходовой кран переключения газовых потоков; 6 – баростаты; 7 – коммутатор пробоотбора; 8 – хроматограф с ДИП и поликапиллярной колонкой; 9 – баллоны.

Для проведения экспериментов образец (40 мг) загружали в микрореактор. На рисунке 2.7 представлены экспериментальные профили для стадий адсорбции/десорбции. На первом этапе реактор продували азотом (сухие условия) или газовой смесью, содержащей 10 об.% H_2O в азоте, (влажные условия) при температуре 100 °C. Продолжительность этого этапа составляла 10 минут. Затем газовую смесь, содержащую 100 м.д. толуола в азоте, добавляли в соответствующий продувочный газ (стадия адсорбции). Продолжительность этого этапа составляла 25 минут. На последующих стадиях реактор продували только азотом. В течение 20 минут температура реактора составляла 100 °C, что обеспечивало десорбцию физически адсорбированных форм толуола. Затем реактор быстро нагревали в два этапа. Нагрев в температурном интервале

100-200 °С соответствует десорбции слабосвязанных форм адсорбированного толуола, а в интервале 200-400 °С – прочносвязанным формам толуола.

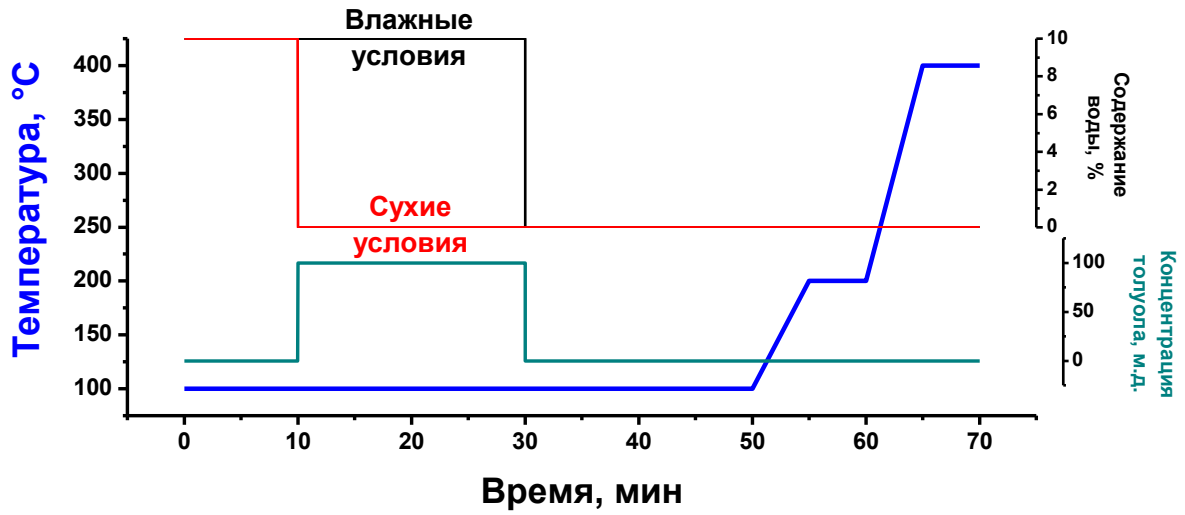


Рисунок 2.7. Температурный и концентрационный профили адсорбционно-десорбционных экспериментов.

ГЛАВА 3. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Введение

В настоящее время палладий-содержащие системы хорошо известны как высокоактивные катализаторы для широкого круга гетерогенных реакций, начиная тонким химическим синтезом и заканчивая реакциями парциального или полного окисления [18-38]. Идея использования палладия в качестве единственного активного компонента трехмаршрутного катализатора уже давно привлекает особое внимание в силу экономических причин (высокая стоимость и дефицит Rh) и доступности чистых топлив. Несмотря на ограниченную активность в реакциях восстановления оксидов азота, этот металл проявляет значительную активность в реакциях окисления CO и углеводородов [29-31, 33-40]. Особенностью трехмаршрутных катализаторов является то, что их каталитическая активность очень быстро падает, когда соотношение «воздух-топливо» даже незначительно отличается от оптимального значения. Таким образом, когда соотношение «воздух-топливо» в отходящих газах меняется вслед за изменениями в системе сжигания, эффективность катализатора существенно снижается.

В течение долгого времени существенным недостатком трехмаршрутных катализаторов на основе палладия являлась их высокая чувствительность к отравлению серой и свинцом (как одного из компонентов топливных присадок) [151, 152, 228-230]. Сейчас содержание свинца близко к нулю, а уровень серы в топливе значительно снижается благодаря вводу новых стандартов на топливо [231-233]. Таким образом, основной решаемой задачей является проблема поверхностной миграции палладиевых частиц и их агломерация в более крупные и менее активные частицы. Следует также отметить, что для палладиевых катализаторов характерно так называемое явление самодиспергирования, когда крупные агломераты при повышенной температуре (либо под воздействием среды) самопроизвольно распадаются на мелкие частицы [55, 146, 147, 156, 234-255]. Несмотря на то, что данное явление уже используется для регенерации

реальных катализаторов (продув перегретым воздухом), большая часть исследований в этой области направлена на поиск новых носителей, позволяющих более сильно стабилизировать формы палладия, не снижая при этом его каталитическую активность [7, 71, 77-80, 82, 84-86, 89-92, 96, 98-100, 102-105, 107, 113-115, 120, 123, 126, 144, 256-294]. Как уже было рассмотрено в первой главе, преобладающая часть разрабатываемых и исследуемых материалов являются экзотическими, требующими дорогостоящих реагентов, а сам процесс их производства сопряжен с технологическими трудностями. Поэтому, внедрение этих разработок в производство реальных трехмаршрутных катализаторов представляется весьма сомнительным, по крайней мере в ближайшей перспективе. В связи с этим, особую актуальность приобретают работы, направленные на модернизацию действующих производственных технологий и проводимые с использованием реально применяемых и коммерчески доступных материалов.

Настоящая глава посвящена исследованию причин дезактивации монометаллических палладиевых катализаторов, а также изучению возможности стабилизации атомарно и кластерно-диспергированного палладия на поверхностных центрах оксидных носителей (на примере оксидов алюминия и циркония). Поскольку гидроксильные группы, присутствующие на поверхности носителя, могут быть непосредственно задействованы в процессах стабилизации диспергированных форм палладия и влиять на каталитическую активность таких систем, их роль также была детально изучена. Последний аспект, рассмотренный в данной главе, это высокотемпературные фазовые превращения носителя, существенно сказывающиеся на текстурных характеристиках самого носителя, дисперсности активного компонента и, как следствие, на активности катализатора в целом. В данном направлении были изучены фазовые превращения чистого оксида алюминия, используемого в качестве основного модельного носителя в диссертационной работе. Далее были синтезированы и сопоставлены, с точки зрения каталитической активности и термической стабильности,

низкопроцентные палладий-содержащие катализаторы на основе гамма и дельта модификаций оксида алюминия.

3.2. Стабильность монометаллических палладиевых катализаторов на основе γ-Al_2O_3 в зависимости от содержания металла

Логично предположить, что в окислительной среде существенная доля нанесенного палладия будет стабилизироваться в ионной форме. С уменьшением концентрации нанесенного металла можно ожидать увеличения его дисперсности и появления изолированных ионов Pd^{2+}, либо их ассоциатов (кластеров). Следует отметить, что к настоящему времени опубликовано большое число работ, в которых исследовано влияние различных носителей, предшественников и методов приготовления катализаторов Pd/Al_2O_3 на дисперсность и окислительное состояние нанесенного палладия [23, 234, 295-297]. С другой стороны, в литературе имеется значительное количество данных о собственных центрах поверхности Al_2O_3 различной природы (кислотные и основные [298-301], акцепторные [302] и донорные [303-306]). При этом, какие-либо данные о взаимосвязи между специфическими центрами поверхности (детектируемыми, как правило, спектроскопическими методами) и особенностью стабилизации наносимого палладия в литературе отсутствуют.

Известно, что доля собственных «сильных» центров на поверхности Al_2O_3 невелика и, как правило, не превышает 0.5-1 % монослоя, что соответствует их концентрации около $(1\text{-}2)\times10^{19}$ центров/г [302-306]. Следует отметить, что в этом же диапазоне концентраций на поверхности Al_2O_3 регистрируются необычные «сильные» центры, отвечающие за реакции CH_4-CD_4 обмена [307], а также за гетеролитическую диссоциацию молекул H_2 и CH_4 [308]. Данные о структуре подобных центров к настоящему времени в литературе отсутствуют.

Таким образом, особый интерес представляет исследование особенностей стабилизации палладия, нанесенного на γ-Al_2O_3 при концентрациях металла, сопоставимых с концентрацией собственных «сильных» центров носителя. Следует отметить, что исследование катализаторов с низким содержанием палладия традиционно используемыми физико-химическими методами анализа

сопряжено с рядом трудностей. Прежде всего, чувствительности этих методов, как правило, оказывается недостаточно для корректного детектирования палладия, атомарно или кластерно диспергированного на поверхности носителя, особенно при наличии сильного взаимодействия «металл-носитель». Поэтому одной из задач проводимого исследования была разработка специальных высокочувствительных методов диагностики количественного и качественного состояния палладия в $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах при содержании металла до 0.02 мас.%. В основу разрабатываемых подходов были положены спектроскопические (оптическая и ЭПР спектроскопия) и каталитические (тестовая реакция гидрогенолиза этана) методики. Поскольку важную роль в стабилизации активных форм палладия может играть хемосорбированная и физически сорбированная вода, в рамках данного исследования были дополнительно разработаны оригинальные методики, не требующие высокотемпературной дегидратации образцов (ЭПР и ЛИЛ спектроскопия).

Следует отметить, что основными объектами исследования были $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторы, содержащие палладий в максимально диспергированном состоянии и не содержащие фазы Pd и PdO. Этим был обусловлен выбор хлоридного предшественника при приготовлении катализаторов. Наличие остаточных хлоридов для образцов, прокаленных при 630 °C, никак не сказывалось на результатах, описанных в этом разделе.

3.2.1. Исследование поверхностных гидроксильных групп $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов методом ЛИЛ

В данном разделе особое внимание будет уделено влиянию изолированных поверхностных оксокомплексов Pd на люминесценцию поверхностных гидроксильных групп. На рисунке 3.1 показаны типичные спектры люминесценции для исходного носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и катализатора $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$, содержащего 0.06 мас.% палладия. Хорошо видно, что даже при столь малой концентрации нанесенного палладия наблюдается эффективное тушение люминесценции как для полосы люминесценции λ = 400-450 нм, так и для полосы

фосфоресценции примесных объемных центров Fe^{3+} (λ = 770 нм). Наблюдаемая полоса люминесценции в области λ = 400-450 нм может быть связана как с люминесценцией гидроксильных групп, так и с люминесценцией центров других типов, в частности, поверхностными и объемными F-центрами [309, 310]. Поскольку однозначное отнесение этой полосы люминесценции затруднено, анализ влияния нанесенного Pd на гидроксильный покров проводили относительно полосы фосфоресценции примесных объемных центров Fe^{3+} (λ = 770 нм). Известно, что поверхностные гидроксильные группы могут быть эффективными сенсибилизаторами для фосфоресценции тетраэдрически координированных объемных примесных ионов Fe^{3+} в переходных фазах ряда γ-…δ-…θ-Al_2O_3 при возбуждении в области полосы возбуждения гидроксильных групп (OH_s) на длине волны λ_{ex} = 337.1 нм. При данной длине возбуждения интенсивность полосы люминесценции λ = 770 нм зависит только от количества поверхностных гидроксильных групп, а тушение, связанное с физически адсорбированной водой, не наблюдается. Спектр возбуждения примесных ионов Fe^{3+} (рисунок 3.1) состоит из полосы с максимумом при λ_{ex} = 300 нм, наблюдаемой в работе [309] для OH_s групп, и λ_{ex} =220 нм, соответствующей возбуждению объемных F-центров Al_2O_3 и ионов Fe^{3+} в полосе переноса заряда. Линия с максимумом при λ_{ex} =380 нм соответствует переходу $^6A_1(S)–^4E(D)$ тетраэдрически координированных ионов Fe^{3+} с конфигурацией d^5 [310].

Для катализаторов Pd/Al_2O_3 в области длин волн, соответствующих люминесценции поверхностных гидроксильных групп, находится полоса поглощения, соответствующая d–d переходам ионов Pd^{2+}. Наблюдаемое тушение люминесценции полосы поверхностных гидроксильных групп и объемных центров Fe^{3+} для алюмопалладиевого катализатора может быть связано как с уменьшением количества люминесцирующих поверхностных гидроксильных групп за счет стабилизации на их месте оксокомплексов Pd (статическое тушение), так и с безызлучательным переносом энергии возбужденной гидроксильной группы на центр тушения Pd^{2+} с последующей безызлучательной рекомбинацией (динамическое тушение).

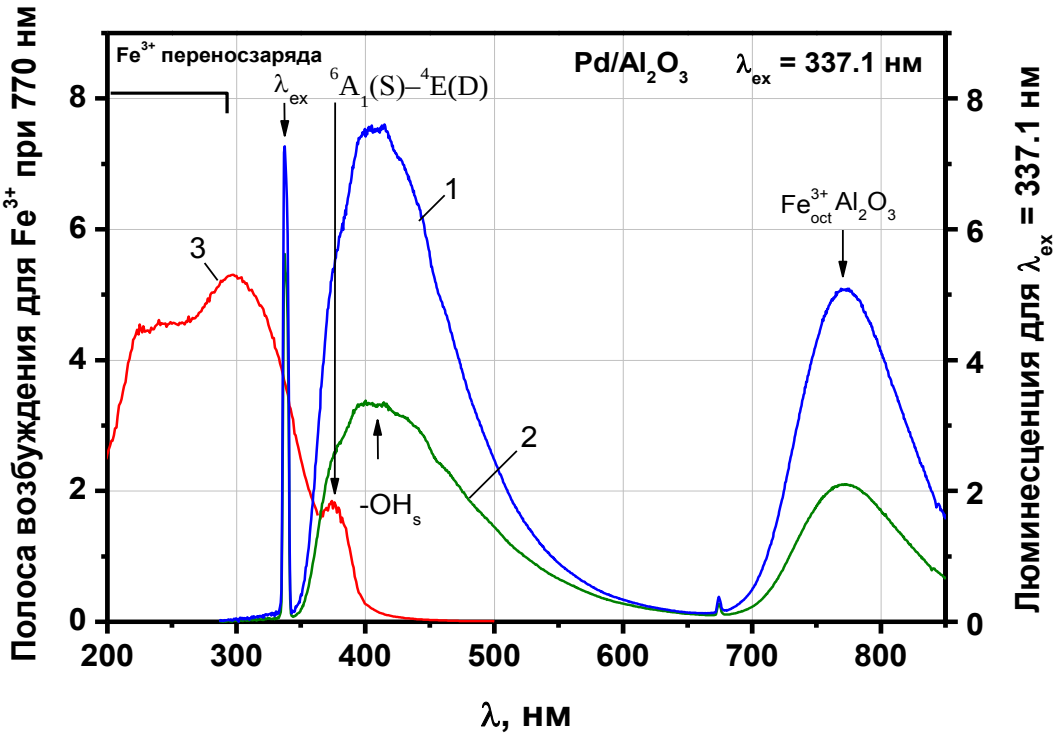


Рисунок 3.1. Спектры люминесценции ионов Fe^{3+}_{oct} Al_2O_3 и гидроксильных групп при возбуждении λ = 337.1 нм для носителя Al_2O_3 (1) и катализатора 0.06%Pd/γ-Al_2O_3 (2). Спектр возбуждения люминесценции Fe^{3+}_{oct} Al_2O_3 при λ_{em} = 770 нм (3).

Оценку эффективности влияния нанесенного Pd на тушение полосы люминесценции (λ = 770 нм) объемных примесных ионов Fe^{3+} проводили с использованием уравнения Штерна-Фольмера:

$$F_0/F = 1 + K\cdot[Q] \qquad (3.1)$$

где F_0 – интенсивность флюоресценции (без учета тушения), F – интенсивность флюоресценции (с учетом тушения), K – коэффициент тушения, [Q] – концентрация тушителя.

Для точного определения констант тушения Штерна-Фольмера необходимо выделить эффект внутреннего фильтра, который связан с количественными изменениями в поглощении возбуждающего излучения после формирования поверхностных центров [311]. Поскольку при этом также наблюдается снижение интенсивности люминесценции, данный эффект не является эффектом тушения. С

учетом закона Бира-Ламберта для случая фронтального освещения образца выражение для коррекции интенсивности люминесценции принимает вид [311]:

$$F_{corr} = F_{obs} \cdot (A_{ex} + A_{em}) \quad (3.2)$$

где F_{corr} и F_{obs} – скорректированная и наблюдаемая интенсивности люминесценции, A_{ex} и A_{em} – относительные значения, которые могут быть определены на основании ЭСДО спектров, используя уравнение Кубелки-Мунка:

$$F(R_\infty) \equiv (1-R_\infty)^2 / 2 \cdot R_\infty = A/s \quad (3.3)$$

где R_∞ - относительный коэффициент отражения слоя образца, A – коэффициент, пропорциональный коэффициенту экстинкции образца, определяемому по закону Бира-Ламберта, s – коэффициент рассеивания.

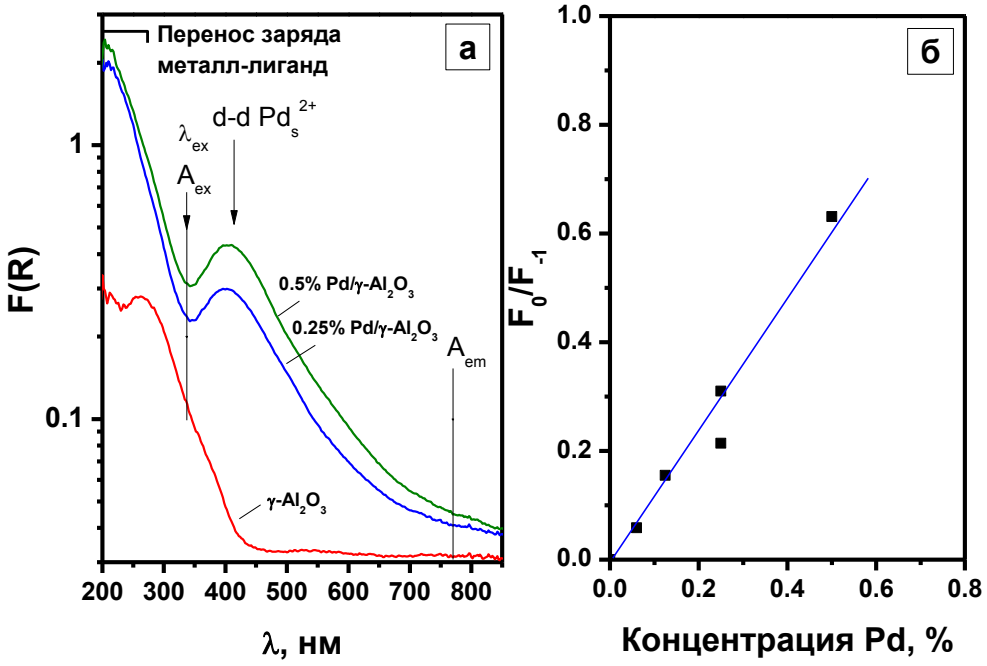


Рисунок 3.2. ЭСДО спектры чистого носителя γ-Al_2O_3 и Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов (*а*). Зависимость тушения полосы люминесценции объемных примесных ионов Fe^{3+} (λ = 770 нм) от концентрации нанесенного Pd согласно уравнению Штерна-Фольмера (*б*).

ЭСДО спектры для носителя и Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов представлены на рисунке 3.2*а*. Спектры для палладий-содержащих катализаторов представлены полосой с максимумом при 415 нм, характерной для PdO и соответствующей

полосе d-d перехода изолированных ионов Pd^{2+}, связанных с поверхностными атомами кислорода оксида алюминия, а также полосой при 208 нм, соответствующей переносу заряда металл-лиганд. Для чистого носителя γ-Al_2O_3 с характерной концентрацией примесных ионов $\leq$ 100 м.д. поглощение в области 200-400 нм связано с d-d переходом и переносом заряда лиганд-металл для примесных ионов Fe^{3+} и Cr^{3+}. Для определения зависимости тушения люминесценции от концентрации нанесенного металла использовались образцы с концентрацией палладия до 0.5 масс.%, для которых по данным ЭСДО характерны изолированные поверхностные оксокомплексы Pd^{2+}, а массивная оксидная фаза PdO не наблюдается. На рисунке 3.2*б* показана зависимость F_0/F_{-1} от концентрации нанесенного палладия. Данная зависимость учитывает коррекцию интенсивности люминесценции объемных примесных ионов Fe^{3+} согласно уравнению (3.3) и указывает на наличие тушения с эффективной константой скорости тушения Штерна-Фольмера K $\approx$ 1.3 1/масс.%.

Таким образом, полученные методом ЛИЛ данные при возбуждении образцов Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в полосе поглощения поверхностных гидроксильных групп (λ_{ex} = 337.1 нм) свидетельствуют о существенном влиянии наносимого палладия на перенос заряда с них на примесные ионы Fe^{3+} (λ = 700 нм). Данный эффект надежно детектируется начиная с концентрации нанесенного палладия 0.02 мас.%.

3.2.2. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом спиновых зондов и ТПВ

Нанесение благородных металлов на оксидный носитель, как и любая другая модификация поверхности носителя, может сопровождаться изменением концентрации и свойств уже имеющихся на его поверхности центров, а также возникновением новых центров. Метод спиновых зондов позволяет зафиксировать такие изменения даже в тех случаях, когда концентрация центров очень мала. В настоящем исследовании были использованы методики, позволяющие проводить количественный и качественный анализ электроноакцепторных [306, 312-314] и электрон-донорных [306, 315] центров на

поверхности оксидных катализаторов. Было установлено, что нанесение палладия практически не влияет на акцепторные центры оксида алюминия, но при этом оказывает существенное влияние на донорные центры, тесно связанные с основными свойствами носителя.

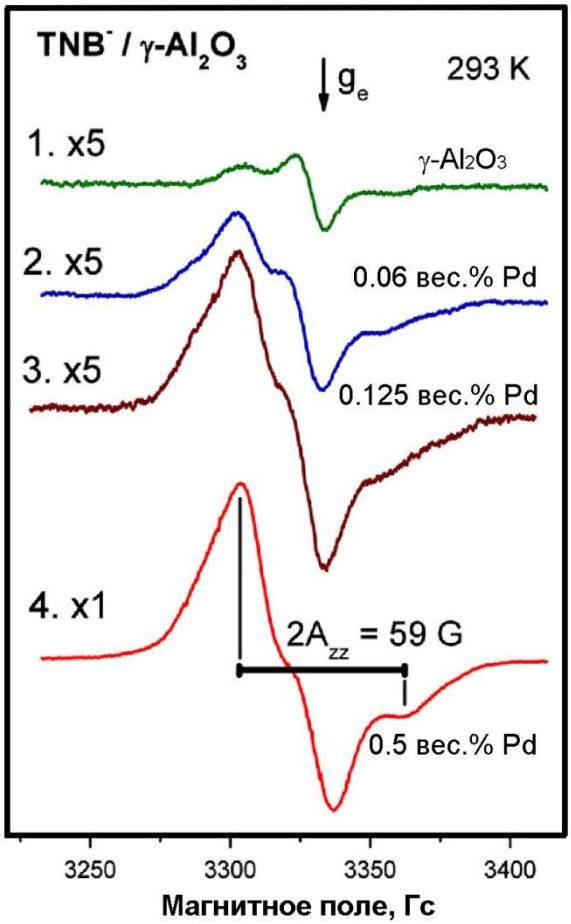


Рисунок 3.3. Спектры ЭПР, возникающие после адсорбции ТНБ на образцах с различным содержанием нанесенного палладия: γ-Al_2O_3 (1), 0.06% Pd/γ-Al_2O_3 (2), 0.125% Pd/γ-Al_2O_3 (3), 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 (4).

На рисунке 3.3 представлены спектры ЭПР, возникающие после адсорбции 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) на чистом носителе и образцах палладий-содержащих катализаторов. Спектры были получены при 293 К. 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.%). Приведенные спектры ЭПР соответствуют максимально достижимой концентрации радикалов для исследуемых образцов, которая пропорциональна концентрации диагностируемых донорных центров.

На рисунке 3.4 представлена зависимость концентрации образующихся анион-радикалов от количества нанесенного палладия. Видно, что кривая выходит на плато (предельное значение около 4×10^{18} спин/г) при концентрации нанесенного палладия менее 1 мас.%. Таким образом, можно оценить, какое количество атомов (ионов) палладия необходимо нанести на поверхность оксида алюминия для образования одного радикала TNB^- (т.е. для создания одного донорного центра, диагностируемого с помощью разработанной методики). Так, для образца 0.5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (количество нанесенного металла составляет 3×10^{19} $г^{-1}$) концентрация радикалов составляет 2.2×10^{18} $г^{-1}$, т.е. для этого образца количество нанесенного металла в ~ 15 раз превышает количество центров.

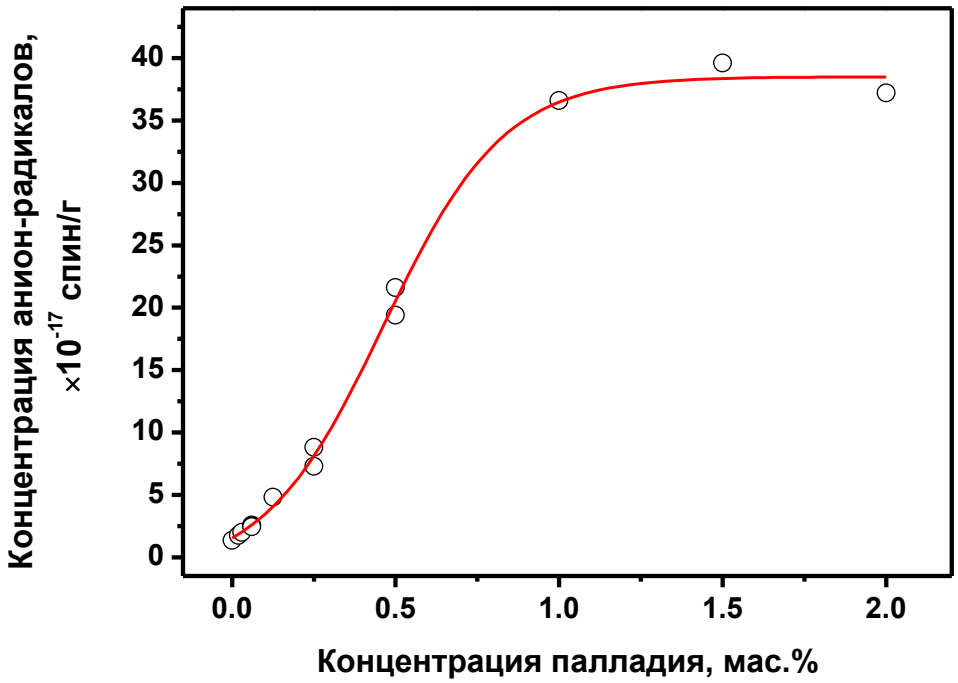


Рисунок 3.4. Зависимость концентрации анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ, от концентрации палладия в образце.

Как уже было описано в разделе 2.1.1, все исследуемые образцы проходили длительную стадию прокаливания на воздухе. В связи с этим, можно предположить, что основная часть нанесенного палладия находится в окисленном

состоянии в виде ионов Pd^{2+}. Данные метода ТПВ, представленные на рисунке 3.5, свидетельствуют о том, что для образцов с содержанием нанесенного Pd до 1 мас.% фаза PdO, детектируемая по характерному для нее низкотемпературному пику поглощения водорода (около 20 °С) и пику выделения водорода при 90 °С [234, 316, 317], практически отсутствует. При увеличении концентрации нанесенного палладия фаза PdO хорошо детектируется в спектрах ТПВ.

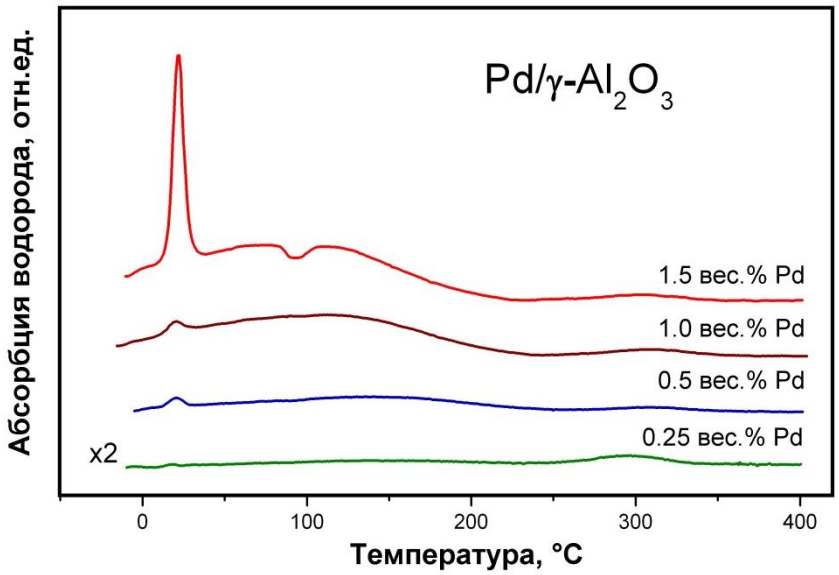


Рисунок 3.5. Данные ТПВ для $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием нанесенного палладия. Перед проведением измерений образцы были прокалены в токе кислорода при 400 °С.

Описанные в этом разделе данные свидетельствуют о том, что нанесение палладия существенно модифицирует донорные центры носителя. Рост концентрации регистрируемых спиновых зондов (радикалов TNB^-) прекращается при концентрациях нанесенного металла около 1 мас.%, что для использованного носителя соответствует заполнению поверхности 2-3 % монослоя. Следует отметить, что образование фазы PdO, надежно детектируемой методом ТПВ, наблюдается начиная с этой же концентрации палладия.

3.2.3. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в тестовой реакции гидрогенолиза этана

Для оценки поверхностной концентрации атомов металлического палладия в Pd/γ-Al_2O_3 катализаторах была использована тестовая реакция гидрогенолиза этана. В работах Sinfelt [222, 224, 225] было показано, что начальная скорость этой реакции пропорциональна доступной молекулам газовой фазы поверхности нанесенного металла. Таким образом, измеренная начальная скорость может быть использована для определения поверхностной концентрации нанесенного палладия, используя соответствующие калибровки.

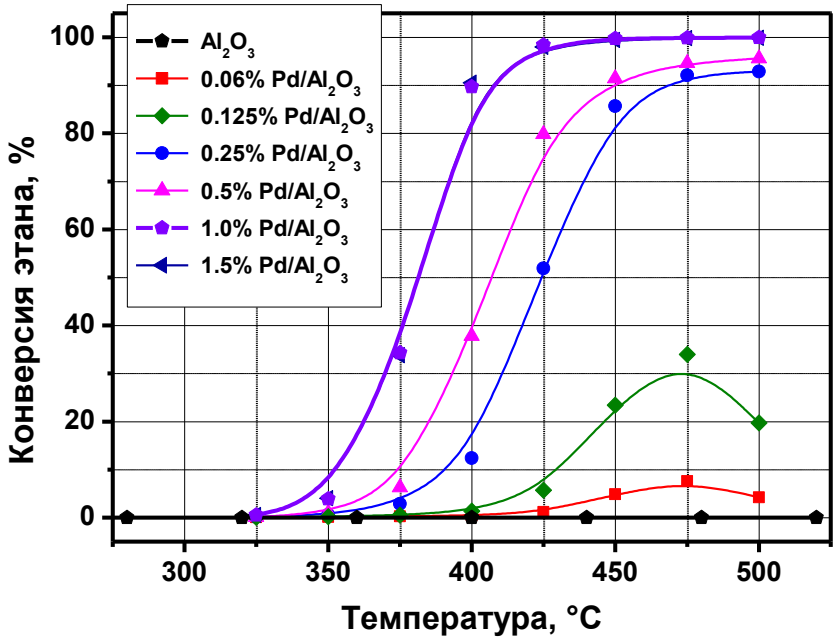


Рисунок 3.6. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для чистого носителя γ-Al_2O_3 и катализаторов Pd/γ-Al_2O_3 с варьируемым содержанием палладия.

На рисунке 3.6 представлены температурные зависимости конверсии этана для серии исследуемых Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с концентрацией нанесенного палладия от 0 (чистый носитель) до 1.5 мас.%. Из приведенных данных хорошо видна высокая чувствительность этой методики к наличию палладия: каталитическая активность наблюдается уже для образца, содержащего

0.06 мас.% палладия. Отметим, что экспериментальные кривые для образцов с содержанием палладия 1.0 и 1.5 % практически совпадают.

Разработанная методика оказалась достаточно эффективной и для изучения процесса спекания частиц палладия, происходящего при высокотемпературной прокалке катализатора. Стабильность катализаторов в условиях термического старения является одним из ключевых аспектов при разработке и внедрении новых каталитических композиций. В настоящее время производители каталитических блоков используют ряд протоколов высокотемпературных испытаний, в ходе которых катализатор подвергается перегревам до 900, 950, 1000, 1050, 1100 или 1200 °C в условиях реальной реакционной среды (моделирующей автомобильный выхлоп), или в модельной смеси, обогащенной водяным паром [10, 30, 136, 137, 142-147, 150, 318, 319]. В основе таких исследований лежит простой принцип: чем выше устойчивость в условиях термического старения, тем дольше прослужит катализатор. Таким образом, при разработке и приготовлении катализаторов необходимо представление о возможных причинах и механизмах дезактивации катализаторов при повышенных температурах [10]. При этом, чаще всего рассматриваются такие процессы как спекание частиц активного компонента, изменение во взаимодействии между отдельными компонентами и инкапсулирование частиц металла [288, 318, 320]. В первом и последнем случаях происходит уменьшение поверхностной концентрации металла (количество атомов металла, доступных для реагентов), что, в свою очередь, приводит к снижению каталитической активности [320]. На рисунке 3.7 приведены температурные зависимости конверсии этана для катализатора 0.5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в исходном состоянии (прокалка 630 °C) и подвергнутом дополнительной прокалке при повышенных температурах (830 и 1000 °C). Из приведенных данных хорошо видно, что высокотемпературная обработка приводит к существенному уменьшению каталитической активности в тестовой реакции для обоих прокаленных образцов.

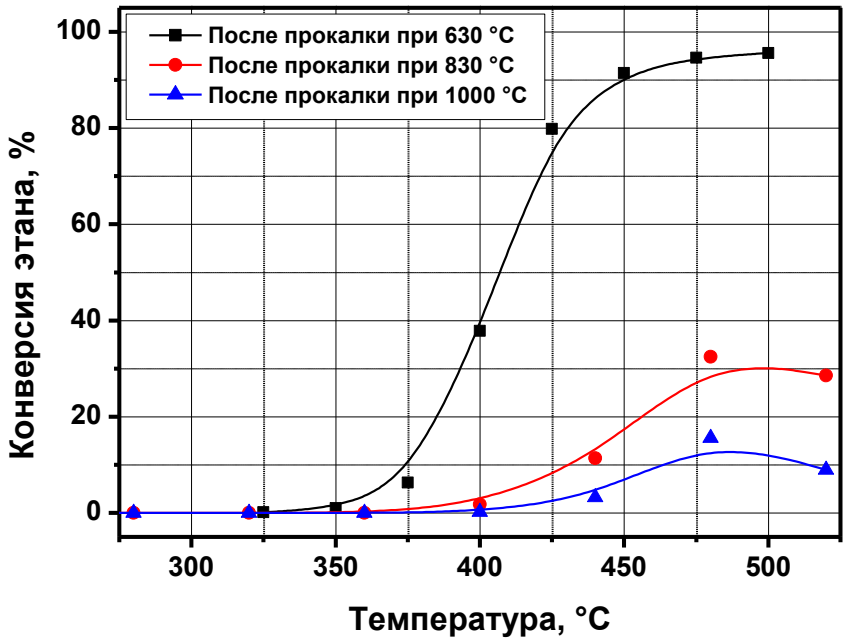


Рисунок 3.7. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для катализатора 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 после термической обработки при различных температурах.

Таблица 3.1. Влияние температуры прокаливания катализатора 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 на поверхностную концентрацию палладия.

№	Образец	C_{Pd}*, м.д.	ω_{Pd}**, %
1	0.5% Pd/γ-Al_2O_3 (исходный, 630 °C)	5000	-
2	0.5% Pd/γ-Al_2O_3 (состаренный при 830 °C)	1196	24
3	0.5% Pd/γ-Al_2O_3 (состаренный при 1000 °C)	712	14

C_{Pd}* - концентрация поверхностных атомов палладия; ω_{Pd}** - доля поверхностных атомов палладия по отношению к их исходному содержанию.

Сопоставление данных, приведенных на рисунке 3.7, с результатами калибровочных экспериментов (рисунок 3.6) используя методику расчета, предложенную Синфелтом [26], позволило оценить процесс спекания для данного катализатора на количественном уровне. Полученные результаты приведены в таблице 3.1 и убедительно свидетельствуют о том, что прокалка на воздухе даже при умеренной температуре (830 °C) резко снижает концентрацию доступных

атомов палладия на поверхности Pd/γ-Al_2O_3 катализатора более чем в 4 раза. Следует также отметить, что для образцов с большим содержанием палладия (1% Pd/γ-Al_2O_3, 1.5% Pd/γ-Al_2O_3 и 2% Pd/γ-Al_2O_3) степень агрегации металла уже на стадии прокаливания в ходе синтеза превосходит 60%.

3.2.4. Каталитическая активность Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в условиях ФТС

Поскольку важнейшей целевой реакцией при исследовании трехмаршрутных катализаторов является окисление CO, в данной работе была изучена активность синтезированной серии Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в этой реакции в условиях ФТС. В то же время известно, остаточные хлориды являются ядом для исследуемой каталитической реакции и существенно снижают активность катализаторов. Поэтому перед каталитическими тестами образцы катализаторов подвергались гидротермальной обработке для удаления остаточного хлора.

На рисунке 3.8*а* представлены температурные зависимости конверсии монооксида углерода для чистого носителя и серии Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с содержанием палладия, варьируемым от 0.02 до 2.0 мас.%. Следует отметить, что представленные на рисунке экспериментальные кривые соответствуют третьим циклам испытаний, характеризующим стационарный режим работы катализатора в температурном интервале 50-320 °C. Для удобства сопоставления образцов на рисунке 3.8*б* построена зависимость температуры 50% превращения CO от содержания палладия в образце. Видно, что наиболее существенным результатом из приведенных на этих рисунках данных является достижение максимальной активности в исследованном ряду катализаторов при концентрации нанесенного палладия 0.5 мас.%. Дальнейшее увеличение содержания палладия снижает активность до уровня образца 0.125% Pd/γ-Al_2O_3. Наблюдаемое снижение активности, как уже было показано, связано со спеканием «избыточного» палладия в ходе гидротермальной обработки образцов. При содержании палладия до 0.5 мас.% включительно, что соответствует концентрации поверхностных

электрон-донорных центров носителя, агломерация активного компонента не происходит.

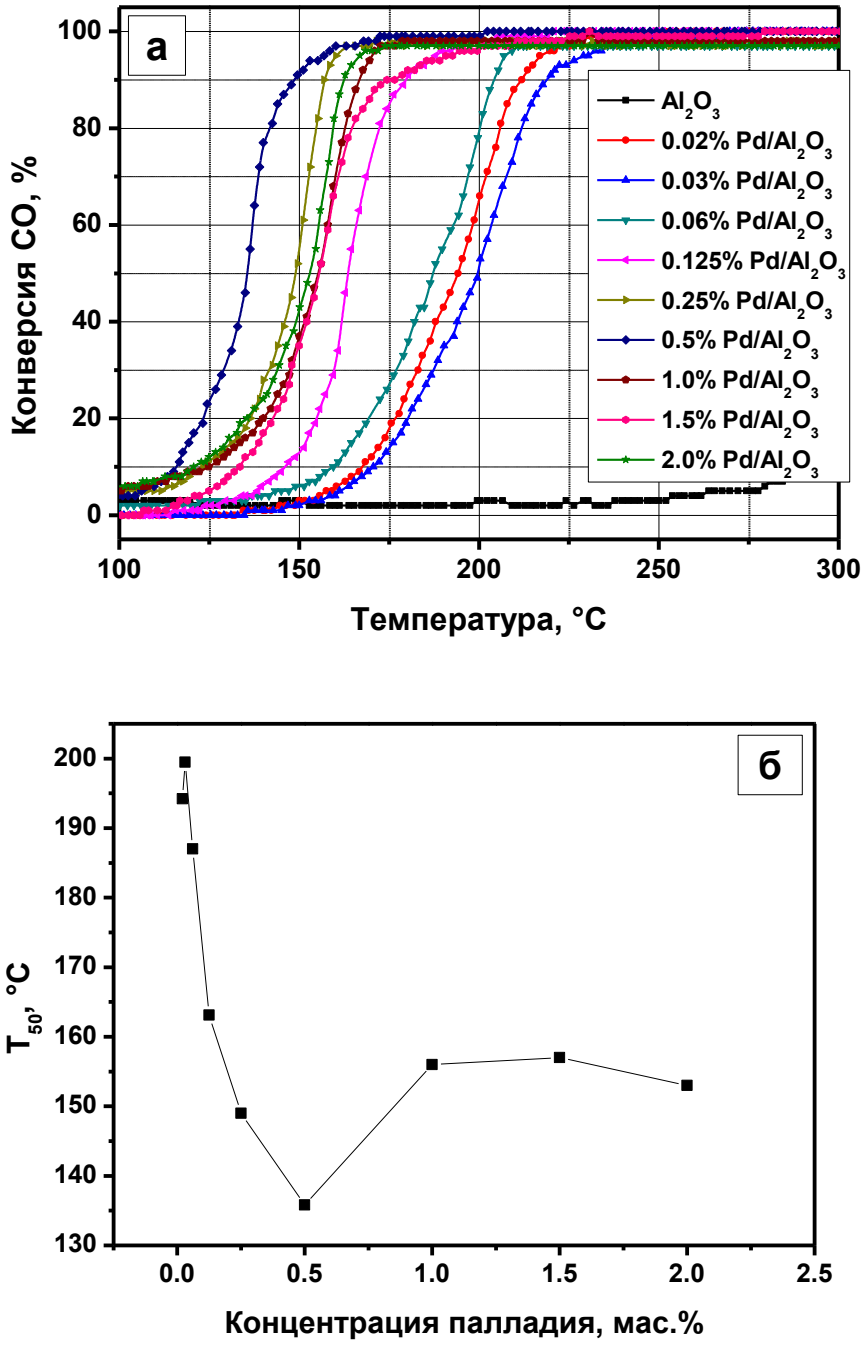


Рисунок 3.8. (*а*) Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для чистого носителя γ-Al_2O_3 и катализаторов Pd/γ-Al_2O_3 с варьируемым содержанием палладия; (*б*) Зависимость температуры 50% превращения CO (T_{50}) от концентрации палладия в образце.

3.2.5. Заключение

Основная цель исследования, результаты которого представлены в данной главе, заключалась в установлении роли собственных центров носителя (γ-Al_2O_3) в стабилизации нанесенного палладия. Данные такого рода до настоящего времени в литературе отсутствовали. 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. Высказанная гипотеза хорошо согласуется с результатами, опубликованными в работах [321, 322]. В этих работах, с одной стороны, отмечается важная роль основных свойств носителя в формировании активных форм нанесенного палладия [321], а с другой – прямо указывается на важность электрон-обогащенных центров [322] в стабилизации атомарно-диспергированных форм нанесенного палладия.

Поскольку концентрация собственных донорных центров носителя γ-Al_2O_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 CO проявлял образец Pd/γ-Al_2O_3 с концентрацией палладия 0.5 мас.%, а дальнейшее увеличение содержания палладия даже ухудшало активность, способствуя спеканию частиц на стадии гидротермальной обработки. В то же время, начиная с концентрации палладия 1 мас.% наблюдалось появление фазы PdO, которая непосредственно детектировалась методом ТПВ 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 прокалке катализаторов.

Помимо этого, были подобраны оригинальные высокочувствительные спектроскопические (лазерно-индуцированная люминесценция и ЭПР

спектроскопия) и каталитические (гидрогенолиз этана) методики, позволяющие детально исследовать $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторы с низкой концентрацией нанесенного металла (начиная с 0.02 мас.% палладия).

Результаты, представленные в разделе 3.2, опубликованы в совместной статье [323].

3.3. Влияние поверхностных гидроксильных групп носителя на дисперсность палладия и активность $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора

Эффект промотирующего влияния хемосорбированной воды (поверхностных гидроксильных групп) на реакцию каталитического окисления CO для оксидных катализаторов был обнаружен достаточно давно [324]. К настоящему времени надежно установлено такое влияние на процессы окисления для многих катализаторов на основе нанесенных благородных металлов [325-330]. В последнее время это направление работ интенсивно развивается применительно к катализаторам на основе нанесенного палладия [325, 328-330].

В условиях реального катализа реакция окисления CO может протекать при достаточно умеренных температурах (до 200 °C). В этих условиях поверхность катализатора практически полностью покрыта хемосорбированной водой, которая может сказываться как на протекании самой каталитической реакции, так и на условиях стабилизации палладия на поверхности оксида алюминия. В большинстве опубликованных к настоящему времени работ, посвященных исследованию процессов окисления на Pd/Al_2O_3 катализаторах, приведены результаты для систем, содержащих достаточно высокую концентрацию нанесенного палладия (до 5 мас.%), когда на поверхности носителя заведомо происходит формирование частиц PdO. Именно для такой фазы в работах [325, 328-330] обсуждается механизм влияния адсорбированной воды на протекание окислительных реакций. Для катализаторов с низким содержанием нанесенного Pd, когда основная часть нанесенного металла находится в виде изолированных ионов Pd^{2+} либо небольших кластеров, подобные данные в литературе практически не встречаются. В то же время именно такие системы представляют наибольший интерес как для понимания роли атомарно диспергированных форм

нанесенного металла в процессах каталитического окисления, так и для создания высокоактивных катализаторов с низким содержанием благородных металлов.

В предыдущем разделе были представлены результаты исследования каталитических свойств и спектроскопических проявлений атомарно диспергированных форм нанесенного палладия для модельных $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов с низким содержанием палладия (начиная с 0.02 мас.%), а также была показана важная роль донорных центров носителя, диагностируемых методом спиновых зондов, в стабилизации изолированных ионов Pd^{2+} (либо их небольших ионных кластеров) в реакции окисления CO. В настоящем разделе основное внимание будет уделено установлению возможного влияния хемосорбированной воды на состояние активных центров в $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторах с низкой концентрацией нанесенного палладия (до 0.5 мас.%) и на процесс каталитического окисления CO на этих системах. Также будут представлены независимые структурные и спектроскопические данных о том, что для таких систем возможна стабилизация практически всего нанесенного палладия в виде изолированных ионов Pd^{2+} на донорных центрах Al_2O_3.

3.3.1. Исследование низкотемпературной каталитической активности $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов

Как уже отмечалось, катализаторы на основе благородных металлов проявляют активность в реакции окисления CO в низкотемпературной области. При таких условиях поверхность катализатора практически полностью покрыта хемосорбированной водой. Как было показано выше, в этом случае эффективными методами исследования являются ЭПР спектроскопия спиновых зондов и метод ТПВ.

На рисунке 3.8 уже были продемонстрированы типичные температурные зависимости конверсии CO для ряда катализаторов с различным содержанием нанесенного палладия. Из приведенных данных хорошо видна монотонная зависимость уменьшения температуры 50% конверсии CO (T_{50}) от концентрации нанесенного палладия в интервале концентраций 0.02-0.5 мас.%. Методом

спиновых зондов для 0.5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора была зафиксирована максимальная концентрация детектируемых радикалов. В то же время, методами ТПВ и ЭСДО при концентрациях палладия более 1 мас.% надежно детектируется появление фазы PdO. В пересчете на атомы концентрация палладия 0.5 мас.% соответствуют 1-3 атомам палладия на 1 донорный центр носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Таким образом, для катализаторов $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ именно атомарно-диспергированный палладий, стабилизированный на донорных центрах, отвечает за высокую активность в каталитической реакции окисления CO.

Рассмотрим поведение $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора (на примере образца с содержанием 1 мас.%) в реакционных условиях более детально. В таблице 3.2 представлены значения T_{50} для трех каталитических циклов с температурным интервалом 50-320 °C. Видно, что T_{50} каждого последующего цикла смещается в сторону больших температур. Если различия между значениями T_{50} первого и второго циклов можно объяснить воздействием реакционной среды на исходные, неактивированные каталитические центры образца, то дальнейшее смещение в третьем цикле указывает на имеющую место дезактивацию катализатора. Также, в таблице 3.2 приведены результаты аналогичного теста для образца, подвергнутого процедуре термического старения при 800 °C. Как правило, данная процедура приводит к существенному ухудшению каталитических характеристик процесса. В данном случае наблюдалась несколько иная картина. Характер смещения кривых зажигания в сторону больших температур аналогичен наблюдаемому для свежего образца, но при этом параметр T_{50} в каждом цикле имеет меньшие значения в случае термосостаренного образца. Можно предположить, что в ходе гидротермального старения активные центры катализатора покрываются адсорбированной водой, которая играет стабилизирующую роль для каталитических центров. Для получения дополнительной информации о влиянии внешних условий на активность катализатора аналогичный образец, прошедший гидротермальное старение, был выдержан 4 часа в атмосфере водорода при 400 °C. Как видно из приведенных в таблице 3.2 данных, такая восстановительная обработка приводит к значительному падению активности катализатора. Таким

образом, удаление адсорбированной воды в восстановительной атмосфере полностью нейтрализует позитивный эффект гидротермального старения.

Таблица 3.2. Температура 50% превращения CO (T_{50}) в трех каталитических циклах для образца 1% Pd/γ-Al_2O_3.

Образец	Номер цикла		
	1	2	3
Исходный	118	138	160
После термостарения при 800 °C	102	131	149
После термостарения при 800 °C и последующего восстановления в водороде при 400 °C в течение 4 часов	130	165	173

Для выявления причины потери активности катализатора и установления природы стабилизирующего воздействия адсорбированной воды исходный образец, а также образцы после первого и третьего каталитических циклов были испытаны в тестовой реакции гидрогенолиза этана. Как видно из рисунка 3.9, удельная поверхность палладия (являющаяся функцией от начальной скорости этой реакции [222, 224, 323]) существенно уменьшается от цикла к циклу, что в данном случае может быть объяснено как поверхностной миграцией частиц палладия и их спеканием в более крупные агломераты, так и образованием карбонатно-карбоксилатных групп, закрывающих часть активных центров.

С целью оценки критической температуры, при которой происходит дегидратация образцов (удаление хемосорбированной воды), был проведен эксперимент с плавным увеличением максимальной температуры каталитического цикла. Результаты такого эксперимента приведены на рисунке 3.10. Температуру окончания цикла при последовательном их проведении повышали от 120 до 320 °C с интервалом 50 °C. 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 °С система относительно стабильна, и дезактивация не наблюдается. Дальнейшее увеличение температуры до 320 °С приводит ко второму этапу, связанному с дегидратацией поверхности катализатора. На экспериментальных кривых этому явлению соответствует характерное смещение в сторону более высоких температур.

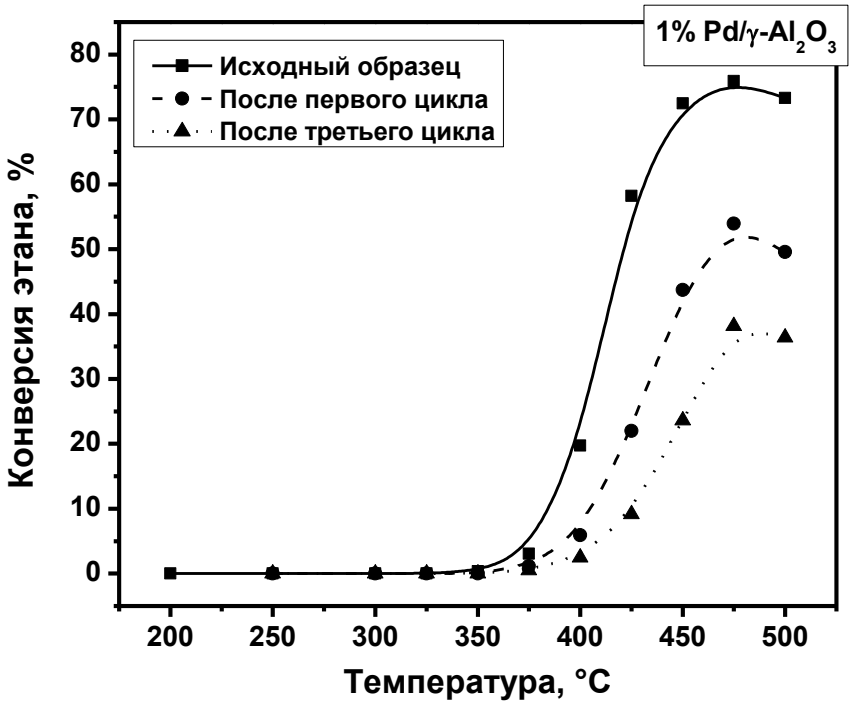


Рисунок 3.9. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для катализатора 1.0% Pd/γ-Al_2O_3 до каталитических испытаний, а также после первого и третьего каталитических циклов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что чем ниже температура завершения цикла (после достижения 100% конверсии), тем меньше потеря активности катализатора при переходе к последующему циклу. Этот феномен может быть связан с существенным изменением количества адсорбированной воды на поверхности катализатора при варьировании температуры завершения каталитического цикла. Таким образом, можно предположить, что наличие гидроксильного покрова на поверхности Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов является

важным фактором, способствующим их стабильной работе в реакции окисления CO.

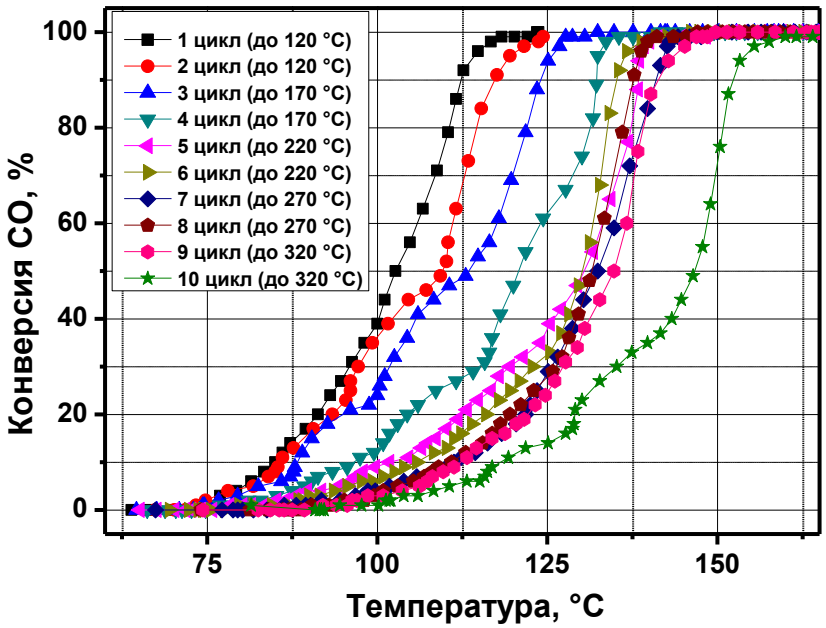


Рисунок 3.10. Температурные зависимости конверсии CO для катализатора 1.0% Pd/γ-Al_2O_3 в условиях НТС с плавным повышением конечной температуры каталитического цикла.

Далее будут представлены результаты ЭПР спектроскопии спиновых зондов и метода ТПВ, подтверждающие сделанные предположения. Дальнейшие исследования были сосредоточены на установлении корреляции между наблюдаемой каталитической активностью монометаллических палладиевых образцов в окислении CO и атомарно (кластерно) диспергированным состоянием палладия, детектируемым с помощью данных методов.

3.3.2. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом спиновых зондов

В предыдущем разделе было показано, что метод спиновых зондов является эффективным инструментом для исследования активных центров на Pd/γ-Al_2O_3 катализаторах с низким содержанием нанесенных благородных металлов. Однако следует отметить, что спектры ЭПР спиновых зондов (анион-радикалов, возникающих при адсорбции ТНБ на поверхностных донорных центрах

катализатора), заметно отличаются для образцов, дегидратированных при температурах 200 и 500 °С. Соответствующие спектры представлены на рисунке 3.11. Анализ данных спектров ЭПР свидетельствует о том, что при температуре дегидратации 500 °С магниторезонансные параметры спектров для чистого носителя γ-Al_2O_3 и катализатора Pd/γ-Al_2O_3 (рисунок 3.11*б*) идентичны ($g_{xx} = g_{yy} = 2.006$, $g_{zz} = 2.003$, $A_{zz} = 31$ Гс) и соответствуют литературным данным [331]. Близкие параметры, но значительно меньшую интенсивность имеет и спектр ЭПР для образца γ-Al_2O_3, дегидратированного при 200 °С (рисунок 3.11*а*). Это свидетельствует о том, что хемосорбированная вода блокирует донорные центры оксида алюминия, но не изменяет существенно условия стабилизации на них анион-радикалов ТНБ. Не изменяет эти условия и нанесенный палладий, но только в том случае, когда гидроксильный покров в значительной степени удален с поверхности (рисунок 3.11*б*).

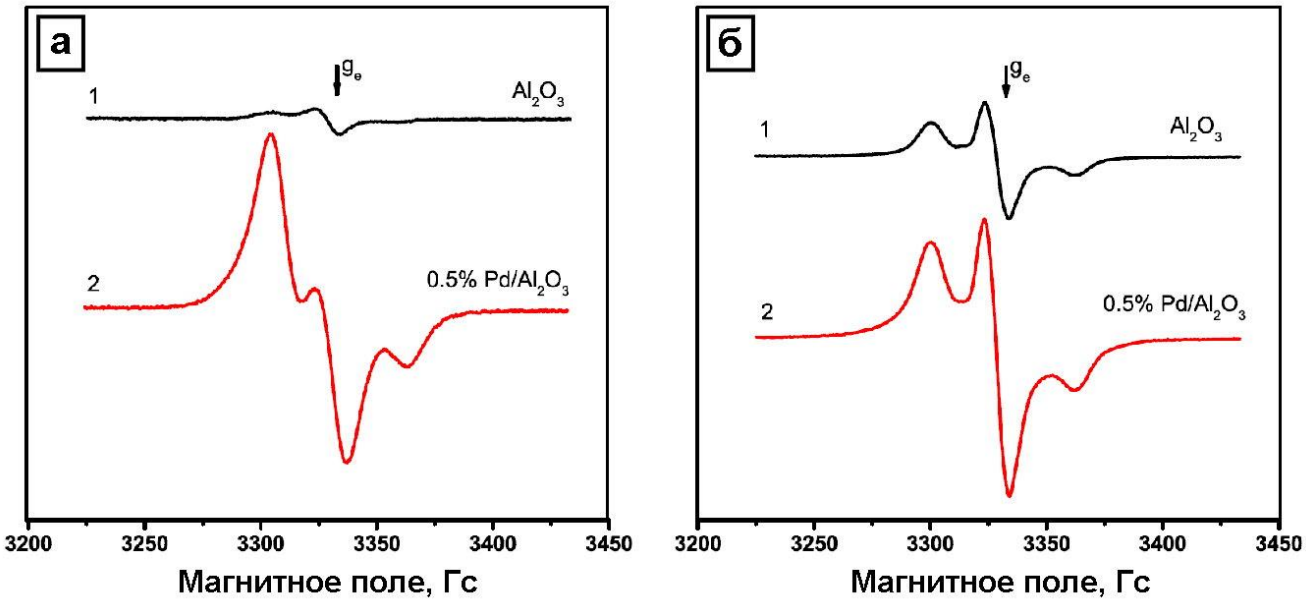


Рисунок 3.11. Спектры ЭПР, возникающие после адсорбции ТНБ на чистом носителе γ-Al_2O_3 (1) и катализаторе 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 (2) после дегидратации при температуре 200 °С (*а*) и 500 °С (*б*).

Существенным образом условия стабилизации анион-радикалов ТНБ на γ-Al_2O_3 изменяются в присутствии нанесенного палладия и значительных количеств хемосорбированной воды (рисунки 3.11*а* и 3.12). Именно такая

ситуация наблюдается для образцов $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$, предварительно дегидратированных при низкой температуре (200 °C). Анализ этих изменений в спектрах позволяет выделить два наиболее существенных фактора:

1. Увеличение среднего значения g-фактора ($g_{ср}$) от величины 2.005 для «обычных» анион-радикалов до величины 2.006 для «аномальных» анион-радикалов, детектируемых только для $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ системы, активированной при низких температурах;
2. Уменьшение величины константы A_{zz} от значения 31 Гс для «обычных» анион-радикалов до 26.5 Гс для «аномальных» анион-радикалов.

Подобные тенденции в изменении магниторезонансных параметров известны в литературе и, как правило, наблюдаются при протонировании нитроксильных радикалов в растворах [322]. В данном случае, механизм наблюдаемого явления остается неясным. Следует отметить, что адсорбция ТНБ в аналогичных условиях на оксидах TiO_2 и SiO_2, не содержащих собственных донорных центров, не сопровождается образованием анион-радикалов. Они не возникают и при проведении аналогичных экспериментов на катализаторах Pd/TiO_2 и Pd/SiO_2. Таким образом, в случае палладий-содержащих катализаторов наличие собственных донорных центров на поверхности носителя является определяющим фактором в образовании анион-радикалов ТНБ. Можно полагать, что нанесение палладия модифицирует уже существующие на поверхности оксида алюминия донорные центры таким образом, что они становятся менее чувствительны к хемосорбированной воде и позволяют стабилизировать анион-радикалы ТНБ даже на поверхности, практически полностью покрытой гидроксильными группами.

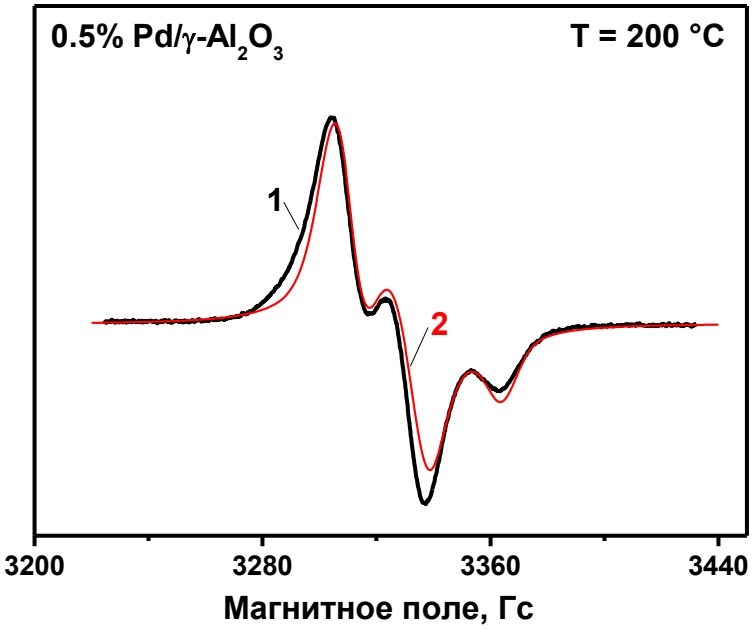


Рисунок 3.12. Спектр ЭПР, возникающий после адсорбции ТНБ на катализаторе 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 после его дегидратации при температуре 200 °С (1), и модельный спектр (2), характеризуемый следующими параметрами магнитного резонанса: $g_{xx} = g_{yy} = 2.008$; $g_{zz} = 2.002$; $A_{xx} = A_{yy} = 5.5$ Гс; $A_{zz} = 26.5$ Гс; $g_{ср} = 2.006$.

Приведенные на рисунках 3.11 и 3.12 экспериментальные результаты относились к образцам, содержащим 0.5 мас.% палладия. Аналогичный эффект влияния палладия на спектры ЭПР наблюдается и для других концентраций нанесенного металла (рисунок 3.13). Для изучения влияния концентрации нанесенного палладия на свойства донорных центров поверхности γ-Al_2O_3 была проведена серия измерений для образцов, дегидратированных при температурах 170 и 300 °С, что позволило оценить концентрацию анион-радикалов ТНБ для таких образцов. Из приведенных на рисунке 3.13 данных видно, что для выбранной температуры активации нанесение палладия значительно увеличивает концентрацию регистрируемых радикалов, связанных с донорными центрами катализатора. Отсюда можно заключить, что палладий стабилизируется именно на донорных центрах γ-Al_2O_3 и модифицирует их. В противном случае, никакие изменения ни в концентрации радикалов, ни в форме спектров ЭПР не

наблюдались бы, как, например, в случае с акцепторными центрами [305]. Основной прирост количества анион-радикалов ТНБ наблюдается в интервале концентраций нанесенного Pd до 0.25-1 мас.%. Последующее увеличение количества нанесенного металла не приводит к заметному изменению концентрации спиновых зондов. Концентрация донорных центров для образцов, содержащих более 0.5 мас.% палладия и дегидратированных при 300 °С, близка к концентрации донорных центров для носителя γ-Al_2O_3 и соответствует заполнению поверхности ионами нанесенного металла не более 1% монослоя.

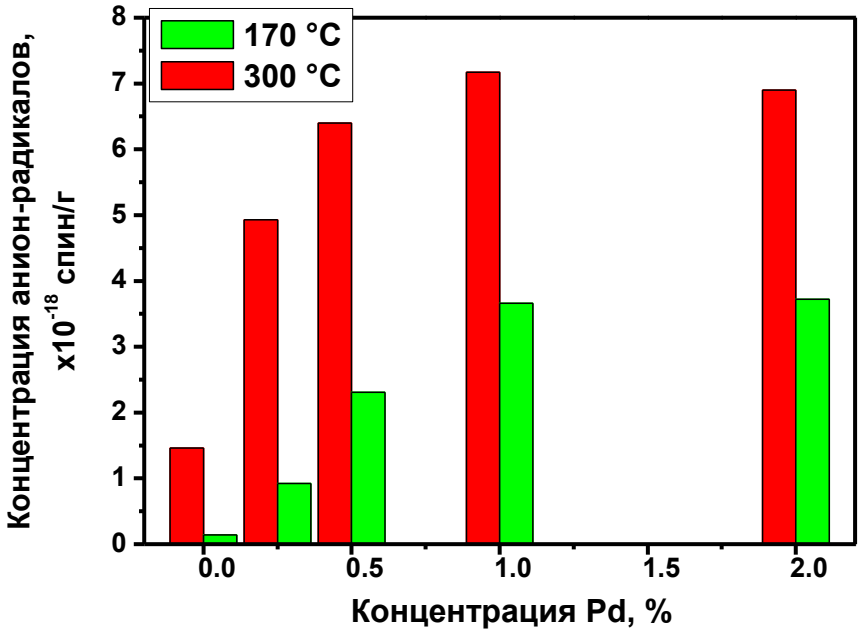


Рисунок 3.13. Зависимость концентрации анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ на Pd/γ-Al_2O_3 катализаторах, дегидратированных при 170 и 300 °С, от концентрации палладия в катализаторах.

Можно предположить, что прочность связи ионов палладия с донорным центром больше, чем в случае частицы PdO. Поэтому ионы Pd^{2+} в первую очередь стабилизируются на донорных центрах γ-Al_2O_3. После заполнения таких центров при концентрациях нанесенного палладия более 0.5 мас.% происходит образование наночастиц PdO, статистически распределенных по всей поверхности катализатора. Следует отметить, что обнаруженная в настоящей работе важная роль собственных донорных центров носителя в стабилизации изолированных

ионов Pd^{2+} хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов для системы Pd/MgO [322], которые свидетельствуют о важной роли электрон-донорных центров MgO в стабилизации ионов Pd^{2+}.

С целью получения независимой информации о состоянии нанесенного палладия в исследуемых образцах было проведено их исследование рядом физико-химических и структурных методов, результаты которых изложены ниже.

3.3.3. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом ТПВ

Известно, что высокочувствительным методом для обнаружения и количественного определения грубодисперсных частиц PdO на поверхности оксидных палладий-содержащих катализаторов является метод ТПВ [234, 317, 332]. Это обусловлено достаточно узким диапазоном температур вблизи 20 °C, в котором происходит поглощение водорода, обусловленное восстановлением оксида, а также наличием пика выделения водорода вблизи 90 °C, появляющегося в результате разложения гидрида палладия, возникающего в процессе такого восстановления. На рисунке 3.14 приведены профили ТПВ для серии исследованных нами Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с содержанием нанесенного палладия в интервале 0.125-4.0 мас.%. Количественные данные ТПВ представлены в таблице 3.3. В целом, следует отметить, что полученные методом ТПВ результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными для Pd/Al_2O_3 катализаторов [234, 317, 332]. Из приведенных на рисунке 3.14 данных хорошо видно наличие трех характерных областей поглощения водорода. Острый низкотемпературный пик **A** в области 20 °C появляется при увеличении концентрации нанесенного палладия выше 1 мас.%; практически отсутствует для образцов с меньшей концентрацией и дает основной вклад в поглощение водорода для образца, содержащего 4 мас.% палладия (таблица 3.3). Согласно литературным данным, его можно отнести к поглощению водорода частицами PdO. Широкий пик **B** с максимумом поглощения 120-150 °C для исследованной серии образцов растет при увеличении концентрациях нанесенного палладия до 1.5 мас.% и практически исчезает для образца, содержащего 4 мас.% палладия.

Высокотемпературный пик **C** с максимумом поглощения 300-320 °C преобладает для образца 0.125% Pd/γ-Al_2O_3 и практически не увеличивает свою интенсивность при увеличении концентрации нанесенного палладия до 4 мас.%.

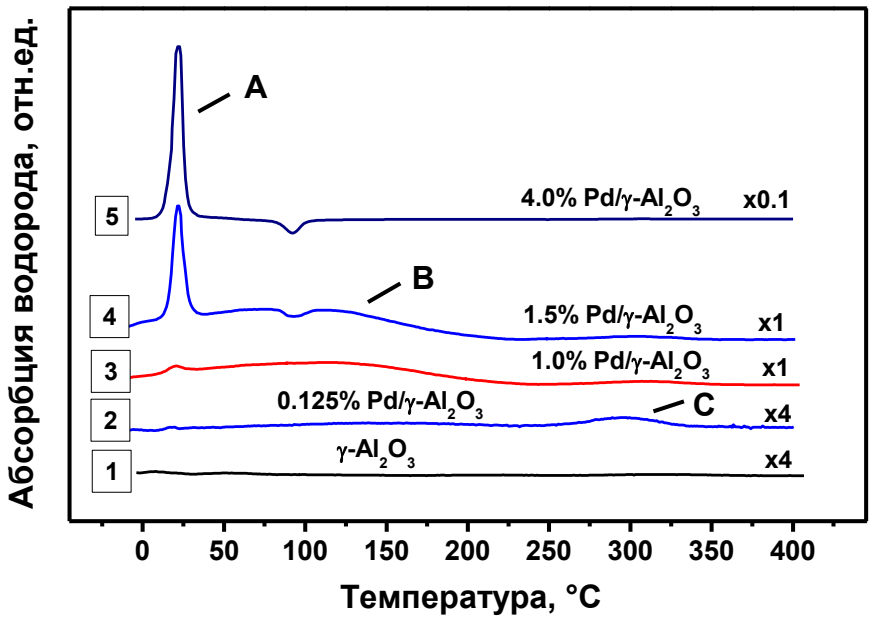


Рисунок 3.14. Данные ТПВ для чистого носителя и Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с различным содержанием нанесенного палладия. Перед проведением измерений образцы были прокалены в токе кислорода при 400 °C.

Важно отметить, что полное поглощение водорода в диапазоне температур от -10 до +400 °C, полученное суммированием по пикам A, B и C, для всех образцов в пределах экспериментальной точности совпадает с количеством атомов палладия в образце (таблица 3.3). Это позволяет заключить, что практически весь нанесенный Pd в исследованных образцах находится в ионной форме Pd^{2+}.

Таблица 3.3. Поглощение водорода по данным ТПВ для образцов Pd/γ-Al_2O_3 с различным содержанием нанесенного палладия.

Содержание палладия		Потребление водорода ($N(H_2)$), мкмоль/г				$N(H_2)/N(Pd)$
C(Pd), мас. %	N(Pd), мкмоль/г	Пик A	Пик B	Пик C	Сумма A+B+C	
0	**0**	<0.1	<1.5	<1	**<2.6**	**-**
0.125	**11.7**	<0.1	5.2	3.6	**8.9**	**0.76**
0.5	**47.0**	1.5	37	2.8	**41.3**	**0.88**
1	**94.0**	2.5	93	5.6	**101**	**1.07**
1.5	**141**	31	130	3.9	**164.9**	**1.17**
4	**376**	470	6	7.2	**483**	**1.28**

Наибольший интерес в рамках настоящей работы и уже приведенных выше результатов, полученных методом спиновых зондов, представляют образцы с концентрацией нанесенного Pd менее 1 мас.%, для которых отсутствует фаза PdO и, соответственно, пик **A** на кривых ТПВ.

В таблице 3.4 и на рисунке 3.15 представлены данные о влиянии процедуры термического старения на соотношение пиков **A**, **B** и **C** на кривых ТПВ для образца 0.5% Pd/γ-Al_2O_3. Хорошо видно, что доля пика **A** в суммарном поглощении водорода после прокалки образцов при 830 °C значительно увеличилась, а доля пика **B** наоборот существенно снизилась. В то же время, суммарное поглощение водорода после термического старения образца на воздухе при 830 °C практически не изменяется (таблица 3.4). Следует отметить также заметное увеличение вклада пика **C** в суммарное поглощение водорода в изученном температурном диапазоне (до 400 °C).

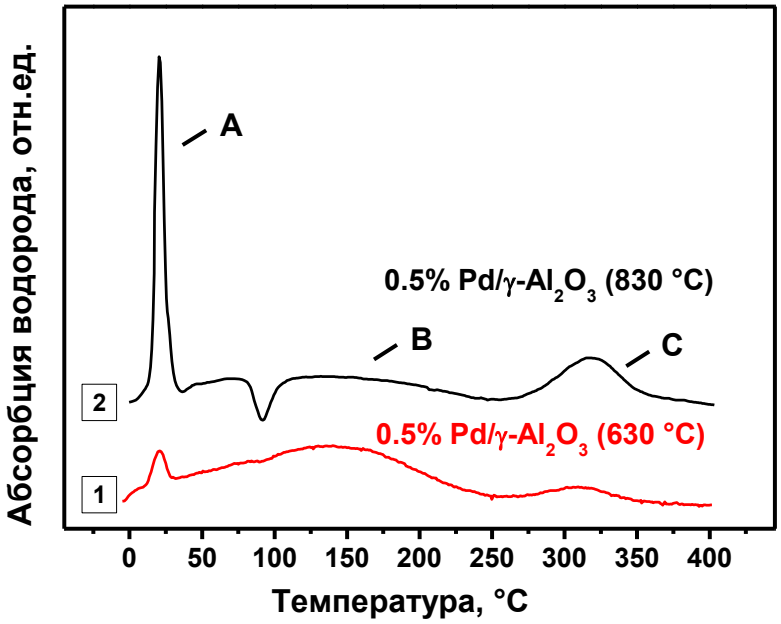


Рисунок 3.15. Данные ТПВ для катализатора 0.5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в исходном состоянии (прокалка 630 °C) и после термического старения на воздухе (830 °C, 12 часов).

Таблица 3.4. Поглощение водорода по данным ТПВ для образца 0.5% $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в исходном состоянии (прокалка 630 °C) и после термического старения на воздухе (830 °C, 12 часов).

T, °C	N(Pd), мкмоль/г	Поглощение водорода $N(H_2)$, мкмоль/г				$N(H_2)/N(Pd)$
		Пик **A**	Пик **B**	Пик **C**	Сумма **A+B+C**	
630	**47.0**	1.5	37	2.8	**41.3**	**0.88**
830	**47.0**	12	19	9.6	**40.6**	**0.86**

Поскольку особый интерес в рамках настоящего исследования представляло изучение влияния хемосорбированной и физически адсорбированной воды на состояние палладий–содержащих поверхностных центров, были проведены ТПВ измерения для образцов, подвергнутых дегидратации в потоке кислорода при существенно различающихся температурах (20, 150 и 400 °C). Кривые ТПВ для этих экспериментов представлены на рисунке 3.16, а количественные

характеристики поглощения водорода для таких образцов приведены в таблице 3.5.

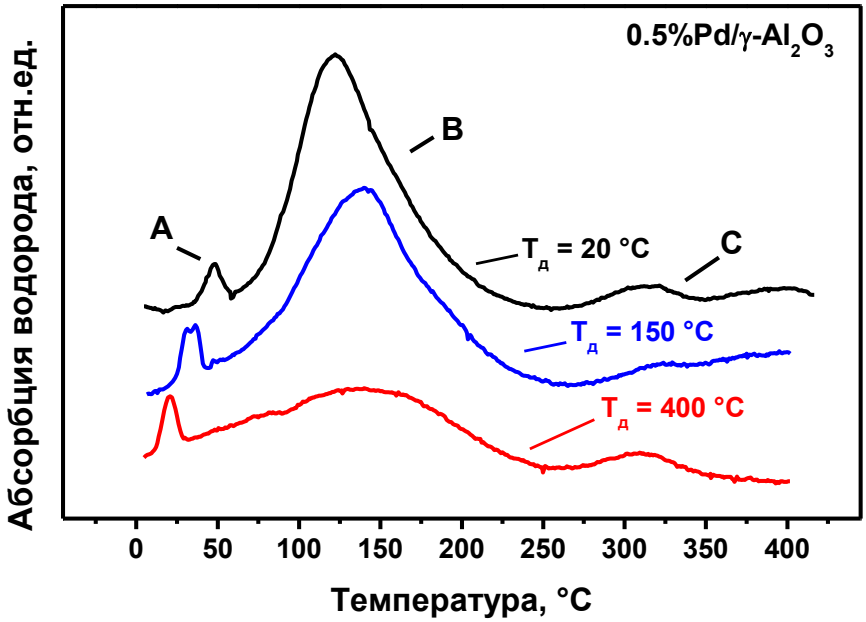


Рисунок 3.16. Данные ТПВ для катализатора 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 после дегидратации на воздухе при 20, 150 и 400 °C.

Таблица 3.5. Влияние температуры дегидратации ($T_д$) на потребление водорода и положение соответствующих пиков на кривых ТПВ для образца 0.5% Pd/γ-Al_2O_3.

$T_д$, °C	N(Pd), мкмоль/г	Потребление водорода $N(H_2)$, мкмоль/г (Положение пика, °C)				$N(H_2)/N(Pd)$
		Пик **A**	Пик **B**	Пик **C**	Сумма **A+B+C**	
400	**47.0**	1.5 (21)	37 (135)	2.8 (307)	**41.3**	**0.88**
150	**47.0**	1.6 (34)	58 (138)	0.5 (319)	**60**	**1.28**
20	**47.0**	1.0 (48)	57 (123)	2.1 (313)	**60**	**1.28**

Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура предварительной обработки катализатора перед проведением ТПВ экспериментов заметно сказывается на положении пика **A**, связанного с наличием фазы PdO. С

увеличением концентрации адсорбированной воды пик смещается в область более высоких температур, практически не изменяя свою интегральную интенсивность (рисунок 3.16). В то же время, изменение положение 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.

Следует отметить, что из-за очень большой ширины пика **B** для образцов Pd/Al_2O_3 катализаторов, активированных в кислороде при 400 °C, оценка полного количества поглощенного водорода для них может давать заниженные значения в тех случаях, когда этот пик дает основной вклад в суммарное поглощение водорода. Для исследованных в настоящей работе образцов с содержанием нанесенного палладия менее 1 мас.% именно такие палладий-содержащие центры дают основной вклад в поглощение водорода (таблица 3.3) и именно их наличие коррелирует с концентрацией центров, детектируемых для этой же серии катализаторов методом спиновых зондов (рисунок 3.13).

Таким образом, влияние адсорбированной воды на стабилизацию нанесенного палладия проявляется как в существенном изменении формы пика **B** на кривых ТПВ, так и в изменении магниторезонансных параметров спиновых зондов, используемых для детектирования активных центров $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов.

3.3.4. Исследование $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов методом EXAFS

Прямую информацию о локальном координационном окружении ионов Pd^{2+} в палладий-содержащих катализаторах можно получить методом EXAFS. Данный метод весьма информативен и полезен при проведении структурных исследований и установлении фазового состава нанесенного активного компонента, особенно в случае высокодисперсных и низкопроцентных катализаторов [333-338].

Кривые функции радиального распределения атомов (РРА) локального окружения палладия (полученные из спектров EXAFS) для всех исследованных образцов и образцов сравнения представлены на рисунке 3.17. Анализ EXAFS данных для исследуемых катализаторов проводили в сравнении с данными для реперных соединений, в качестве которых были использованы массивный оксид палладия PdO и металлический палладий Pd^0 в виде палладиевой фольги.

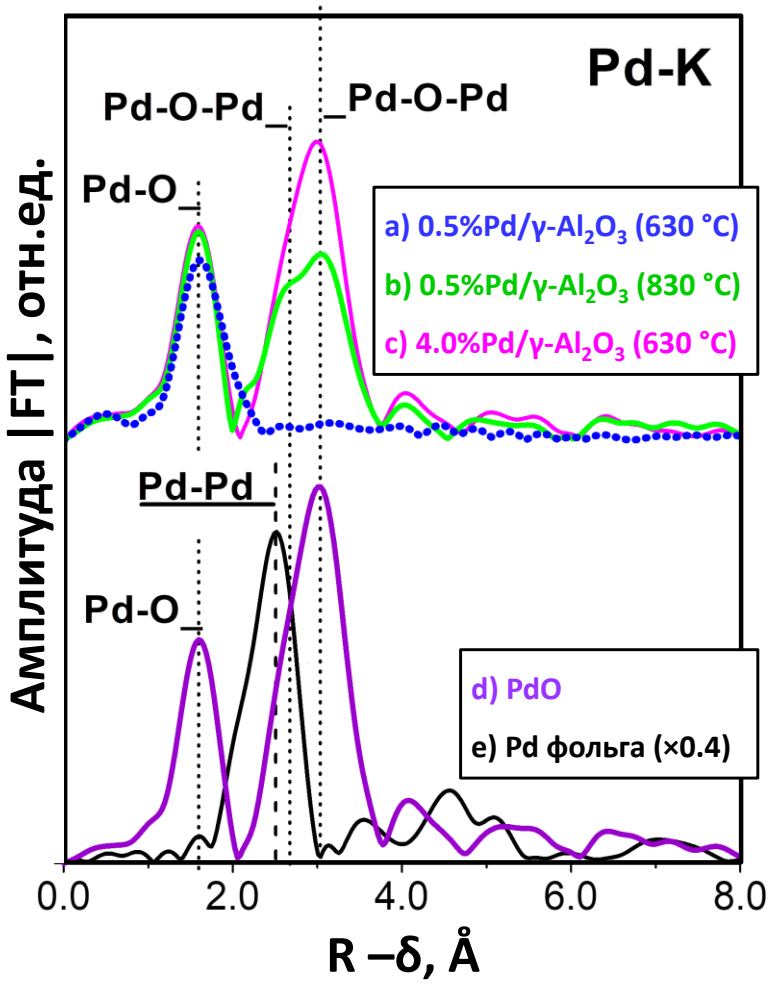


Рисунок 3.17. Кривые функции радиального распределения атомов (РРА) локального окружения палладия для исследуемых образцов (a-c) и образцов сравнения (d, e).

На кривой РРА для палладиевой фольги наблюдается несколько пиков, отнесенных к расстояниям Pd-Pd в металле: первый высокоамплитудный пик, лежащий в области ~1.7-2.9 Å, соответствует наиболее короткому расстоянию Pd-Pd в ГЦК структуре металла, (R_{Pd-Pd} ~ 2.72-2.78 Å, CN = 12), тогда как следующие пики относятся к более дальним расстояниям Pd-Pd. Проведенная подгонка дает

близкий набор для первого пика R_{Pd-Pd} ~ 2.76Å, CN = 11.9. В случае массивного оксида палладия на кривой РРА присутствует несколько пиков: первый пик со значительной амплитудой, лежащий в области ~ 1.1-2.0 Å, соответствует расстоянию Pd-O, характерному для плоско-квадратных фрагментов PdO_4 (R_{Pd-O} =~2.01-2.03, CN=4.0) [336]; второй высокоинтенсивный широкий пик, лежащий в области ~ 2.1-3.5 Å, может быть отнесен к дальним расстояниям Pd-O-Pd, характерным для тетрагонального оксида палладия (R_{Pd-Pd} ~ 3.03 Å, CN = 4.0; R_{Pd-Pd} ~ 3.43 Å, CN = 8.0). На наличие нескольких расстояний, соответствующих данному пику, также указывает его асимметричность, а именно плечо в области малых расстояний R_{Pd-Pd} ~ 3 Å. Плечо находится между положениями максимумов первых пиков реперных образцов: Pd-Pd для металлического Pd^0 и Pd-O-Pd для оксида палладия. Проведенная подгонка для реперного PdO дает следующий набор параметров, практически совпадающий с литературными данными: R_{Pd-O} = 2.02 Å, CN = 4.1; R_{Pd-Pd} = 3.04 Å, CN = 4.0; R_{Pd-Pd} = 3.44 Å, CN = 8.1.

Образцы 0.5% Pd/γ-Al_2O_3 катализатора после обработки при различной температуре (630 и 830 °C) имели по данным методов ТПВ и спиновых зондов различную дисперсность нанесенного палладия (рисунок 3.15, таблица 3.4). Из рисунка 3.17 хорошо видно, что для образца 0.5% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °C, на кривой РРА присутствует единственный интенсивный пик в области ~ 1.1-2.1 Å, соответствующий по положению расстояниям Pd-O, что подтверждается также данными подгонки: R_{Pd-O} = 2.02 Å, CN = 3.7. Следует отметить, что дальних пиков в области ~ 2-6 Å, характерных для расстояний Pd-Pd и Pd-O-Pd, не наблюдается. Данный факт свидетельствует о значительной структурной разупорядоченности и/или о наличии в этом образце только изолированных ионов Pd^{2+}, не имеющих других ионов палладия в ближайшем координационном окружении. Таким образом, полученные результаты хорошо согласуется с данными ТПВ и спиновых зондов для этого образца. Практически весь нанесенный палладий в нем находится в атомарно-диспергированной ионной форме.

В то же время, для образца 0.5% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 830 °С, на кривой РРА отчетливо видно появление двух пиков, характерных для расстояний Pd-O и Pd-O-Pd. Первый пик (Pd-O) практически совпадает с таковым для реперного оксида PdO, тогда как второй пик, совпадая по положению, имеет более ассиметричную форму и небольшую амплитуду. Подгонка дает следующий набор параметров: R_{Pd-O} = 2.02 Å, CN = 3.8; R_{Pd-Pd} = 3.03 Å, CN = 2.5; R_{Pd-Pd} = 3.43 Å, CN = 4.3. Наблюдаемые искажения могут быть обусловлены как небольшим размером оксидных наночастиц (высокой дисперсностью), так и некоторой разупорядоченностью (искажениями) структуры нанесенного оксида палладия [334-338]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ТПВ для этого образца (рисунок 3.15), свидетельствующими о спекании нанесенного палладия и образовании дисперсной фазы PdO.

Анализ кривой РРА для образца 4% Pd/γ-Al_2O_3, содержащего большое количество нанесенного металла, позволяет однозначно сделать вывод, что в данном случае преобладает фаза PdO, поскольку пики, соответствующие расстояниям Pd-O и Pd-O-Pd, совпадают по положению с таковыми, характерными для массивного оксида PdO. Наблюдающиеся отличия (например, понижение амплитуды второго Pd-O-Pd пика), всего скорее, связаны с большей дисперсностью нанесенного образца. Подгонка дает следующий набор параметров: R_{Pd-O} = 2.02 Å, CN = 3.9; $R_{Pd—Pd}$ = 3.03 Å, CN = 3.3; R_{Pd-Pd} = 3.44 Å, CN = 6.6.

Таким образом, проведенные методом EXAFS исследования подтвердили сделанные ранее заключения о том, что для низкопроцентных палладий-содержащих образцов (до 0.5 мас.% Pd), прокаленных при 630 °С, нанесенный палладий находится преимущественно в виде изолированных ионов Pd^{2+} в кислородном окружении. Наличие металлической Pd^0 или оксидной PdO фазы в пределах точности метода обнаружено не было.

3.3.5. Исследование Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов методом ЭСДО спектроскопии

Образцы Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с содержанием палладия от 0.125 до 4.0 мас.%, прокаленные при 630 °С, были дополнительно исследованы методом ЭСДО спектроскопии. Соответствующие спектры представлены на рисунке 3.18. Можно выделить две характерных области по концентрации нанесенного палладия, которые характеризуются его различным состоянием: 0.125-0.5 мас.% и 1.0-4.0 мас.%. В случае низкопроцентных образцов ионы Pd^{2+} изолированы. Их ЭСДО спектры представлены полосой d-d перехода при 450 нм и полосой переноса заряда палладий-кислород при 250 нм [295, 339].

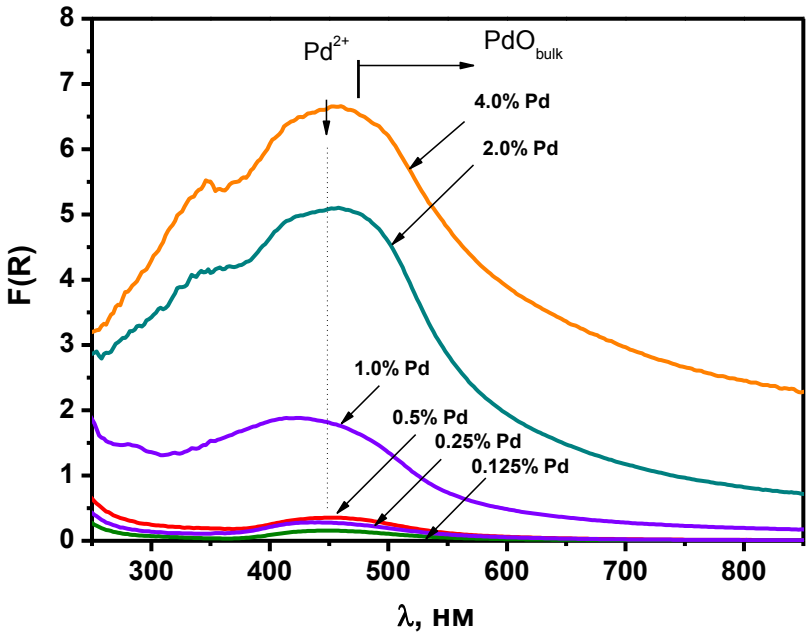


Рисунок 3.18. ЭСДО спектры Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов с варьируемым содержанием палладия (0.125-4.0 мас.%), прокаленные при 630 °С. Стрелками показана полоса, соответствующая d-d переходу Pd^{2+}, и спектральная область, характеризующая появление частиц PdO.

В случае катализаторов, содержащих 1.0-4.0 мас.% палладия, наблюдается увеличение размера частиц PdO и формирование абсорбционного края запрещенной зоны (E_g) при большей длине волны, чем d-d переход изолированных ионов Pd^{2+} (рисунок 3.18). Это дает возможность оценить

изменения среднего размера частиц PdO в катализаторе после различных термических обработок. Подобный анализ размера частиц базируется на взаимосвязи размера доменов и ширины запрещенной зоны (E_g) полупроводников [340]. Известно, что ширина запрещенной зоны для массивного PdO составляет 0.8-1.5 эВ [341, 342].

На рисунке 3.19 представлены соответствующие зависимости $[F(R_\infty)\times h\nu]^2$ от $h\nu$ (график Тауца), где $F(R_\infty)$ – функция Кубелки-Мунка для бесконечно толстого образца, $h\nu$ – энергия падающего фотона. Для низкопроцентных образцов асимптотическое значение E_g для Pd^{2+}, оцененное по методу Тауца, составляет ~ 2.35 эВ. Увеличение концентрации палладия от 0.5 до 4.0 мас.% приводит к снижению ширины запрещенной зоны для частиц PdO от 2.35 до 2.0 эВ. В случае катализатора 0.5% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 830 °C, значение E_g составляет ~ 2.23 эВ (рисунок 3.19), что указывает на начало формирования частиц PdO, как и было показано ранее методами ТПВ и EXAFS.

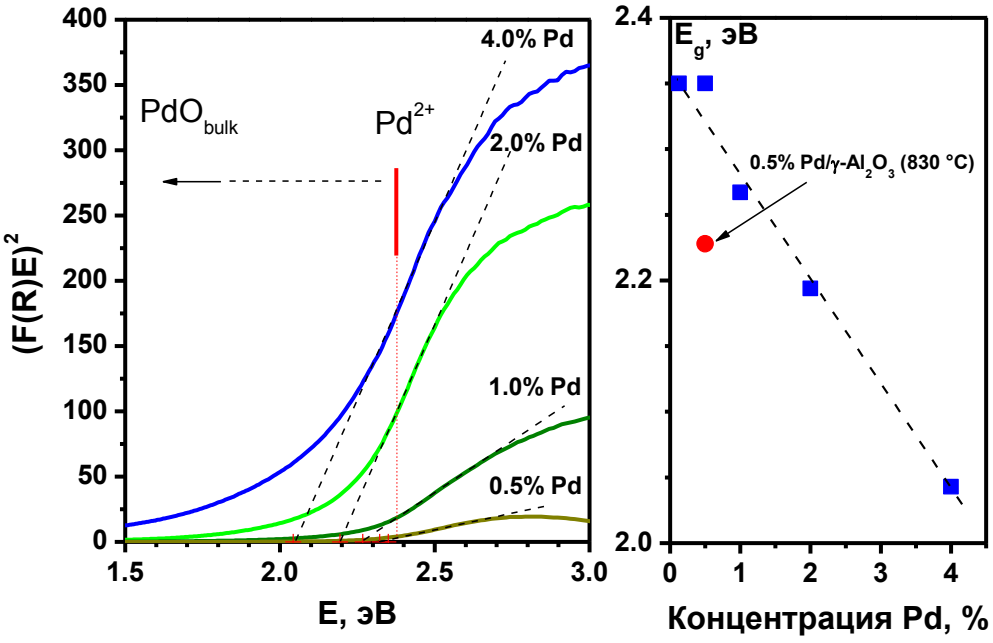


Рисунок 3.19. Зависимость ширины запрещенной зоны (E_g) для частиц PdO от содержания палладия, полученная экстраполяцией линейного участка графика Тауца к энергии фотона. Стрелкой показано значение E_g для образца 0.5% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 830 °C.

Следует отметить, что метод ЭСДО может быть также использован для диагностики изменений локального окружения ионов Pd^{2+} (изолированные ионы или маленькие частицы PdO), происходящих в результате процессов гидроксилирования и гидратации в ходе термического старения образцов во влажном воздухе или в реакционной смеси. На рисунке 3.20 показана эволюция ЭСДО спектра для низкопроцентного образца 0.125% Pd/γ-Al_2O_3 в зависимости от степени гироксилирования. Видно, что в случае старения на воздухе происходит лишь частичная замена кислородного окружения Pd^{2+} на OH^- с формированием структур типа $Pd(OH)_4^{2-}$ и появлением соответствующей d-d абсорбционной полосы [343]. Если же катализатор был состарен в реакционных условиях, то максимум d-d абсорбционной полосы смещается к 380 нм, что очень близко к значению для $Pd(H_2O)_4^{2+}$ (378 нм) [344, 345]. В то же время, наличие плеча в интервале 405-420 нм указывает на присутствие доли структур типа $Pd(OH)_4^{2-}$.

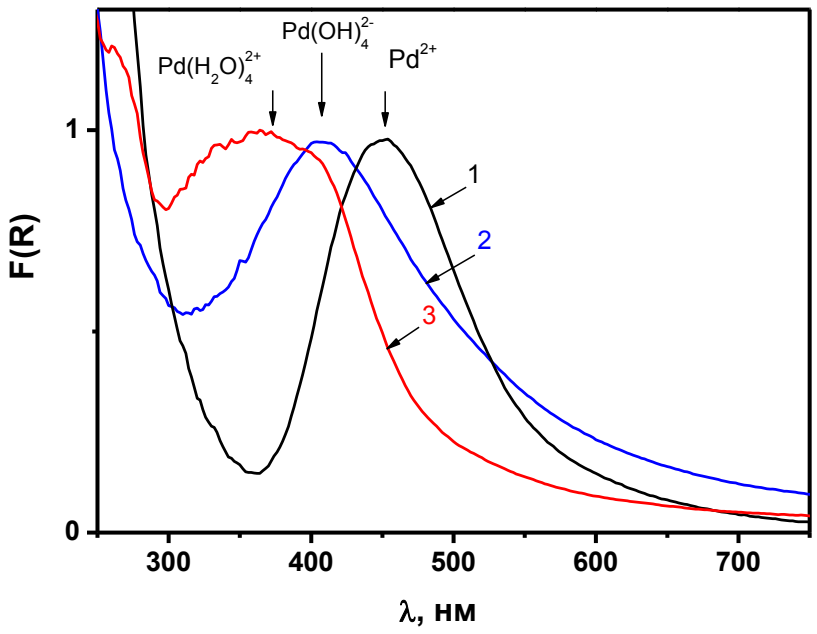


Рисунок 3.20. ЭСДО спектры 0.125% Pd/γ-Al_2O_3 катализатора после его термического старения при 830 °C в муфеле (1), в потоке влажного воздуха (2) и в реакционной смеси (3). Спектры были нормализованы к 1 в области максимума полосы d-d перехода для ионов Pd^{2+}.

Как уже отмечалось, массивный оксид палладия PdO при температурах выше 850 °C распадается с образованием частиц Pd^0 [146, 147, 234]. Образовавшиеся металлические частицы реокисляются при температурах ниже 650 °C [345, 346]. Между тем, процесс агломерации частиц Pd^0 может происходить по-разному, в зависимости от степени гидратации поверхности катализатора. Чтобы сравнить образцы катализатора 0.125%Pd/Al_2O_3, состаренные в реакционных условиях (*#ру*) и в муфеле (сухой воздух, *#св*), образец после реактора был дополнительно прокален в муфеле при 700 °C в течение 6 часов (обозначен как *#ру#св*). ЭСДО спектры для исходного и двух состаренных образцов показаны на рисунке 3.21.

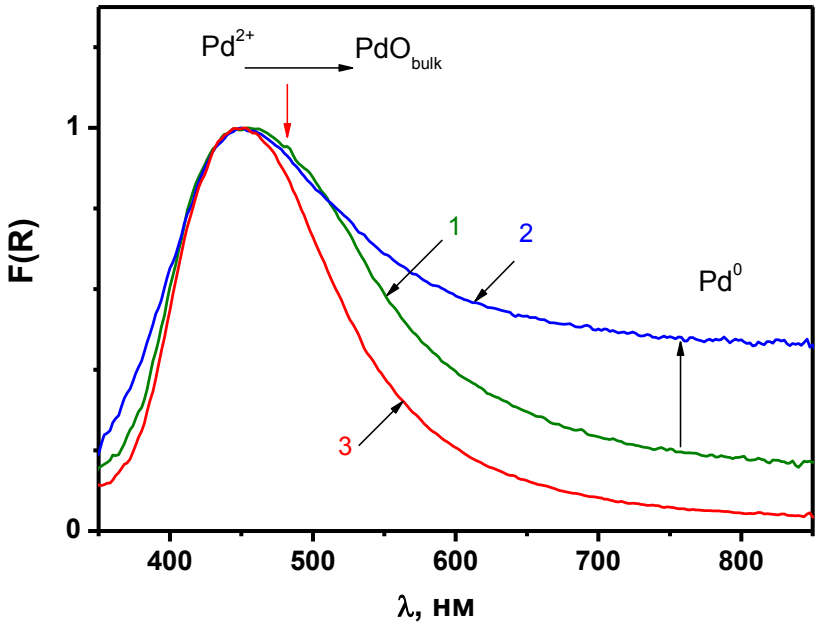


Рисунок 3.21. ЭСДО спектры исходного 0.125% Pd/γ-Al_2O_3 катализатора (3), а также после его термического старения в муфеле (2, *#св*) и в реакционной смеси с последующей прокалкой в муфеле при 700 °C в течение 6 часов (1, *#ру#св*). Спектры были нормализованы по амплитуде в области полосы d-d перехода для ионов Pd^{2+}.

В случае состаренных образцов наблюдается увеличение размера частиц PdO до значений E_g близких к ~ 2.14 эВ. Следует также учитывать тот факт, что корректная оценка E_g для образца 0.125%Pd/Al_2O_3*#св* затруднена по причине

появления абсорбционной полосы в области 650-850 нм, соответствующей агломерированным металлическим частицам Pd^0 [347]. В то же время, с точки зрения количественной оценки значения E_g для состаренных образцов очень близки. Только в области, помеченной на рисунке 3.21 красной стрелкой, спектр образца 0.125%Pd/Al_2O_3#*св* проходит ниже спектра образца 0.125%Pd/Al_2O_3#*ру*#*св*. При этом, величина F(R) при 750 нм, что соответствует абсорбционной полосе агломерированных металлических частиц Pd^0, в случае образца 0.125%Pd/Al_2O_3#*св* в 2.4 раза больше относительно образца 0.125%Pd/Al_2O_3#*ру*#*св*. Таким образом, дополнительная прокалка катализатора, состаренного в реакционных условиях, возвращает его к исходному состоянию Pd^{2+} с кислородным окружением. Следует также отметить, что данная процедура не приводит к дальнейшему спеканию PdO частиц. Меньшее количество агломерированных частиц Pd^0 в случае образца, состаренного в реакционных условиях (0.125%Pd/Al_2O_3#*ру*), по отношению к образцу 0.125%Pd/Al_2O_3#*св*, а также близость размеров частиц палладия в случае образцов 0.125%Pd/Al_2O_3#*ру*#*св* и 0.125%Pd/Al_2O_3#*св* свидетельствует в пользу того факта, что гидроксильный покров оксида алюминия существенно влияет на процесс поверхностной миграции частиц Pd^0 с их последующей агломерацией. Образовавшиеся агломераты подвергаются реокислению при температуре ниже 650 °C. Таким образом, условия термического старения (сухой или влажный воздух, реакционная смесь) оказывают сильное влияние на процесс образования Pd^0 агломератов. В то же время, образование частиц PdO из Pd^{2+} кластеров происходит быстрее в присутствии паров воды. Данный эффект был ранее продемонстрирован для частиц, имевших исходно больший размер [346]. Из представленных результатов следует, что дезактивация Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов в каталитических циклах (таблица 3.2) связана не только с дисперсностью палладия, но также с изменениями поверхностных свойств оксида алюминия, что хорошо согласуется с литературными данными [348, 349].

3.3.6. Исследование катализатора 2%Pd/γ-Al_2O_3 методами ПЭМ, РФЭС и РФА

С целью дополнительного подтверждения высказанных предположений об особенностях протекания процессов агломерации палладия в случае катализаторов с высоким содержанием металла, образец катализатора 2%Pd/γ-Al_2O_3 был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофазового анализа. В соответствии с данными ПЭМ (рисунок 3.22), исходный образец (прокален при 630 °С) содержит палладий в виде наночастиц оксида PdO с размером 2-4 нм. Термическое старение образца при 1000 °С приводит к существенной агломерации частиц. Размер образующихся агломератов, по данным ПЭМ, составляет 150-200 нм. Подобное увеличение размера частиц от нескольких нанометров до сотен нанометров в результате высокотемпературной агломерации также отмечалось рядом авторов [142, 350, 351].

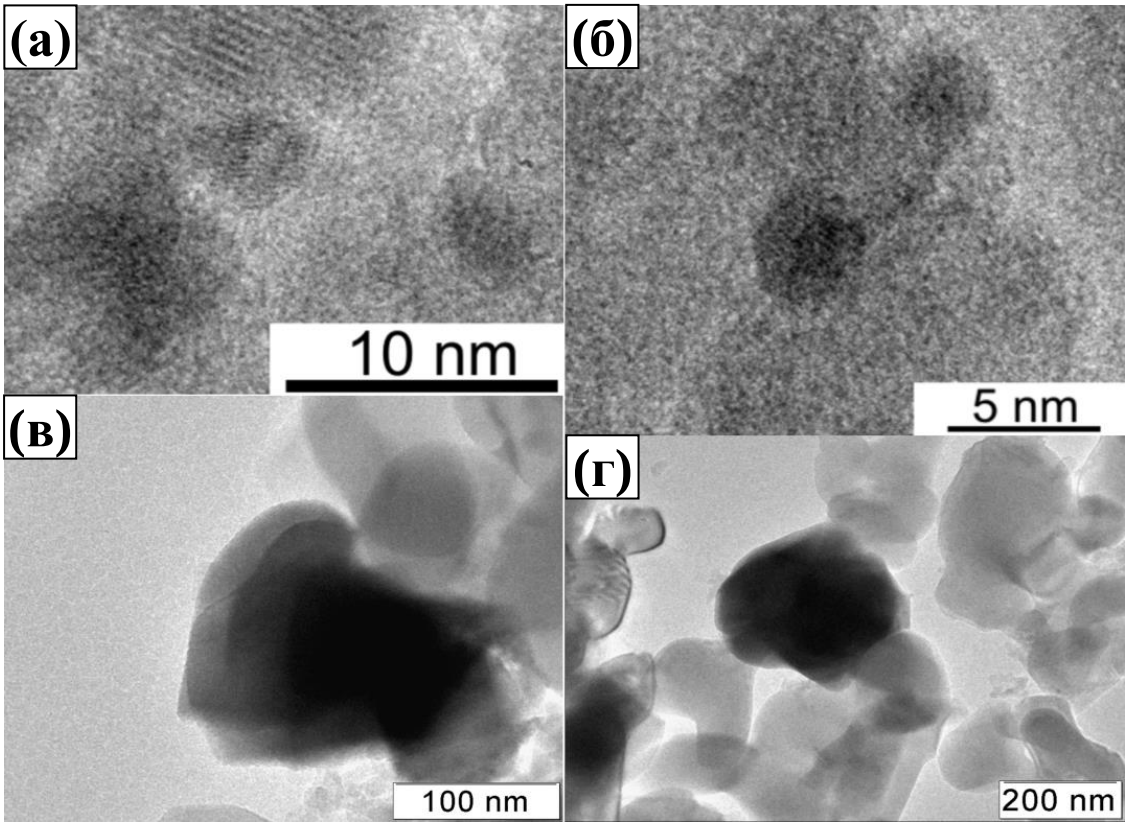


Рисунок 3.22. Микроснимки ПЭМ катализатора 2% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °С (*а, б*) и 1000 °С (*в, г*).

Спектры РФЭС (Pd3d) для этих образцов представлены на рисунке 3.23. В случае образца, прокаленного при 630 °С, детектируется наличие оксида палладия с энергией связи 336.3 эВ. При этом, из литературы известно, что для стандартного PdO энергия связи должна составлять 336.8 эВ. Наблюдаемое различие можно отнести к образованию частиц PdO тетрагональной структуры, что было подтверждено данными РФА (таблица 3.6). Пик с энергией связи 338.2 эВ относится к Pd^{2+} ионам, стабилизированным в структуре оксида алюминия, что указывает на наличие сильного взаимодействия металл-носитель. После термического старения при 1000 °С, большая часть палладия представлена PdO (энергия связи 336.6 эВ). Также присутствует небольшое количество металлических частиц Pd^0 (энергия связи 333.3 эВ) и ионы Pd^{2+}, стабилизированные в структуре носителя (энергия связи 340.6 эВ).

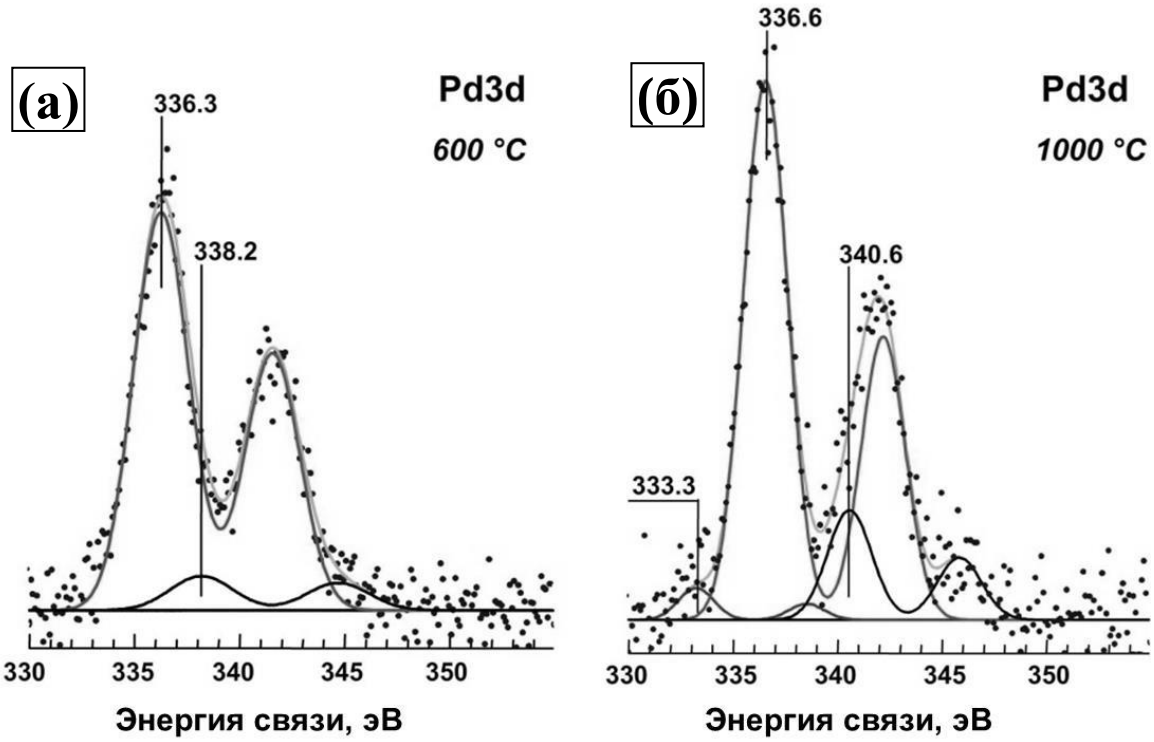


Рисунок 3.23. РФЭ спектры катализатора 2% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °С (*а*) и 1000 °С (*б*).

В таблице 3.6 представлены данные РФА для катализатора 2% Pd/γ-Al_2O_3. В исходном состоянии (прокалка 630 °С) носитель представлен гамма-фазой оксида алюминия. Палладий находится в виде PdO частиц тетрагональной структуры с

областью когерентного рассеяния ~ 4 нм. В ходе высокотемпературной обработки при 1000 °С носитель претерпевает фазовые превращения, переходя в смесь α-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 фаз. Также наблюдается укрупнение частиц PdO: ОКР увеличивается до 35 нм. Детальному исследованию фазовых переходов оксида алюминия и влиянию этих переходов на каталитическую активность и стабильность Pd/γ-Al_2O_3 катализаторов посвящен раздел 3.4.

Таблица 3.6. Данные РФА для катализатора 2% Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 600 и 1000 °С.

Образец	Фазовый состав	Параметр ячейки, нм	ОКР, нм
2%Pd/γ-Al_2O_3 (630 °С)	PdO (тетр.) γ-Al_2O_3	- 0.7915(5)	4.0 5.0
2%Pd/γ-Al_2O_3 (1000 °С)	PdO (тетр.) α-Al_2O_3 (~65%) δ-Al_2O_3 (~35%)	- - 0.7865(5)	35.0 - -

Таким образом, можно заключить, что в случае высокопроцентных Pd/Al_2O_3 катализаторов наблюдается интенсивная агломерация частиц PdO одновременно с усилением взаимодействия металл-носитель. Наличие ионов Pd^{2+}, сильно связанных с оксидом алюминия, вероятнее всего объясняется декорированием дисперсных частиц PdO носителем, как правило, происходящим при температуре 1000 °С и выше [6, 351]. В случае, когда содержание палладия сопоставимо с концентрацией донорных центров на поверхности носителя (0.5% Pd/Al_2O_3), подобные эффекты не наблюдаются.

3.3.7. Заключение

Роль атомарно диспергированных форм нанесенных благородных металлов в протекании каталитических реакций активно обсуждается в последнее время в литературе [336, 352-358]. Достаточно 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. Для системы $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ этот эффект наглядно продемонстрирован полученными методом ТПВ результатами. Они однозначно свидетельствуют о значительно более высокой стабильности в среде водорода изолированных ионов Pd^{2+} по сравнению с частицами PdO. В то же время, именно концентрация этих ионов определяет активность этой системы в процессе каталитического окисления CO.

Следует подчеркнуть, что для исследованных катализаторов с малой (от 0.02 до 0.5 мас.%) концентрацией нанесенного палладия стабилизация ионов Pd^{2+} происходит на специфических донорных центрах носителя. Концентрация таких центров на использованном носителе $\gamma\text{-}Al_2O_3$ невелика и составляет около $1\text{-}2\times10^{19}$ центров/г. С учетом удельной поверхности носителя (около 200 $м^2/г$) поверхностная концентрация таких центров не превышает 10^{17} центров/г, т.е. менее 1% монослоя. Очевидно, что подобные центры обусловлены наличием на поверхности координационно ненасыщенных структур. Однозначные данные об их строении в литературе отсутствуют. Можно полагать, что они находятся на высокоиндексных гранях нанокристаллов, либо на расположенных между ними ребрах и вершинах.

Детектируемые с помощью методики спиновых зондов донорные центры присутствуют не только на поверхности оксида алюминия. Они хорошо известны и изучены для ряда оксидов, обладающих основными свойствами (MgO, ZrO_2, цеолиты HNaY и др). Установлено также, что они отсутствуют на поверхности оксидов TiO_2 и SiO_2 и не возникают при нанесении на них палладия. В то же время, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для катализатора Pd/ZrO_2 при малых концентрациях нанесенного металла проявляются аналогичные эффекты, что и для системы Pd/Al_2O_3. Эти результаты изложены в разделе 3.5.

Важным фактором, влияющим на условия стабилизации активных центров на Pd/γ-Al_2O_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. В целом, полученные результаты свидетельствуют о возможности создания высокоактивных катализаторов, содержащих низкие концентрации нанесенного палладия, для процессов окисления CO и углеводородов.

Результаты, представленные в разделе 3.3, опубликованы в совместных статьях [359, 360].

3.4. Роль фазовых превращений носителя γ-Al_2O_3

Гамма оксид алюминия является одним из наиболее широко используемых в современных химических технологиях адсорбентов и носителей для катализаторов. Он имеет высокую удельную поверхность и сохраняет ее в диапазоне температур до 700-800 °C. Дальнейшее повышение температуры приводит к фазовым превращениям, сопровождающимся дегидратацией, укрупнением частиц и снижением его удельной поверхности.

Твердофазные превращения представляют собой экстремальную форму спекания, происходящую при высоких температурах и приводящую к трансформации одной кристаллической фазы в другую. В случае автомобильных катализаторов, фазовые трансформации обычно происходят в объеме вторичного покрытия. Оксид алюминия имеет много фаз: от пористого оксида γ-Al_2O_3 до непористого α-Al_2O_3, который является наиболее стабильной фазой [361-363]. В результате воздействия температуры носитель претерпевает фазовые превращения: из тетрагональной γ и δ фаз в моноклинную θ и гексагональную α. При этом существенно изменяются свойства его поверхности. Поскольку фазовый переход происходит поэтапно, то в определенный момент времени гомогенность системы нарушается, появляются зародыши новой фазы, вызывающие возникновение локальных деформаций. Реализация механизма

зародышеобразования-роста приводит к увеличению размера кристаллитов от 20 нм (γ-Al_2O_3) до 150 нм (α-Al_2O_3) [364]. Следует также отметить, что формирование стабильной фазы α-Al_2O_3 (корунда) происходит лишь при укрупнении частиц [365-368]. Увеличение размеров частиц, в свою очередь, является следствием спекания исходных наночастиц оксидов, находящихся в непосредственном контакте, при высоких температурах. Далее будут детально рассмотрены фазовые превращения γ-Al_2O_3, используемого в качестве основного носителя в настоящей диссертационной работе.

3.4.1. Детальное исследование фазовых превращений оксида алюминия

Для исследования фазовых превращений исходный оксид алюминия был прокален на воздухе в муфеле в интервале температур 720-1400 °С. На рисунке 3.24*а* показана зависимость удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) от температуры прокаливания. Видно, что до температуры 1080 °С происходит монотонное снижение значений $S_{БЭТ}$. При 1080 °С удельная поверхность составляет ~ 90 $м^2/г$, что составляет примерно половину от начального значения. Характер распределения пор по размерам при этом существенно не изменяется, но наблюдается смещение максимума в сторону большего размера пор (рисунок 3.24*б*). Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к резкому падению величины удельной поверхности до ~ 3-5 $м^2/г$ и практически полному исчезновению пор, что характерно для α-фазы оксида алюминия (рисунок 3.24).

Приведенные на рисунке 3.25 снимки ПЭМ иллюстрируют эффект влияния высокотемпературного прокаливания на морфологию образцов Al_2O_3. Хорошо видно, что после прокалки оксида алюминия при температуре 1200 °С происходит практически полное его превращение в корунд (рисунок 3.25*б*). Интенсивное образование фазы корунда в интервале температур 1180-1380 °С также подтверждается данными метода РФА (рисунок 3.26).

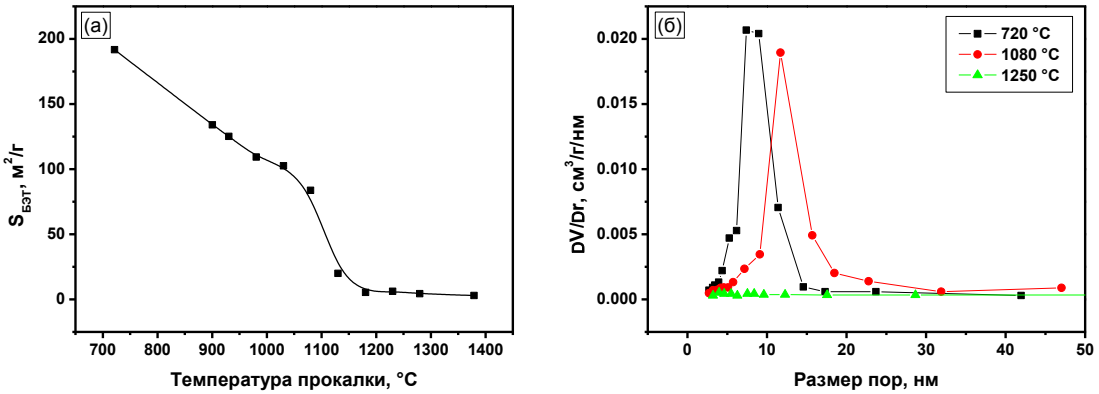


Рисунок 3.24. Данные метода низкотемпературной адсорбции азота: (*а*) Изменение удельной поверхности ($S_{БЭТ}$) Al_2O_3 в результате прокалки в температурном интервале 720-1400 °C; (*б*) Распределение пор по размерам для образов Al_2O_3, прокаленных при 720, 1080 и 1250 °C.

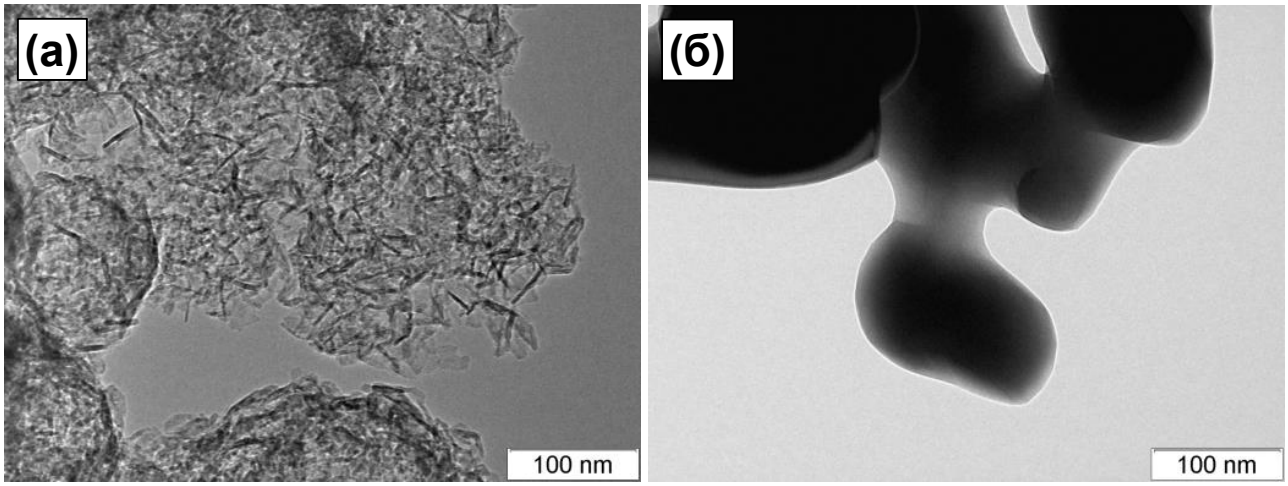


Рисунок 3.25. Микроснимки ПЭМ образцов Al_2O_3 после прокалки при 720 °C (*а*) и 1200 °C (*б*).

С целью исследования процесса образования θ и α фаз оксида алюминия на начальных стадиях при малых степенях превращения был использован метод люминесцентной спектроскопии. На рисунке 3.27*а* приведен спектр люминесценции для образца Al_2O_3, прокаленного при температуре 960 °C в течение 24 часов. Рисунок 3.27*б* демонстрирует зависимость содержания α фазы в образце, определенную по интенсивности линии R_α Cr^{3+} при возбуждении ионов Cr^{3+} в полосе $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ($\lambda_{ex} = 514.5$ нм), от времени прокаливания. Видно, что образование α фазы происходит уже при данной температуре, но для значимых

степеней превращения требуется больше времени высокотемпературной обработки.

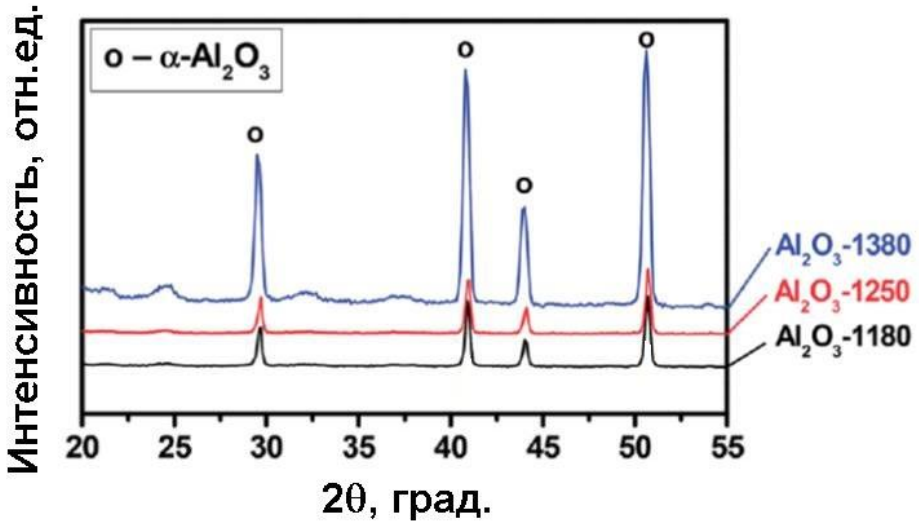


Рисунок 3.26. РФА дифрактограммы для образцов Al_2O_3 после прокалки при 1180, 1250 и 1380 °C.

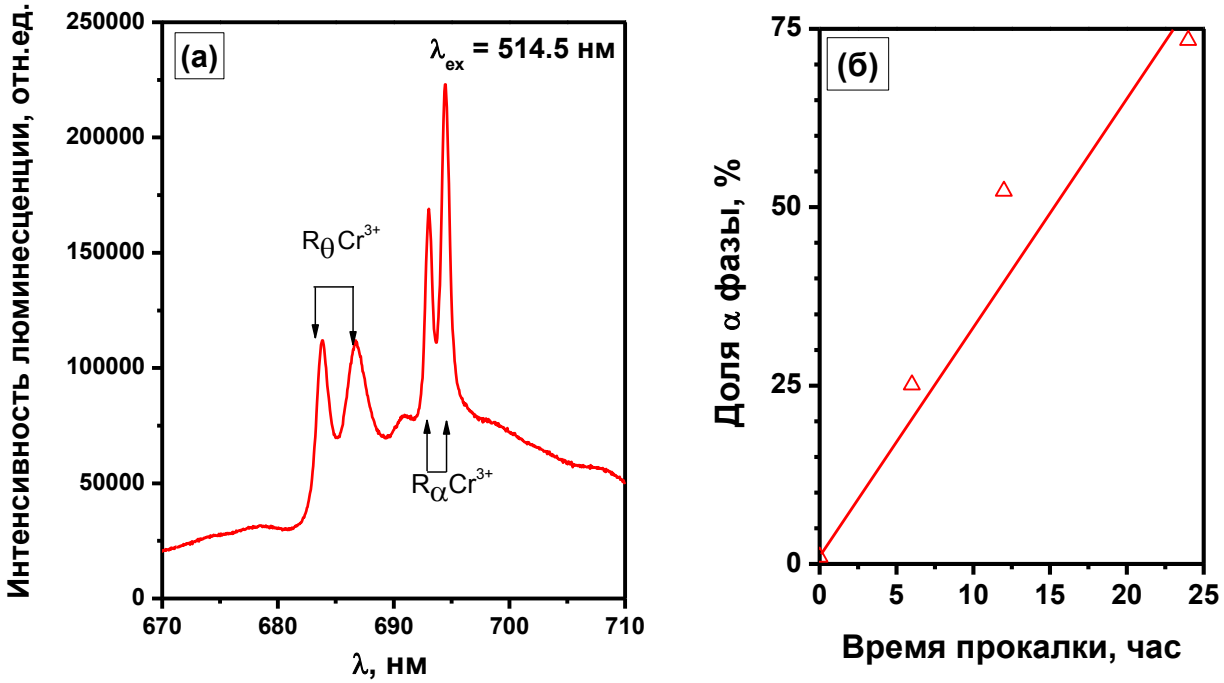


Рисунок 3.27. (*а*) Спектр люминесценции образцов Al_2O_3, прокаленного при температуре 960 °C в течение 24 часов; (*б*) Зависимость содержания фазы корунда в образце Al_2O_3, определенная по интенсивности линий R_α ионов Cr^{3+} при возбуждении в полосе $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (λ_{ex} = 514.5 нм).

Для прецизионного исследования эволюции фазового состава оксида алюминия в ходе высокотемпературных обработок был использован метод ЯМР, который является эффективным инструментом для получения информации о локальной координации ядер ^{27}Al в оксидных алюминий-содержащих системах. Имеющиеся к настоящему времени данные [369-373] позволяют достаточно надежно определить координацию присутствующих в образцах ионов алюминия, идентифицировать фазовый состав оксидов и исследовать их превращения при повышении температуры (таблица 3.7).

Таблица 3.7. Параметры ^{27}Al ЯМР для различных фаз Al_2O_3*.

Фаза	Al_{oct}			Al_{tet}			Источник
	δ_{iso}, м.д.	C_Q, МГц	Содержание, %	δ_{iso}, м.д.	C_Q, МГц	Содержание, %	
γ-Al_2O_3	14 (14)	5.1 (5.5)	66 (66)	73 (71)	6.1 (6.3)	34 (34)	[369]
δ-Al_2O_3	10 (12.6)	3.3 (3.0)	60 (60)	71 (80.5)	5.8 (6.4)	40 (40)	[369]
θ-Al_2O_3	11 (10.5)	3.5 (3.5)	52 (53)	80 (80)	6.2 (6.4)	48 (47)	[370]
α-Al_2O_3	16 (13.5)	2.5 (2.38)	100	-			[370]

*В скобках приведены литературные данные.

На рисунке 3.28 в качестве примера приведен ^{27}Al 14 kHz MAS ЯМР спектр образца Al_2O_3, прокаленного при температуре 650 °C, и результаты моделирования (разложения спектра на линии). На экспериментальном спектре можно наблюдать линии алюминия с октаэдрической ($\delta \sim 0$ м.д.) и тетраэдрической ($\delta \sim 70$ м.д.) координацией, по положению и соотношению которых можно судить о фазовом составе образцов. Спектр образца, прокаленного при температуре 650 °C, полностью соответствует спектру γ-Al_2O_3.

Данные для всех исследованных образцов представлены в таблице 3.8. При повышении температуры прокалки до 1000 и 1100 °С, спектр определяется суперпозицией сигналов от δ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3/α-Al_2O_3 фаз, соответственно. При дальнейшем повышении температуры прокалки (1200 °С и выше) на спектрах наблюдается только сигнал от α-Al_2O_3, что хорошо согласуется с данными других методов.

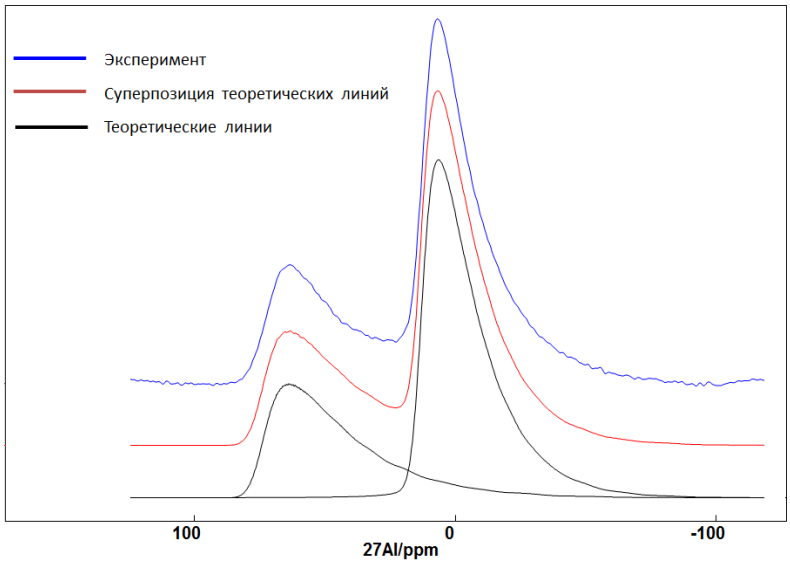


Рисунок 3.28. Разложение на линии ^{27}Al 14 кГц MAS спектра образца Al_2O_3, прокаленного при температуре 650 °С, единственная фаза – γ-Al_2O_3.

Таблица 3.8. Эволюция фазового состава образцов Al_2O_3 при высокотемпературных обработках по данным ЯМР.

Т прокалки, °С	Фазовый состав
650	γ-Al_2O_3
1000	5% α-Al_2O_3, 95% δ-Al_2O_3
1100	55% α-Al_2O_3, 45% θ-Al_2O_3
1200	α-Al_2O_3
1300	α-Al_2O_3
1400	α-Al_2O_3

Таким образом, проведенное методом твердотельного ЯМР исследование эволюции локального окружения ядер ^{27}Al в системе Al_2O_3 при

высокотемпературных обработках, сопровождающихся фазовыми превращениями, позволило идентифицировать и оценить концентрацию γ, δ и θ фаз, возникающих в ходе последовательных превращений псевдобемитной γ-Al_2O_3 фазы в корунд (α-Al_2O_3).

Поскольку, как уже отмечалось ранее, собственные поверхностные центры оксида алюминия играют важную роль в стабилизации ионных форм палладия, образцы Al_2O_3, прокаленные при двух ключевых температурах (1000 и 1180 °C), были исследованы методом ЭПР спиновых зондов. В данном случае, для исследования электрон-донорных центров в качестве молекулы-зонда традиционно использовали ТНБ, а для оценки количества электрон-акцепторных центров – антрацен. Соответствующие спектры показаны на рисунке 3.29. ЭПР сигнал антрацена, ионизированного на электрон-акцепторных центрах образца Al_2O_3-1000, представляет собой синглет с g = 2.003 и шириной линии 8 Гс (рисунок 3.29*а*). Типичный ЭПР спектр, наблюдаемый после адсорбции ТНБ, представлен на рисунке 3.29*б*. Спектр соответствует анион-радикалам ТНБ, образовавшихся на электрон-донорных центрах, как было описано выше. После прокалки образца при 1180 °C концентрация центров обоих типов (при их наличии) становится ниже предела обнаружения данным методом. Таким образом, максимальной температурой прокалки носителя при условии сохранения поверхностных центров, ответственных за стабилизацию палладия, является 1000 °C. Именно эта температура была выбрана для дальнейших исследований катализаторов с нанесенным палладием.

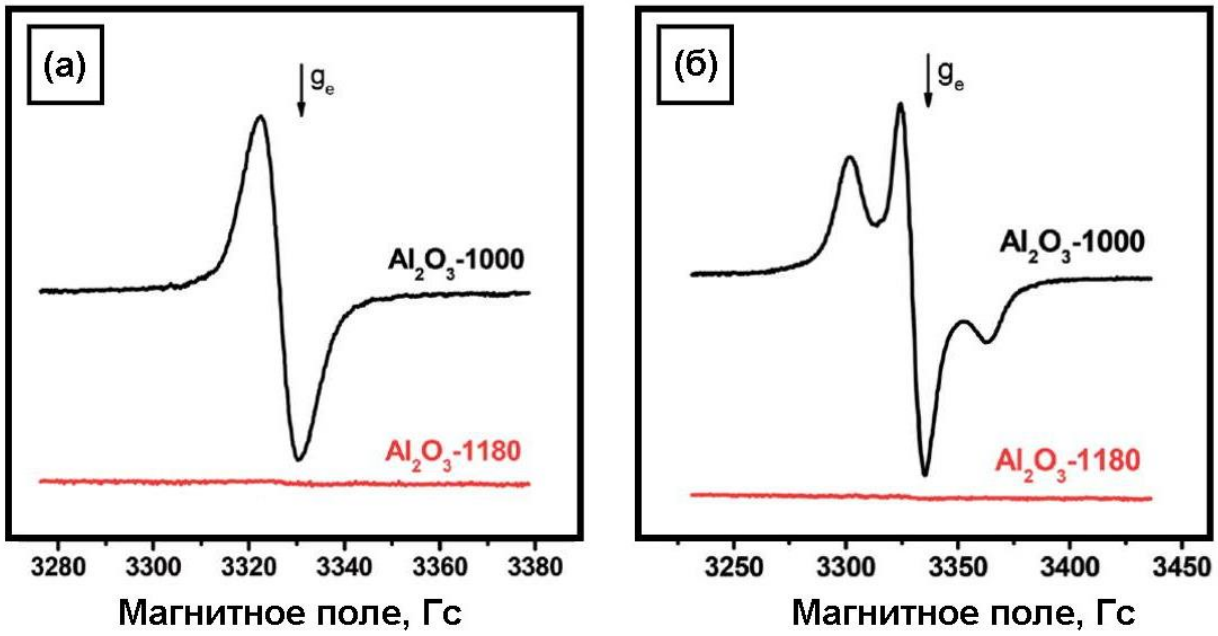


Рисунок 3.29. ЭПР спектры радикалов, образующихся после адсорбции антрацена (*а*) и ТНБ (*б*) из раствора толуола на образцах Al_2O_3, прокаленных при 1000 и 1180 °С.

3.4.2. Исследование физико-химических свойств палладиевых катализаторов на основе гамма и дельта фаз оксида алюминия

Описанные в настоящем разделе результаты были получены с использованием оксида алюминия, прокаленного при температуре 720 и 1000 °С. Термическую обработку проводили в течение 6 часов. В соответствии с представленными в предыдущем разделе данными, носитель, прокаленный при 720 °С, содержит чистую гамма фазу с развитой поверхностью (182 $м^2/г$). Носитель после 1000 °С состоит из δ-фазы, а также содержит α- и θ-Al_2O_3 фазы, доля которых в зависимости от времени прокалки может варьироваться в интервале 1-5 %. В данном случае удельная поверхность носителя значительно ниже (~ 90 $м^2/г$), и присутствуют фазовые неоднородности. Основное отличие этого оксида заключается в том, что фазовые переходы, которые могут происходить в реакционных условиях, уже завершены.

Как уже отмечалось выше, стабилизационные эффекты нанесения палладия в наибольшей степени проявляются, когда его содержание в катализаторе не превышает концентрацию электрон-донорных центров (т.е. до 0.5 мас.% Pd).

Поэтому в данном сопоставительном исследовании были использованы низкопроцентные образцы, содержащие 0.12 мас.% палладия. Данные метода спиновых зондов для исследуемых образцов катализаторов и носителей представлены на рисунке 3.30. На представленных спектрах хорошо виден эффект нанесения палладия на Al_2O_3. Увеличение концентрации анион-радикалов ТНБ наблюдается в случае как гамма-, так и дельта-фазы. Следует также отметить, что нанесение палладия приводит к изменению формы сигнала ЭПР, что подтверждает стабилизацию палладия на донорных центрах носителя. В количественном отношении, детектируемые концентрации радикалов для образцов 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12% Pd/δ-Al_2O_3 имеют близкие значения.

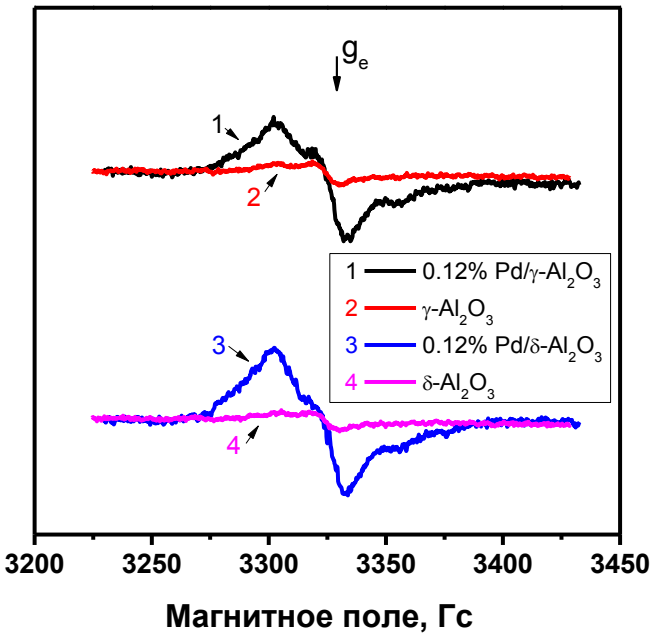


Рисунок 3.30. ЭПР спектры анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ на поверхности чистых носителей и Pd/Al_2O_3 катализаторов, содержащих 0.12 мас.% палладия. Перед адсорбцией ТНБ образцы были прокалены при 170 °С в течение 10 часов для удаления с поверхности воды.

Для оценки размера частиц активного компонента был применен метод ЭСДО. Как уже было показано, данный метод обладает высокой чувствительностью и позволяет характеризовать состояние нанесенного палладия, находящегося в виде изолированных ионов Pd^{2+}, а также частиц PdO и Pd^0.

Известно, что интенсивность полосы поглощения d-d перехода пропорциональна концентрации палладия, а образование частиц PdO приводит к трансформации полосы d-d перехода в край полосы поглощения с характерным значением ширины запрещенной зоны (E_g) ~2.35 эВ. Характерный диапазон размеров частиц PdO, для которых величина E_g меняется достаточно быстро, составляет от 1 до 20 нм, что и делает метод ЭСДО уникальным для экспресс-анализа среднего размера частиц палладия [340].

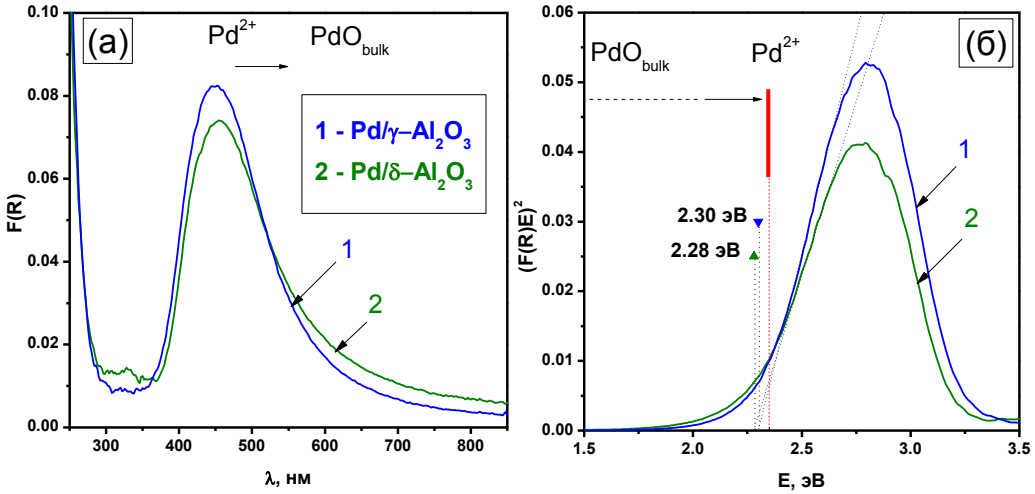


Рисунок 3.31. (*а*) ЭСДО спектры для образцов Pd/δ-Al_2O_3 и Pd/γ-Al_2O_3; (*б*) Спектры края поглощения в координатах Тауца.

ЭСДО спектры для образцов Pd/δ-Al_2O_3 и Pd/γ-Al_2O_3, а также спектры края поглощения в координатах Тауца представлены на рисунке 3.31. Представленные данные свидетельствуют о том, что в исходном состоянии палладий находится в виде изолированных форм Pd^{2+} и частиц PdO малого размера с близкими значениями E_g ~2.26-2.3 эВ. Для Pd/γ-Al_2O_3 характерны несколько меньшие средние размеры частиц PdO (E_g ~ 2.3 ± 0.01 эВ) в сравнении с образцом Pd/δ-Al_2O_3 (E_g ~ 2.26 ± 0.015 эВ). В целом, можно отметить, что состояние нанесенного палладия для двух исследуемых образцов схоже.

Не выявило особых различий между образцами и тестирование в реакции гидрогенолиза этана, используемой для детектирования поверхностной концентрации палладия. Соответствующие температурные зависимости

конверсии этана для катализаторов 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12% Pd/δ-Al_2O_3 представлены на рисунке 3.32. В пределах погрешности эксперимента, образцы ведут себя практически аналогично, что указывает на одинаковую степень дисперсности нанесенного палладия.

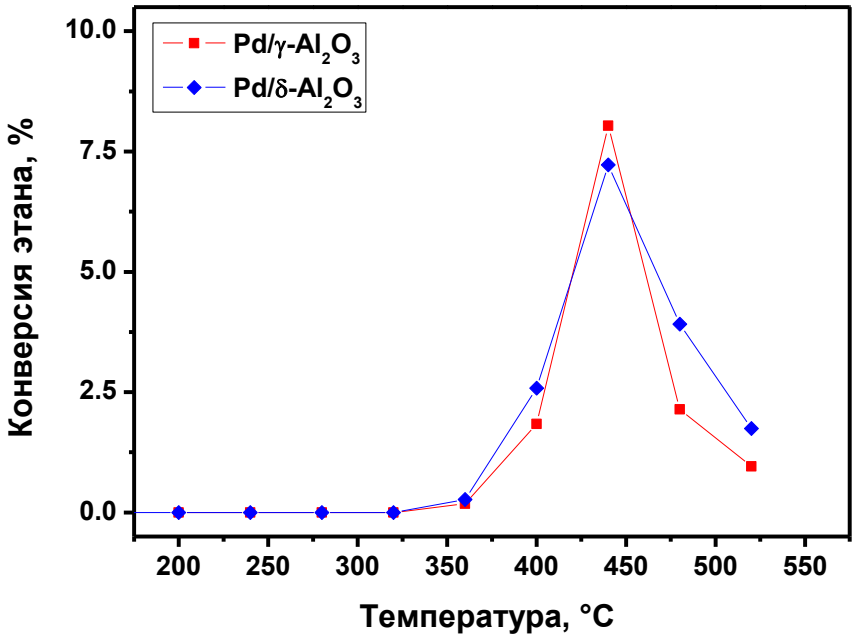


Рисунок 3.32. Температурные зависимости конверсии этана для катализаторов 0.12%Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12%Pd/δ-Al_2O_3.

3.4.3. Сравнительный анализ активности и стабильности палладиевых катализаторов на основе гамма и дельта фаз оксида алюминия

Каталитическая активность исследуемых образцов была испытана в условиях трехмаршрутного катализа. Особенностью данных реакционных условий является наличие в реакционной среде, помимо монооксида углерода, углеводородов (пропан, пропилен) и оксида азота NO. Также, в ходе испытания в каталитических циклах варьируется соотношение окислитель/топливо от стехиометрического значения (λ = 1.003) до восстановительных условий (λ = 0.95).

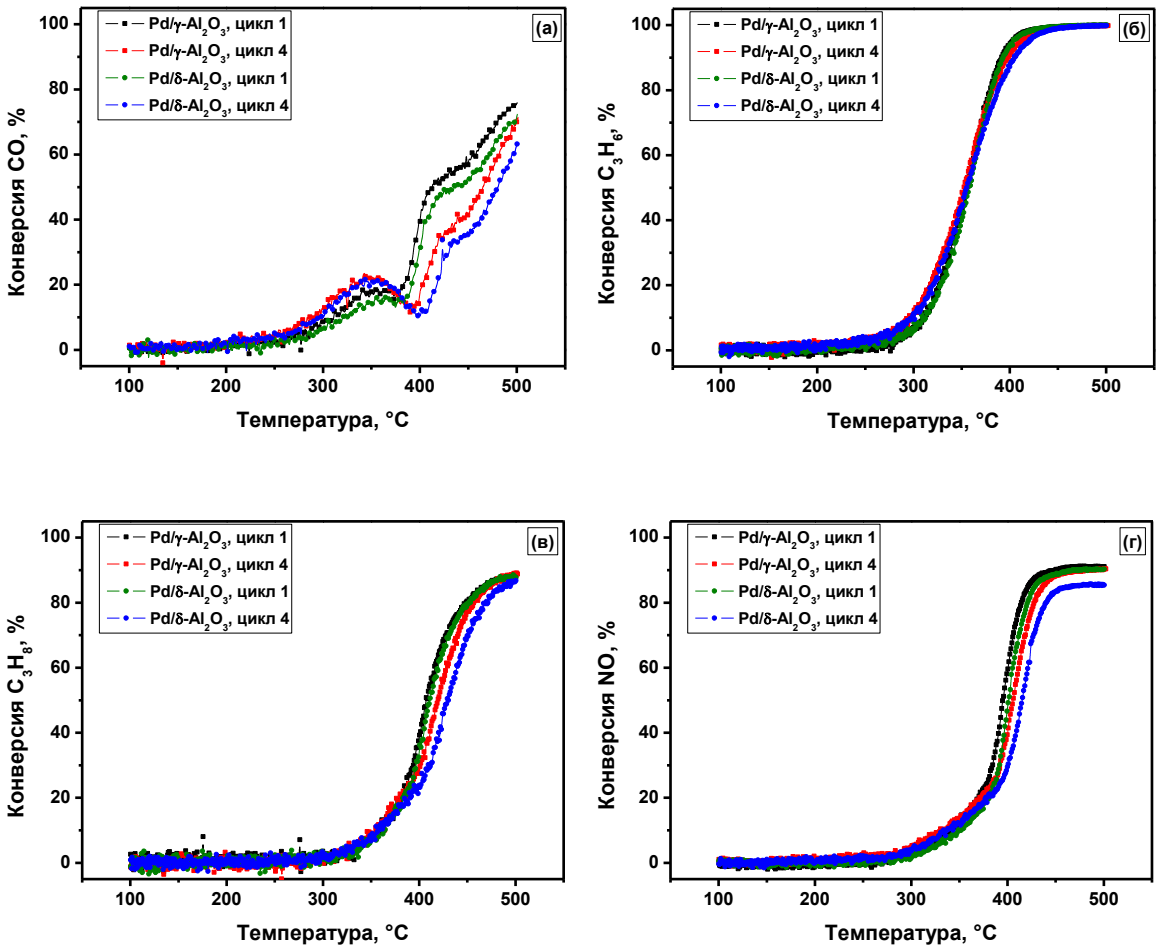


Рисунок 3.33. Температурные зависимости конверсии CO (*а*), C_3H_6 (*б*), C_3H_8 (*в*) и NO (*г*) в первом (λ = 1.003) и четвертом (λ = 0.95) каталитических циклах для катализаторов 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12% Pd/δ-Al_2O_3.

Результаты тестирования палладиевых катализаторов на основе гамма и дельта фаз оксидов алюминия представлены на рисунке 3.33. Видно, что температурные зависимости превращения всех анализируемых компонентов в случае катализатора 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 находятся левее на 2-5 °C (в области более низких температур), чем таковые для образца 0.12% Pd/δ-Al_2O_3. Данные отличия находятся в пределах погрешности эксперимента и поэтому их можно считать незначительными. Также следует отметить, что для всех реакций наблюдается смещение экспериментальных кривых в сторону больших температур при смене реакционных условий, включая реакцию восстановления оксидов азота. Данный факт указывает на то, что процесс активации молекул NO на монометаллических

Pd/Al_2O_3 катализаторах с низким содержанием палладия не реализуется в должной мере.

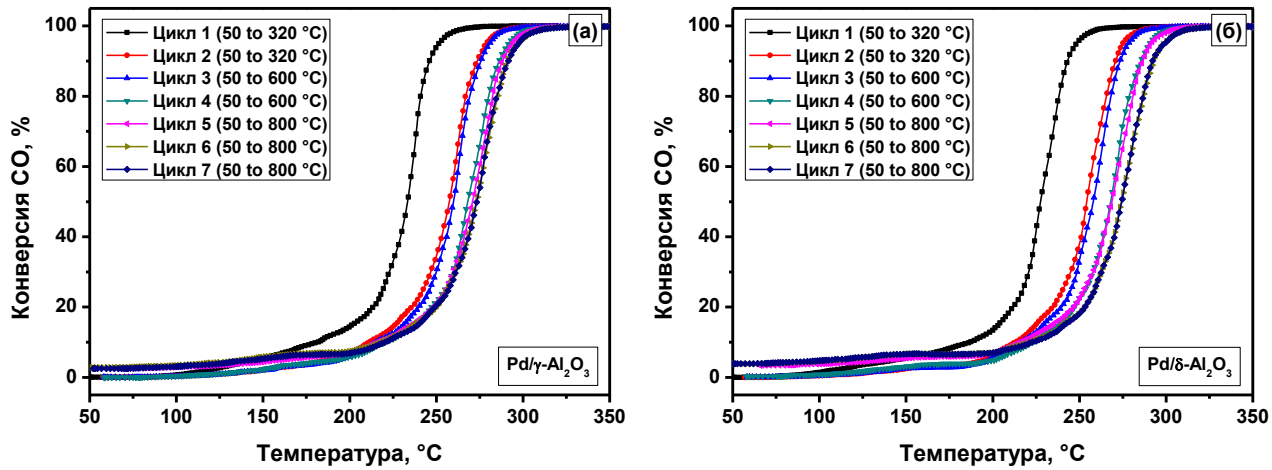


Рисунок 3.34. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для катализаторов 0.12%Pd/γ-Al_2O_3 (*а*) и 0.12%Pd/δ-Al_2O_3 (*б*).

На рисунке 3.34 представлены температурные зависимости конверсии CO, полученные в условиях ФТС для катализаторов 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12% Pd/δ-Al_2O_3. Тестирование в условиях ФТС позволяет проводить экспресс-анализ термической стабильности катализаторов при трех температурах: 320, 600 и 800 °C. В целом, поведение исследуемых катализаторов также является схожим. В ходе первого каталитического цикла происходит взаимодействие активных центров с реакционной средой и их модификация, связанная в основном, как было описано выше, с удалением гидроксильного покрова и образованием карбонатно-карбоксилатных групп. Далее наблюдается стационарная работа обоих катализаторов в температурном интервале 50-320 °C (2 и 3 циклы). Нагрев образцов до 600 °C приводит к незначительной дезактивации и смещению кривых окисления в сторону более высоких температур, причиной чему является усиление взаимодействия палладия с носителем. Дальнейшие каталитические циклы, в том числе нагрев до 800 °C, не оказывают значимого влияния на положение экспериментальных кривых. Оба катализатора 0.12% Pd/γ-Al_2O_3 и 0.12% Pd/δ-Al_2O_3 проявляют стабильность в пределах погрешности измерений.

3.4.4. Заключение

На основании проведенного изучения роли фазовых превращений носителя в дезактивации монометаллических Pd/Al_2O_3 катализаторов можно заключить, что при температурах термического старения свыше 1100 °C 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, то частицы палладия агломерируют в более крупные конгломераты или оказываются частично инкапсулированными в объеме носителя. Термическое старение в области температур 900-1050 °C 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 несущественно. 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/Al_2O_3 катализаторов термическая обработка носителя при температурах до 1000-1050 °C, а также термическое старение палладий-содержащих катализаторов при температурах до 800 °C 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.

Результаты, представленные в разделе 3.4, опубликованы в совместных статьях [374-376].

3.5. Роль электрон-донорных центров носителя в стабилизации палладиевых катализаторов (на примере ZrO_2)

Как уже отмечалось ранее, стабилизация нанесенных благородных металлов в виде изолированных атомов (ионов), проявляющих высокую каталитическую активность, наблюдается только при достаточно низкой их концентрации и обусловлена наличием на поверхности оксидных носителей координационно-ненасыщенных центров. Например, в случае $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализатора такие центры прочно связываются с атомами нанесенного металла и препятствуют их спеканию при повышении температуры [377, 378]. Аналогичные результаты были получены и для $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов окисления CO с низким содержанием нанесенного металла [379]. Донорные центры для поверхности $\gamma\text{-}Al_2O_3$ хорошо известны уже давно, и для изучения их свойств разработаны методики спиновых зондов [303, 304, 380]. Можно полагать, что другие оксидные носители, имеющие собственные донорные центры, могут вести себя аналогично оксиду алюминия и будут способны стабилизировать на них нанесенный палладий. Так, важная роль электрон-донорных центров поверхности в стабилизации изолированных атомов палладия была продемонстрирована для системы Pd/MgO [322].

С другой стороны, удобным и хорошо изученным носителем для таких экспериментов является ZrO_2, используемый в качестве носителя или модификатора оксидных носителей при синтезе катализаторов на основе благородных металлов [381], в том числе в составе катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопов [30, 99, 101, 104, 110, 117, 137, 142, 235, 288-290, 292, 294, 316, 348, 382-391]. Оксид циркония тоже обладает собственными донорными центрами [392-394]. Настоящий раздел посвящен установлению взаимосвязи концентрации палладий-содержащих центров, возникающих при нанесении палладия на ZrO_2 и диагностируемых методом спиновых зондов, с активностью Pd/ZrO_2 катализаторов в реакции окисления CO. Для данного исследования была синтезирована серия Pd/ZrO_2 катализаторов с содержанием палладия от 0.2 до 2.0 мас.%.

3.5.1. Исследование физико-химических свойств Pd/ZrO_2 катализаторов

Для установления возможного влияния нанесенного палладия на текстурные характеристики носителя ZrO_2 образцы с минимальным (0.2 мас.%) и максимальным (2.0 мас.%) содержанием палладия были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. В таблице 3.9 представлены значения удельной поверхности для образцов после сушки при 110 °C и прокалки при 500 °C. Видно, что процедура прокалки приводит к существенному снижению удельной поверхности исходного носителя ZrO_2 (более чем в 2 раза). При этом нанесение палладия на носитель не приводит к значимым изменениям удельной поверхности.

Таблица 3.9. Влияние термических обработок на удельную поверхность чистого носителя ZrO_2 и Pd/ZrO_2 катализаторов с содержанием палладия 0.2 и 2.0 мас.%.

Образец	Сушка при 110 °C	Прокалка при 500 °C
ZrO_2	273	126
0.2% Pd/ZrO_2	275	124
2% Pd/ZrO_2	268	123

Образец 2%Pd/ZrO_2, содержащий максимальное количество нанесенного палладия, был исследован методом РФА. На рисунке 3.35 показаны дифрактограммы для данного образца, а также для носителя ZrO_2 после сушки при 110 °C и прокалки при 500 °C. Видно, что в результате прокалки происходит формирование кристаллической структуры ZrO_2, чему соответствует появление соответствующих рефлексов на дифрактограмме. Следует отметить, что фазовую модификацию оксида циркония (кубическая или тетрагональная) достаточно трудно различить методом РФА ввиду близости параметров решетки [395]. В то же время, широкие пики фазы ZrO_2 свидетельствуют о наличие мелких кристаллитов. На дифрактограмме для палладий-содержащего катализатора также хорошо видна увеличенная область в районе 33°, относящаяся к дисперсной фазе PdO. Следует отметить, что для других образцов с меньшим содержанием металла

подобные изменения в дифрактограммах относительно чистого носителя не наблюдались.

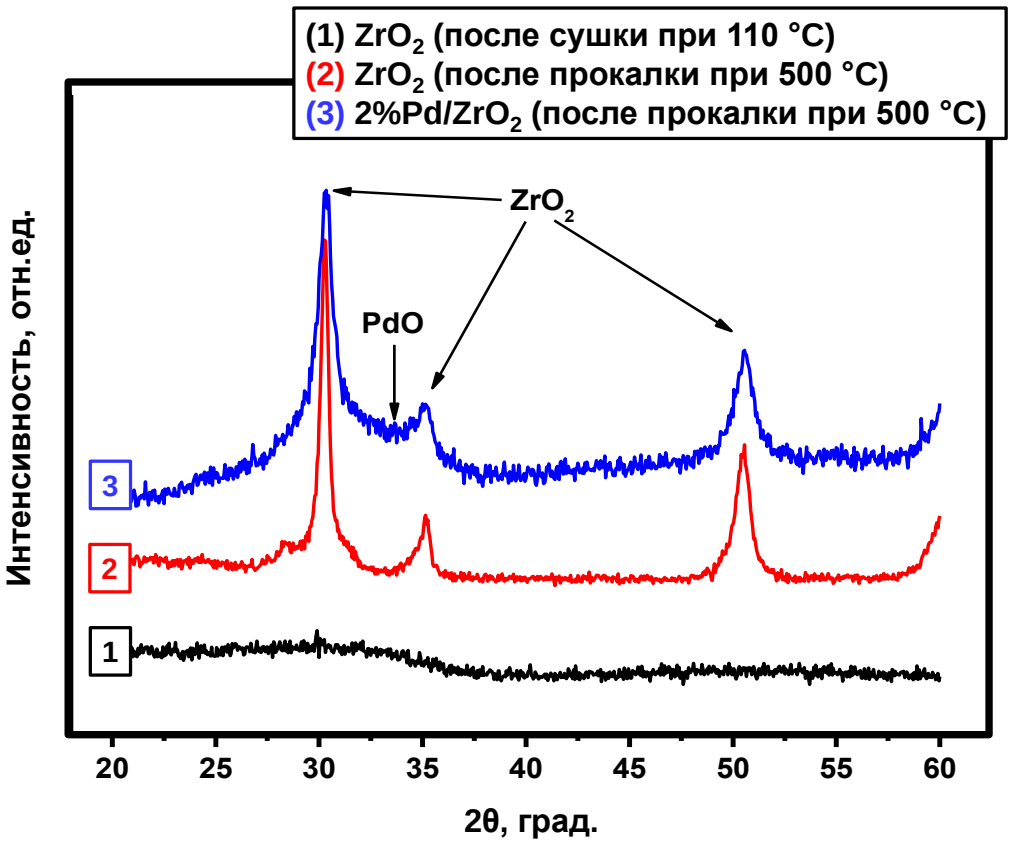


Рисунок 3.35. РФА дифрактограммы носителя ZrO_2 (после сушки при 110 °C и прокалки при 500 °C) и катализатора 2.0%Pd/ZrO_2.

Результаты температурно-программированного восстановления носителя и образцов Pd/ZrO_2 катализаторов с содержанием палладия 0.2, 0.4 и 1.2 мас.% представлены на рисунке 3.36. Из профилей ТПВ следует, что для всех палладий-содержащих образцов характерно наличие как минимум двух форм палладия: частиц PdO и дисперсных форм окисленного палладия, стабилизированного на поверхности носителя. Увеличение содержания палладия изменяет соотношение этих форм, а также приводит к смещению положения соответствующих пиков на кривых ТПВ. Так, увеличение концентрации Pd от 0.2 до 0.4 мас.% немного уменьшает количество поверхностно-стабилизированных форм палладия. При этом наблюдается смещение низкотемпературного пика (~ 100-150 °C), соответствующегой частично восстановленным формам PdO. Появление большого пика, относящегося к объемному оксиду PdO, а также значительное

смещение пика при 300 °C, что указывает на ослабление взаимодействия металл-носитель, наблюдалось в случае образца 1.2%Pd/ZrO_2. Для этого образца также характерно выделение водорода (отрицательный пик около 90 °C) при разложении гидрида палладия PdH_2 [234, 316, 317], который, как известно, образуется только в результате восстановления объемного оксида PdO.

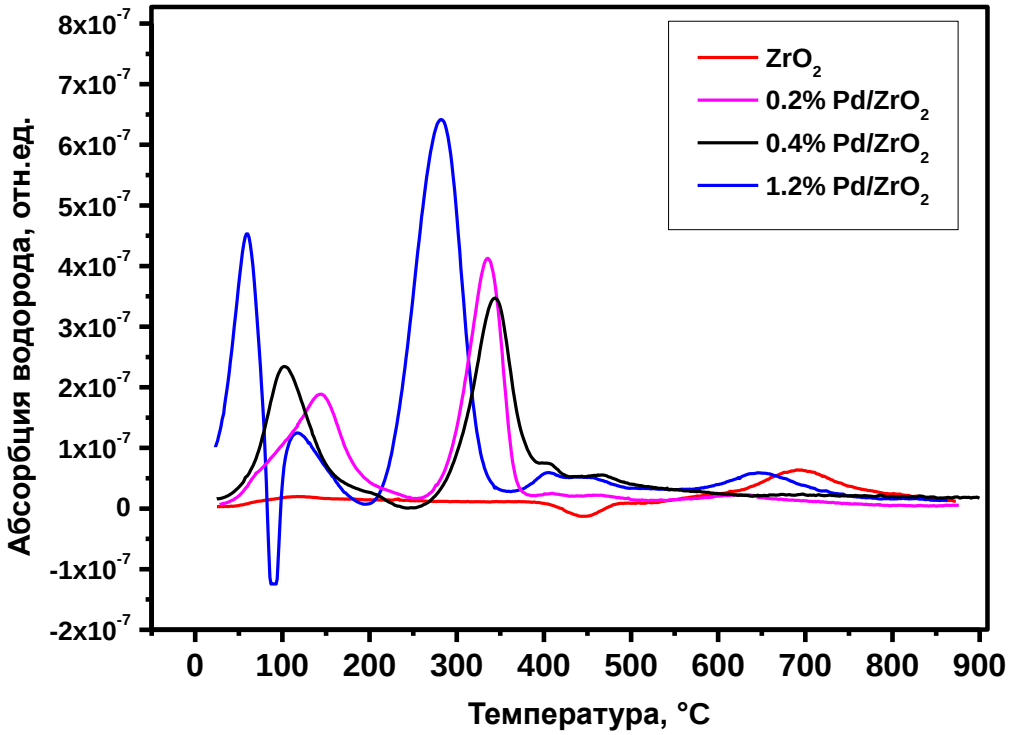


Рисунок 3.36. ТПВ профили чистого носителя ZrO_2 и катализаторов Pd/ZrO_2 с содержанием палладия 0.2, 0.4 и 1.2 мас.%. Все образцы прошли процедуры сушки при 110 °C и прокалки при 500 °C до проведения ТПВ экспериментов.

Исследование палладий-содержащих образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунки 3.37 и 3.38) показало, что при большом содержании палладия в катализаторе, например, в случае образца 2.0% Pd/ZrO_2, палладий распределен по поверхности носителя неравномерно. Частицы PdO локализованы преимущественно вблизи или вдоль межфазных границ оксида циркония. При содержании палладия менее 1 мас.% (образец 0.8% Pd/ZrO_2), большая его часть находится в высокодисперсном состоянии и занимает аналогичные позиции. Средний размер частиц в данном случае составляет 1.5 нм.

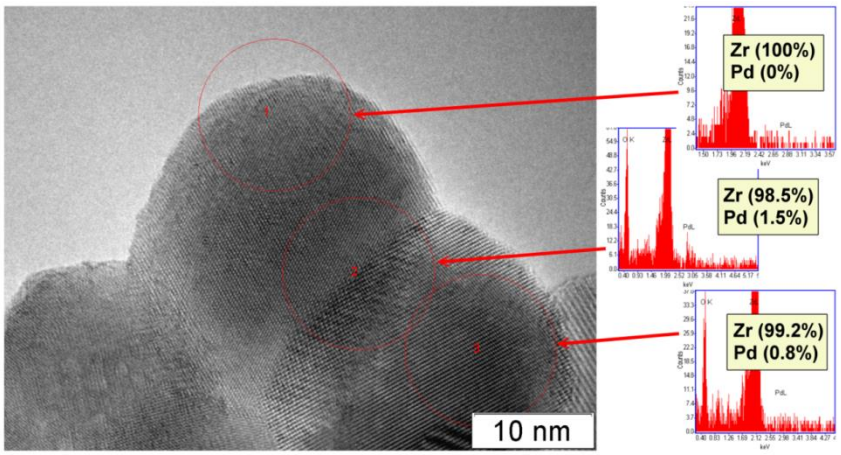


Рисунок 3.37. Микроснимок ПЭМ катализатора 2.0% Pd/ZrO_2 (после прокалки при 500 °C) и данные энергодисперсионного анализа для выделенных областей.

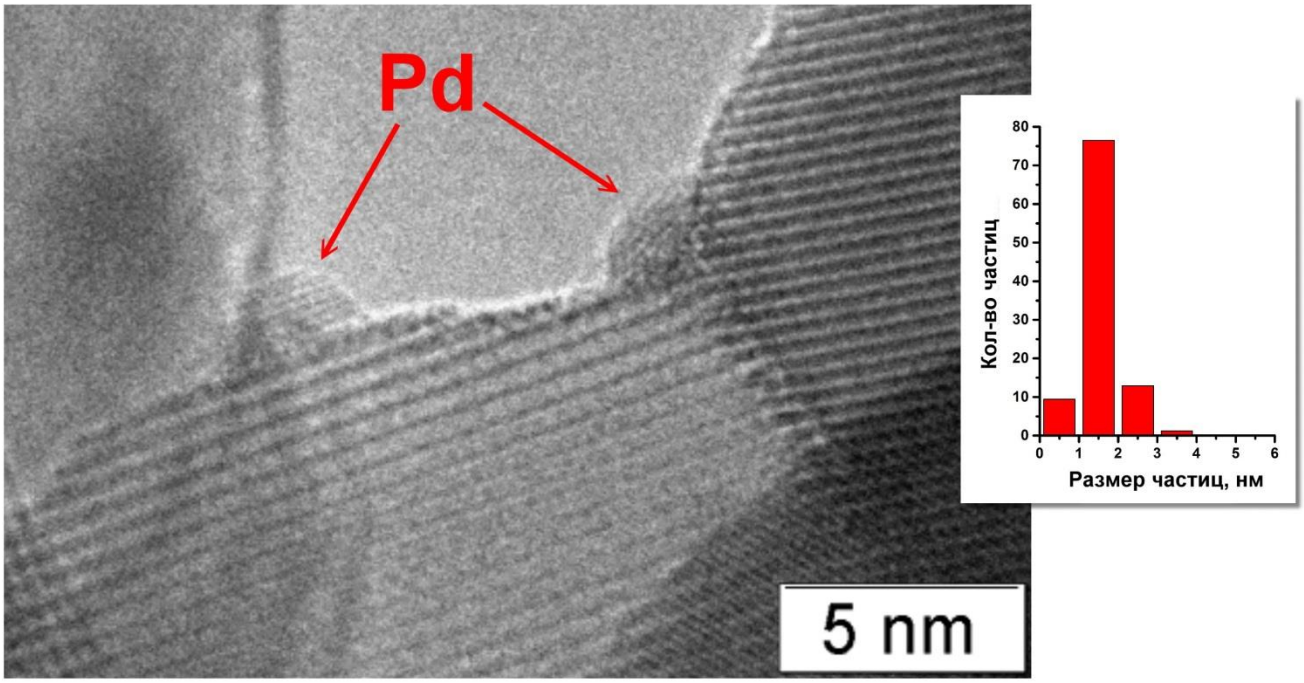


Рисунок 3.38. Микроснимок ПЭМ катализатора 0.8% Pd/ZrO_2 (после прокалки при 500 °C) и распределение частиц палладия по размерам.

3.5.2. Исследование Pd/ZrO_2 катализаторов методом спиновых зондов

Ранее уже было показано, что условия стабилизации анион-радикалов $ТНБ^-$ на донорных центрах поверхности γ-Al_2O_3 кардинально изменяются при нанесении палладия и при наличии значительных количеств хемосорбированной воды [323, 359, 360]. Именно концентрация «аномальных» анион-радикалов (g_{av} = 2.006, A_{zz} = 26.5 Гс), детектируемых для Pd/γ-Al_2O_3 систем, активированных

при низких температурах, хорошо коррелирует с активностью образцов в реакции окисления CO. Данный подход был использован для исследования активных центров Pd/ZrO_2 катализаторов.

На рисунке 3.39 приведены ЭПР спектры радикалов, возникающих на образцах ZrO_2 и Pd/ZrO_2, активированных при 100 и 500 °C. В случае высокотемпературной активации (рисунок 3.39*а*), для образцов с нанесенным палладием концентрация радикалов заметно больше, чем для исходного носителя ZrO_2 (2.0×10^{18} спин/г и 7.3×10^{17} спин/г, соответственно). По магниторезонансным параметрам данные радикалы близки к обычным анион-радикалам на поверхности Al_2O_3 (g_{av} = 2.004, $2A_{zz}$ = 61 Гс). Кардинально ситуация изменяется в случае гидратированной поверхности ZrO_2 и Pd/ZrO_2 (рисунок 3.39*б*). Так, после активации образцов при температуре 100 °C их поверхность покрыта хемосорбированной водой в количестве, близком к монослою. Хорошо видно, что адсорбированная вода блокирует донорные центры ZrO_2 и образования радикалов при адсорбции ТНБ практически не происходит, что согласуется с имеющимися литературными данными о необходимости высокотемпературной дегидратации образцов оксидов для образования анион-радикалов TNB^-. В то же время, для Pd/ZrO_2 образца наблюдается интенсивный сигнал ЭПР от радикалов со значением g_{av} = 2.007.

Подобные тенденции в изменении магниторезонансных параметров известны в литературе для протонированных нитроксильных радикалов в растворах [396]. В связи с этим, можно предположить, что протонирование радикалов имеет место и в гетерогенной системе для образцов $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и Pd/ZrO_2 в присутствии значительных количеств хемосорбированной воды. Нанесение палладия модифицирует уже существующие на поверхности оксида донорные центры таким образом, что их чувствительность по отношению к хемосорбированной воде существенно снижается.

На рисунке 3.40 приведены ЭПР спектры спиновых зондов для Pd/ZrO_2 катализаторов с различным содержанием нанесенного палладия и соответствующие им концентрации радикалов. Хорошо видно, что основной

прирост количества детектируемых радикалов наблюдается в интервале концентраций нанесенного палладия 0.2-0.8 мас.%.

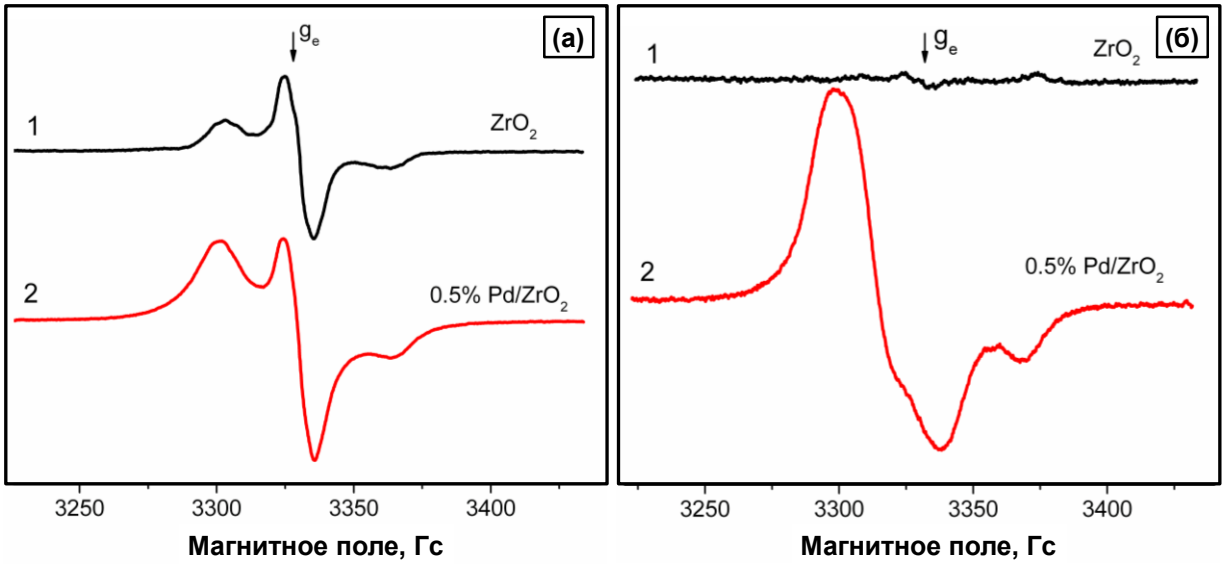


Рисунок 3.39. ЭПР спектры анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ из раствора в толуоле на ZrO_2 (1) и 0.5% Pd/ZrO_2 (2). Активация при 500 °С (*а*) и 100 °С (*б*).

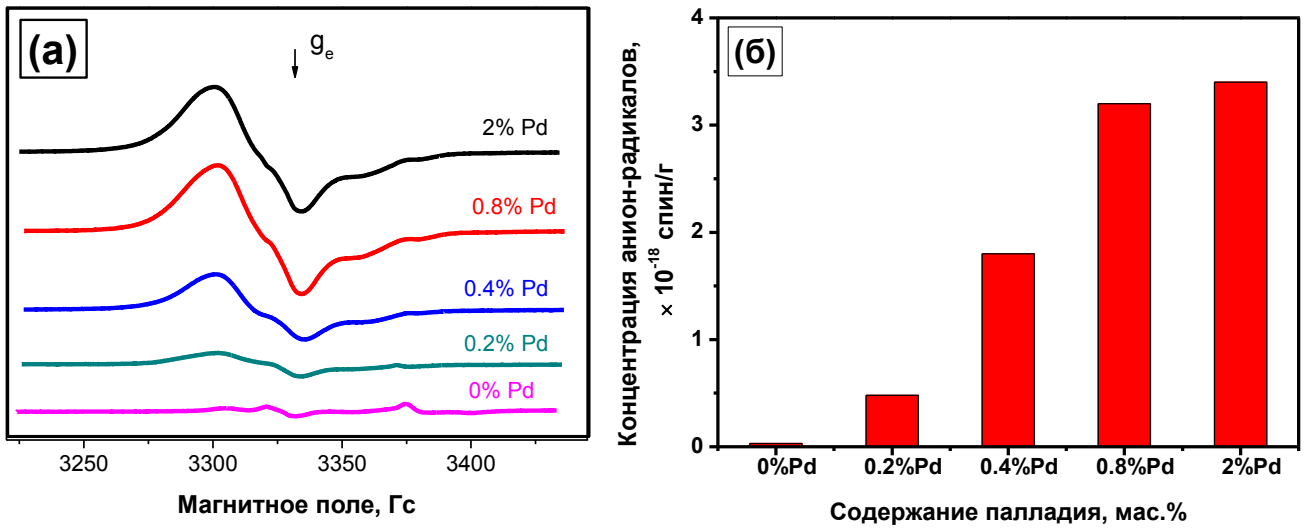


Рисунок 3.40. (*а*) ЭПР спектры анион-радикалов, возникающих после адсорбции ТНБ из раствора в толуоле на Pd/ZrO_2 катализаторах с различным содержанием нанесенного палладия. Активация при 300 °С. (*б*) Соответствующая концентрация анион-радикалов ТНБ.

В целом, полученные для носителя ZrO_2 данные аналогичны результатам, описанным ранее для оксида алюминия. Предельная концентрация донорных

центров для ZrO_2 составила ≈ 3×10^{18} спин/г или ≈ 4×10^{16} спин/м^2, что также не превышает 1% монослоя его поверхности. Хорошо видно, что для образцов Pd/ZrO_2, активированных при низких температурах, как и в случае Pd/Al_2O_3 систем, наблюдаются «аномальные» спектры анион-радикалов ТНБ, вероятнее всего обусловленные эффектом протонирования. Кроме того, так же как и в случае Pd/Al_2O_3 системы, основной прирост количества анион-радикалов ТНБ наблюдается в области концентрации нанесенного палладия менее 1%.

3.5.3. Каталитическая активность Pd/ZrO_2 катализаторов в условиях ФТС

Ранее, в разделе 3.2, была продемонстрирована высокая активность атомарно-диспергированных ионных форм палладия, нанесенных на Al_2O_3, в реакции окисления CO. В настоящем разделе представлены данные о каталитической активностью образцов Pd/ZrO_2 катализаторов и их корреляции с результатами метода спиновых зондов.

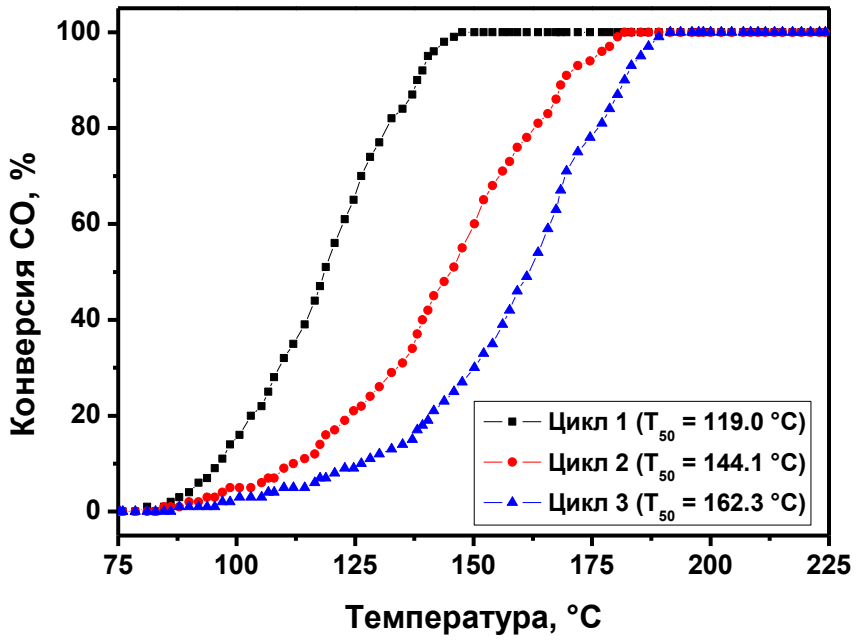


Рисунок 3.41. Температурные зависимости конверсии CO для катализатора 1.2 Pd/ZrO_2 в трех последовательных циклах.

На рисунке 3.41 приведено типичное поведение катализатора Pd/ZrO_2 в трех каталитических циклах для температурного интервала 50-320 °C. Смещение

экспериментальных кривых в высокотемпературную область в каждом последующем цикле указывает на дезактивацию катализатора, что, как уже отмечалось, характерно для монометаллических палладиевых катализаторов. В таблице 3.10 представлены значения T_{50} для всей серии исследуемых образцов. Видно, что при малом содержании палладия дезактивация в циклах менее значительна, чем в случае высокопроцентных образцов.

Таблица 3.10. Температуры 50% превращения CO (T_{50}) в трех каталитических циклах для образцов Pd/ZrO_2 с различным содержанием палладия.

Образец	Номер цикла		
	1	2	3
0.2% Pd/ZrO_2	208.6	211.7	212.9
0.4% Pd/ZrO_2	161.3	169.1	173.5
0.5% Pd/ZrO_2	155.1	168.3	172.6
0.8% Pd/ZrO_2	178.3	180.7	185.1
1.2% Pd/ZrO_2	119.0	144.1	162.3
2.0% Pd/ZrO_2	102.6	134.1	150.4

Образцы катализатора с максимальным содержанием палладия (2.0% Pd/ZrO_2) до и после каталитических циклов были исследованы методом фотоэлектронной спектроскопии. Соответствующие РФЭ-спектры линий Zr3p и Pd3d показаны на рисунке 3.42. На основе анализа приведенных спектров можно предположить, что в исходном состоянии палладий в катализаторе находится в виде металлических частиц ($E_{св}$ = 335.9 эВ). В результате взаимодействия катализатора с реакционной средой энергия связи Pd3d линии увеличивается до 336.6 эВ, что характерно для окисленного палладия Pd^{2+}, в частности, для PdO. Атомные соотношения палладия к другим элементам, рассчитанные на основе данных РФЭС, сведены в таблице 3.11. Как следует из представленных данных, поверхностная концентрация палладия снижается в ходе каталитических циклов.

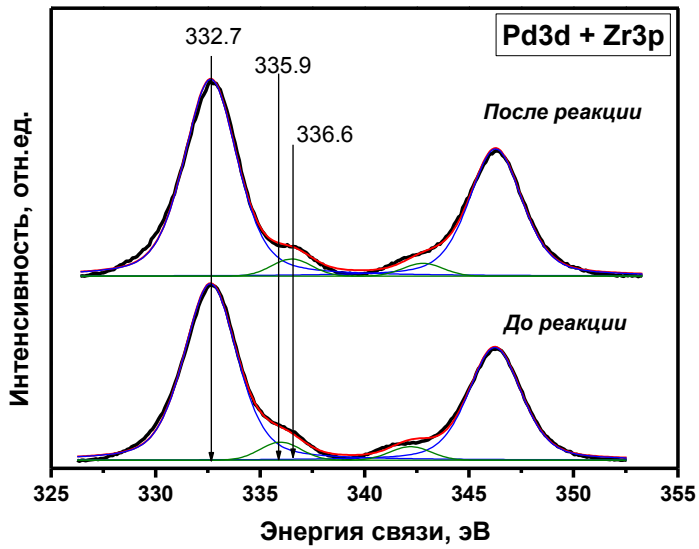


Рисунок 3.42. РФЭ-спектры катализатора 2.0 Pd/ZrO_2 до и после испытания в трех каталитических циклах.

Таблица 3.11. Атомные соотношения элементов в катализаторе 2.0 Pd/ZrO_2 по данным РФЭС.

Образец	**Pd/Zr**	**Pd/C**	**Pd/O**
До реакции	0.026	0.016	0.012
После трех циклов	0.022	0.017	0.008

Схожий результат был получен при исследовании катализаторов в тестовой реакции гидрогенолиза этана. В таблице 3.12 представлены данные для катализатора 1.2% Pd/ZrO_2. Были испытаны образцы в исходном состоянии, а также после первого, третьего и шестого циклов. Видно, что удельная поверхность палладия значительно снижается от цикла к циклу, что может указывать как на спекание наночастиц в более крупные агломераты, так и на образование поверхностных карбонатно-карбоксилатных структур.

Состояние активных центров катализаторов Pd/ZrO_2 до и после проведения каталитических циклов было также изучено с использованием метода спиновых зондов. На рисунке 3.43 приведены данные для образцов, прогретых на воздухе перед проведением тестирования при температуре 200 °C (*а*) и 400 °C (*б*). Видно, что в случае дегидратации свежего и испытанного образцов при 400 °C их

спектры практически совпадают (рисунок 3.43*б*). Близкие значения концентрации детектируемых анион-радикалов можно объяснить регенерацией исходного состояния катализатора в ходе такой обработки. Снижение температуры активации до 200 °С (рисунок 3.43*а*) приводит к значительным различиям в концентрации TNB^- радикалов для исходного образца и образца после трех каталитических циклов, что хорошо коррелирует с падением каталитической активности, а также с данными методов РФЭС и тестовой реакции гидрогенолиза этана.

Таблица 3.12. Удельная поверхность палладия в катализаторе 1.2% Pd/ZrO_2 по данным тестовой реакции гидрогенолиза этана.

Образец	**Удельная поверхность палладия, $м^2/г$**
Исходный	425
После 1 цикла	254
После 3 цикла	112
После 6 цикла	54

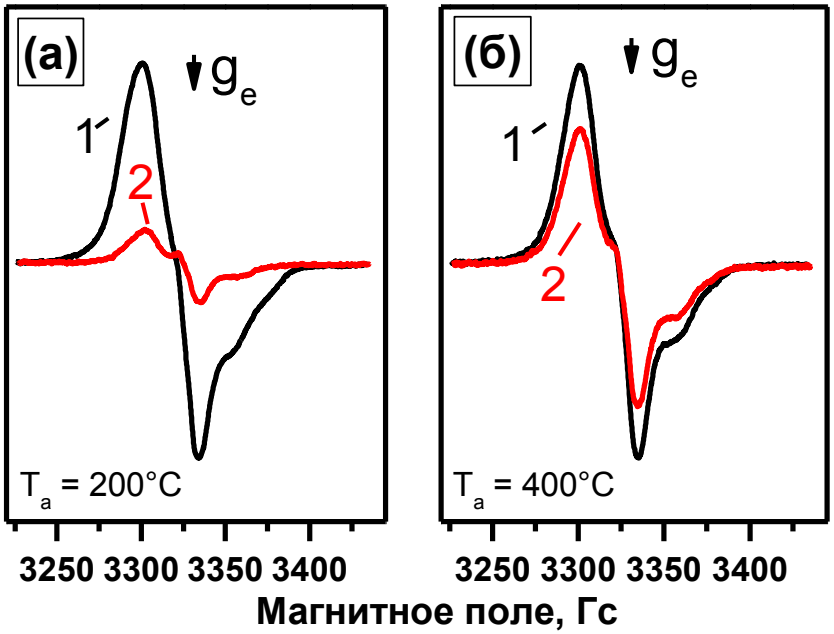


Рисунок 3.43. ЭПР спектры анион-радикалов, образующихся после адсорбции ТНБ на образцах 0.5% Pd/ZrO_2 до (1) и после 3-х каталитических циклов (2). Активация при 200 °С (*а*) и 400 °С (*б*).

Полученные результаты еще раз свидетельствуют в пользу того, что детектируемые с использованием метода спиновых зондов активные центры в Pd/Al_2O_3 и Pd/ZrO_2 катализаторах имеют непосредственное отношение к каталитически активным центрам в реакции окисления CO. Совершенно очевидно, что низкая температура активации образцов позволяет диагностировать активные центры именно для того состояния катализатора, которое характерно для него после проведения каталитической реакции.

Рисунок 3.44 демонстрирует взаимосвязь концентрации электрон-донорных центров (N) на поверхности Pd/ZrO_2 катализаторов с их каталитической активностью (числом оборотов и температурой T_{50}). Видно, что с увеличением концентрации центров значения T_{50} плавно снижаются (красная линия), что соответствует большей активности катализатора в целом. Данная корреляция подтверждает, что донорные центры, детектируемые методом спиновых зондов, непосредственно вовлечены в каталитический процесс. В то же время, с точки зрения удельной каталитической активности, влияние концентрации донорных центров имеет более сложный характер. В данном случае, в качестве меры активности было использовано число оборотов катализатора, рассчитанное как отношение количества молекул CO, превращенных за 1 секунду, к количеству поверхностных атомов палладия в катализаторе (по данным тестовой реакции гидрогенолиза этана). Изначально, число оборотов возрастает экспоненциально до значения N, соответствующего содержанию палладия в образце 0.8 мас.%. При дальнейшем увеличении концентрации центров, что соответствует большему содержанию палладия в катализаторе, наблюдается практически линейное падение числа оборотов. Полученная зависимость позволяет заключить, что концентрация палладия 0.8 мас.% является оптимальной величиной, позволяющей, с одной стороны, равномерно распределить и стабилизировать палладий в дисперсном виде на поверхности оксида циркония, а также достичь достаточную концентрацию поверхностных донорных центров, проявляющих высокую каталитическую активность.

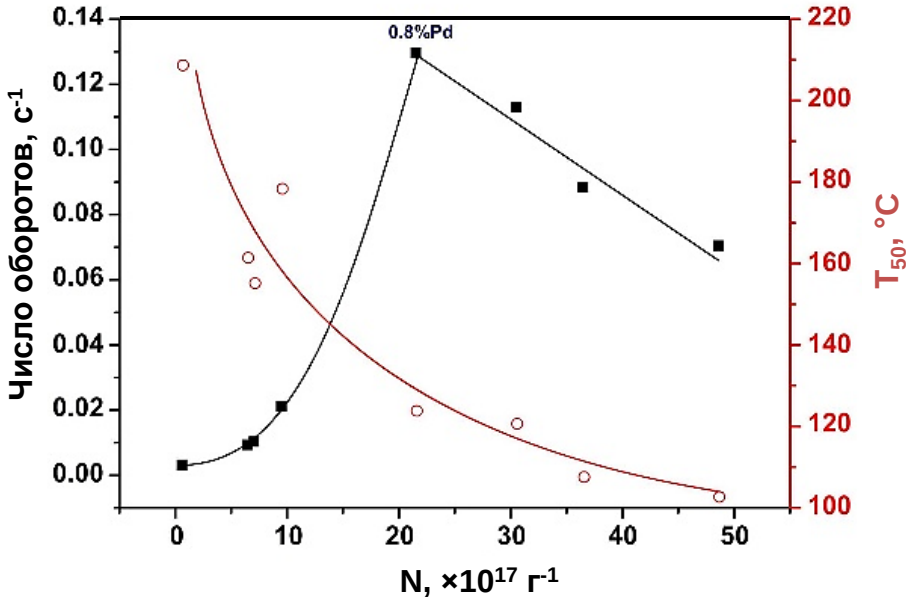


Рисунок 3.44. Взаимосвязь числа оборотов катализатора, температуры 50% конверсии CO и концентрации электрон-донорных центров на поверхности Pd/ZrO_2 катализаторов. Число оборотов было рассчитано для температуры 150 °C.

3.5.4. Заключение

Описанные в настоящем разделе результаты подтверждают высказанную ранее гипотезу о важной роли собственных донорных центров носителя в стабилизации атомарно-диспергированных форм палладия на оксидных носителях. Метод спиновых зондов, используемый ранее для изучения $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов, оказался также эффективен для исследования активных центров Pd/ZrO_2 катализаторов. Концентрация таких центров в катализаторе коррелирует с концентрацией донорных центров на поверхности носителя и в случае оксида циркония не превышает величины $(3\text{-}5)\times10^{18}$ центров/г. 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 CO при дальнейшем увеличении содержания палладия не наблюдается.

Результаты, представленные в разделе 3.5, опубликованы в совместной статье [397].

3.6. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию монометаллических палладий-содержащих систем на основе оксидных носителей можно заключить следующее:

1. Атомарно диспергированные формы нанесенного палладия играют определяющую роль в протекании исследуемых каталитических реакций. В случае катализаторов на основе γ-Al_2O_3 с малой концентрацией нанесенного палладия (от 0.02 до 0.5 мас.%) стабилизация ионов Pd^{2+} происходит на специфических донорных центрах носителя. Концентрация таких центров на использованном носителе γ-Al_2O_3 невелика и составляет около $1\text{-}2\times10^{19}$ центров/г. Подобные центры обусловлены наличием на поверхности координационно ненасыщенных структур, находящихся на высокоиндексных гранях нанокристаллов, либо на расположенных между ними ребрах и вершинах. Так, например, результаты метода ТПВ однозначно свидетельствуют о значительно более высокой стабильности в среде водорода изолированных ионов Pd^{2+} по сравнению с частицами PdO. В то же время, именно концентрация этих ионов определяет активность системы Pd/γ-Al_2O_3 в процессе каталитического окисления CO.

2. Донорные центры, детектируемые с помощью методики спиновых зондов, присутствуют не только на поверхности оксида алюминия. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для катализатора Pd/ZrO_2 при малых концентрациях нанесенного металла проявляются аналогичные эффекты, что и для системы Pd/Al_2O_3. Концентрация донорных центров на поверхности в случае оксида циркония не превышает величины $(3\text{-}5)\times10^{18}$ центров/г. После их заполнения на поверхности носителя начинается формирование наночастиц палладия, а также фазы PdO, что приводит к значительному снижению удельной каталитической активности.

3. Показано, что важным фактором, влияющим на условия стабилизации активных центров на Pd/γ-Al_2O_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. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания высокоактивных катализаторов, содержащих низкие концентрации нанесенного палладия, для процессов окисления CO и углеводородов.

4. Показано, что дезактивация монометаллических Pd/Al_2O_3 катализаторов в ходе термического старения при температурах свыше 1100 °C связана с интенсификацией фазовых переходов γ-фазы оксида алюминия в δ-, θ- и α-фазы. Данные процессы сопровождаются резким снижением удельной поверхности, объема порового пространства носителя, в результате чего частицы палладия агломерируют в более крупные конгломераты или оказываются частично инкапсулированными в объеме носителя. Термическое старение в области температур 900-1050 °C приводит к снижению удельной поверхности всего в два раза ввиду перехода γ-фазы в δ-фазу. При этом концентрация поверхностных электрон-донорных центров, ответственных за стабилизацию ионов палладия, уменьшается несущественно, что связано с формированием новых центров на участках фазовой неоднородности, появление которых связано с образованием малых количеств θ- и α-фаз.

ГЛАВА 4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

4.1. Введение

В последние десятилетия нанесенные родий-содержащие катализаторы привлекают особое внимание исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, а также высокой каталитической активности в ряде окислительных и восстановительных процессов [398-409]. В частности, такие катализаторы широко применяются для парциального и полного окисления углеводородов [148] и спиртов [405], окисления монооксида углерода [148, 410], восстановления оксидов азота [398, 404] и гидрирования адипонитрила [401]. Также следует отметить такие реакции, катализируемые системами на основе родия, как паровой реформинг пропана [406], присоединительная циклизация алкинилиминов [407], бензильное фторирование трихлорацетимидатов [408] и метанолиз борана аммиака [409]. Среди перечисленных достоинств родия именно способность катализировать реакции восстановления оксидов азота в условиях, близких к стехиометрическим, сделала его неотъемлемым компонентом трехмаршрутных катализаторов [3, 5, 9, 411-415]. В качестве носителей для родий-содержащих трехмаршрутных катализаторов чаще всего применяют системы на основе оксидов алюминия и церия [92, 141, 148, 402, 403, 416-422]. Относительно жесткие условия эксплуатации катализаторов вынуждают производителей применять различные модификаторы и допирующие добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики носителей. В частности, для повышения термической стабильности γ-Al_2O_3 его допируют оксидами циркония или лантана, как правило, в количествах, не превышающих 3-4 мас.% [72-74, 423, 424]. В случае CeO_2, важна не только термическая стабильность, но и емкость по кислороду, а также способность сохранять эту емкость после длительного термического воздействия [80, 85, 88, 98, 117, 257, 260, 270, 276, 385, 425-427]. Эффективными добавками для этих целей, помимо оксидов циркония и лантана, выступают иттрий, празеодим, неодим и ряд других редкоземельных металлов [115, 126, 385, 386, 428].

С другой стороны, следует отметить, что относительно других благородных металлов нанесенный родий характеризуется необычным высокотемпературным взаимодействием с носителями. Так, начиная с умеренных температур (~600 °C), родий интенсивно взаимодействует с оксидом алюминия и практически полностью исчезает с его поверхности [429, 430]. Сильное взаимодействие «металл-носитель» и уменьшение поверхностной концентрации родия приводят к существенному снижению каталитической активности, причем в большинстве случаев данный дезактивационный процесс является необратимым [145, 150]. К факторам, определяющим силу взаимодействия «металл-носитель», относятся такие параметры как исходное содержание родия в катализаторе и дисперсность его частиц [141]. Следует также отметить, что схожее высокотемпературное поведение Rh-содержащих катализаторов наблюдается и в случае носителей на основе оксида церия [148].

Настоящая глава посвящена детальному исследованию высокотемпературных процессов взаимодействия родия как с чистыми носителями (γ-Al_2O_3, CeO_2), так и с носителями, модифицированными оксидами лантана и циркония. Особое внимание было уделено остаточной поверхностной концентрации родия, локализации родия в объеме носителя, а также изменениям, происходящим непосредственно с носителем. Дополнительно был исследован эффект высокотемпературной реактивации катализаторов, возникающий при определенных условиях термического воздействия.

4.2. Необратимая диффузия ионов родия в объем оксида алюминия

Как уже было отмечено, высокотемпературная обработка катализаторов Rh/γ-Al_2O_3 приводит к сильному взаимодействию «металл-носитель», в результате чего поверхностная концентрация родия значительно снижается. В основе данного явления лежит диффузия ионов Rh^{3+} с поверхности в объем носителя. Процесс особенно интенсифицируется в окислительной атмосфере при повышенных температурах (800 °C и более) [400, 429, 431-436]. В литературе отмечается, что в ряде случаев процесс может иметь обратимый характер, когда последующее прокаливание в восстановительной атмосфере приводит к

появлению поверхностных форм родия и восстановлению каталитической активности [429, 431]. Следует особо подчеркнуть, что в большей части опубликованных работ содержание нанесенного родия превышает 0.5 мас.%. При этом значимый интерес с практической точки зрения представляют катализаторы, содержащие существенно меньшие количества активного металла. Подобные катализаторы работают при высоких (вплоть до 900-1050 °C) температурах, поэтому крайне важно знать их поведение в этом температурном диапазоне. В этих условиях наряду с процессами диффузии нанесенного металла неизбежно протекание фазовых превращений носителя, сопровождающихся образованием фазы корунда (α-Al_2O_3). Степень фазового превращения в значительной степени зависит от наличия химических примесей и модификаторов в составе исходного оксида алюминия, а также от технологии его синтеза. Поскольку ионы родия могут диффундировать в объем носителя, то можно предположить, что они могут входить и в объем образующихся частиц фазы корунда. Можно также предположить, что скорость диффузии Rh^{3+} ионов в корунде при рассматриваемых температурах должна быть незначительна, что неминуемо должно привести к необратимости процесса. К настоящему времени в литературе отсутствуют сведения о возможной роли подобных процессов в дезактивации Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов. Всего скорее, это обусловлено сложностью детектирования низких концентраций ионов родия в объеме носителя с использованием традиционных физико-химических и каталитических методик. В то же время использование методов оптической спектроскопии (в первую очередь люминесценции) чрезвычайно эффективно для детектирования как примесных ионов Cr^{3+}, так и специально вводимых ионов Rh^{3+} в корунде. Применение метода лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии позволяет, с одной стороны, использовать естественные примеси ионов Cr^{3+} (~10^{-3}-10^{-2} мас.%) для исследования фазовых превращений γ-Al_2O_3 с образованием θ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 фаз на самых начальных стадиях этого процесса, когда чувствительности метода рентгенофазового анализа оказывается недостаточно, а с другой – селективно детектировать ионы Rh^{3+} в фазе корунда [437].

В настоящем разделе представлены результаты исследования особенностей процессов высокотемпературного старения Rh/Al_2O_3 катализаторов с содержанием родия от 0.01 до 1.0 мас.% в окислительной атмосфере. Количественное определение концентрации родия на поверхности катализатора проводили методом тестовой реакции гидрогенолиза этана. Особое внимание уделено исследованию внедрения Rh^{3+} ионов в фазу корунда, образующуюся в объеме носителя, а также установлению влияния этих ионов на температуру фазовых превращений оксида алюминия.

4.2.1. Определение концентрации родия на поверхности носителя методом тестовой реакции гидрогенолиза этана

Как уже упоминалось ранее, эффективным методом определения поверхностной концентрации нанесенных металлов является тестовая реакция гидрогенолиза этана. Данная реакция протекает только на металлах [222-225], что обусловливает необходимость предварительного восстановления образцов в атмосфере водорода. Активность катализаторов коррелирует с удельной поверхностью металлического родия, а, следовательно, и с его поверхностной концентрацией. В случае нанесенного родия, метод является чувствительным даже к его незначительным концентрациям. Мерой каталитической активности принято считать начальную скорость реакции при степенях превращения менее 10%, а также положение соответствующей кривой температурной зависимости конверсии этана. Чем больше содержание металлического высокодисперсного родия в образце, тем ниже температура зажигания катализатора и тем выше скорость, что отражается в виде более крутого подъема кривой. Температурная область, в которой родий-содержащие катализаторы проявляют активность, находится в интервале 200-400 °C, и именно при этих температурах проводили тестирование исследуемых образцов.

Изначально была исследована серия модельных катализаторов $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$, концентрацию родия в которых варьировали от 0.01 до 1.0 мас.%. Температурные зависимости конверсии этана для образцов этой серии, предварительно

прокаленных при 630 °С, представлены на рисунке 4.1. Хорошо видно, что уменьшение концентрации родия приводит к смещению кривых в область более высоких температур. Так, например, для образцов, содержащих 0.01 и 1.0 мас.%, разница в положении кривых зажигания составляет 130 °С.

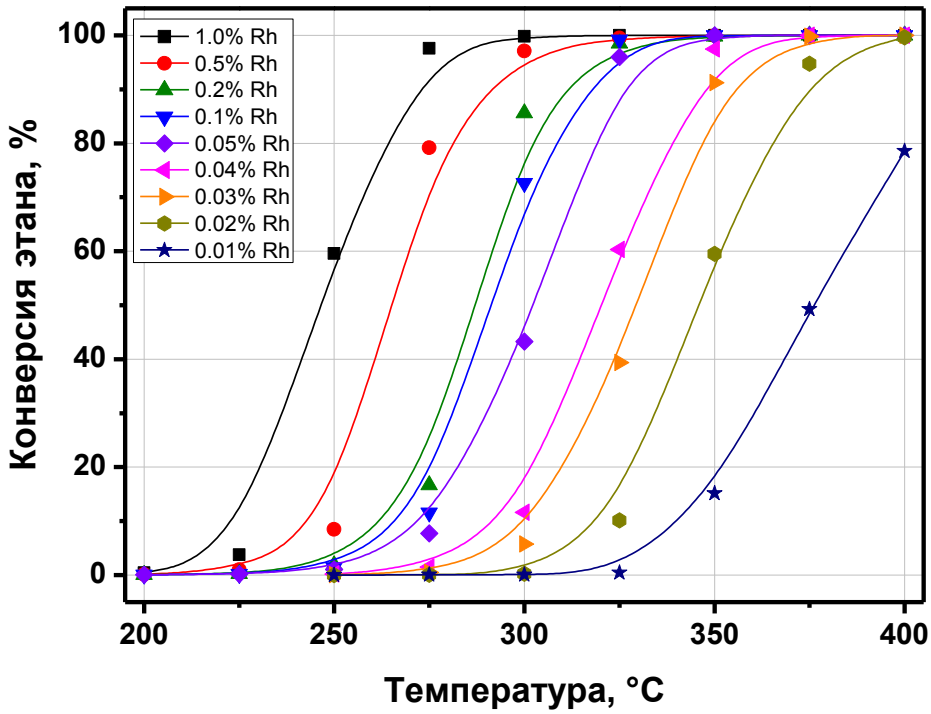


Рисунок 4.1. Температурные зависимости конверсии этана для образцов Rh/γ-Al_2O_3 с варьируемым содержанием родия.

На следующем этапе исследования образцы Rh/γ-Al_2O_3 были дополнительно прокалены при 830 и 1000 °С. На рисунке 4.2 представлены результаты испытания в реакции гидрогенолиза этана для образца 0.2%Rh/γ-Al_2O_3. Видно, что высокотемпературная обработка приводит к существенному падению активности в тестовой реакции. Уже после обработки при 830 °С кривая зажигания катализатора смещается более чем на 55 °С в сторону больших температур. Как следует из таблицы 4.1, после данного высокотемпературного воздействия на поверхности катализатора остается лишь 198 м.д. родия, что составляет 9.9% от его начального содержания. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит к дальнейшему падению активности. Так, после

обработки при 1000 °С содержание родия составило 169 м.д., что соответствует 8.5% от начального содержания.

Таблица 4.1. Влияние температуры прокаливания катализатора 0.2% $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ на поверхностную концентрацию родия.

№	Температура обработки, °С	Поверхностная концентрация Rh, м.д.	Доля Rh на поверхности носителя, %
1	630	2000	100.0
2	830	198	9.9
3	1000	169	8.5

Из проведенных исследований можно сделать несколько существенных выводов. Во-первых, рассмотренная каталитическая методика работает даже для концентраций родия 0.01 мас.%. Во-вторых, термическая предобработка при повышенных температурах приводит к интенсивной миграции родия с поверхности предположительно в объем носителя, вследствие чего поверхностная концентрация родия уменьшается более чем на порядок. В-третьих, критической является температура предобработки порядка 800 °С, при которой наблюдается наибольшее падение активности. Дальнейший подъем температуры прокаливания также приводит к снижению поверхностной концентрации родия, но уже менее значительно.

Итак, можно полагать, что весь ушедший с поверхности родий уходит в приповерхностный слой и объем носителя. Судя по литературным данным, при температурах 800–900 °С этот процесс носит в значительной степени обратимый характер [429, 431]. Это означает, что в этом диапазоне температур ионы Rh^{3+} обладают подвижностью и достаточно легко диффундируют в низкотемпературных модификациях оксида алюминия при наличии градиента их концентрации. Поэтому можно предположить, что продолжительная обработка при этих и более высоких температурах в окислительной атмосфере будет

сопровождаться достаточно равномерным распределением ионов в объеме оксида алюминия.

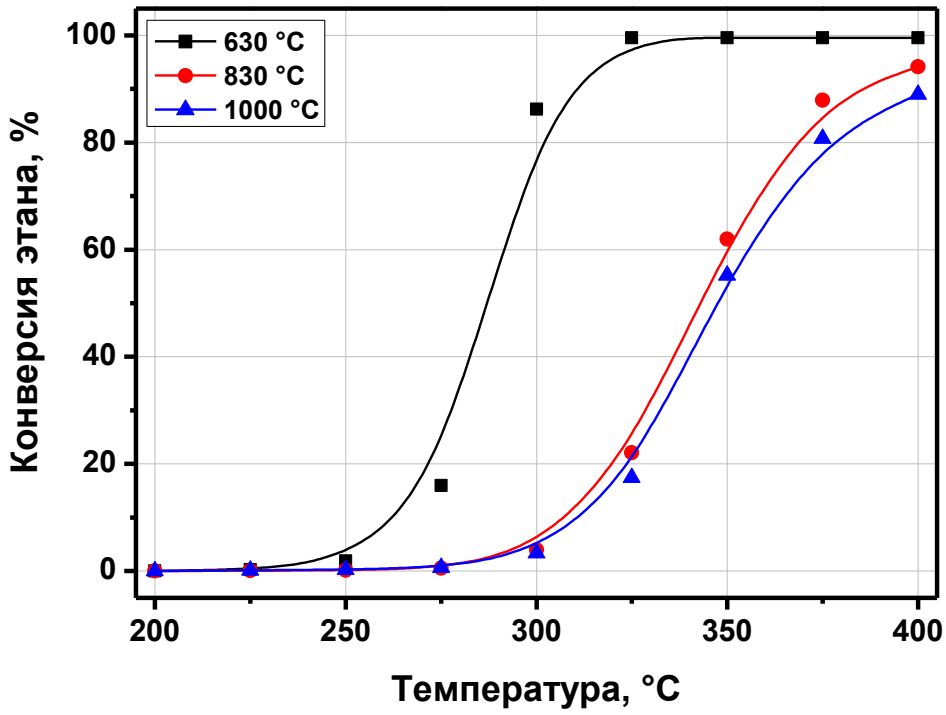


Рисунок 4.2. Температурные зависимости конверсии этана для образца 0.2%Rh/γ-Al_2O_3 после термической обработки при различных температурах.

4.2.2. Изучение диффузии родия носителя методом лазерно-индуцированной люминесценции

Известно, что для ионов Rh^{3+} ($4d^6$) в структуре корунда, занимающих низкоспиновые октаэдрические позиции, характерна полоса фосфоресценции при 670 нм с характерным временем затухания τ~ 0.6 мс при T = 300 K [437]. Спектр возбуждения состоит из хорошо разрешенных полос при 390 нм (25400 $см^{-1}$) и 320 нм (31200 $см^{-1}$), соответствующих разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, и полосы с переносом заряда с границей при 200 нм, что соответствует электронным спектрам диффузного отражения для Rh^{3+}/α-Al_2O_3, представленным на рисунке 4.3. Хорошо видно, что спектры диффузного отражения 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 $Rh^{3+}/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (630 °C) до 25125 $см^{-1}$ для объемных центров Rh^{3+} в фазе корунда (1200 °C).

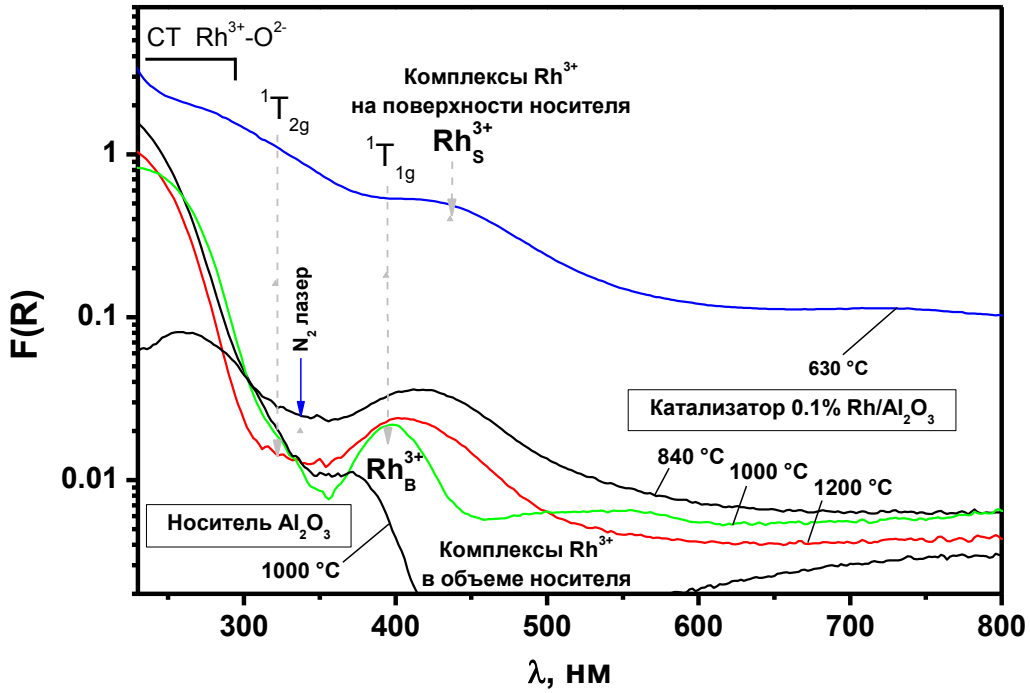


Рисунок 4.3. Электронные спектры диффузного отражения для образца 0.1%$Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ после термической обработки при различных температурах и чистого носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$. Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для $Rh^{3+}/\alpha\text{-}Al_2O_3$.

Для определения возможности образования центров люминесценции, характерных для $Rh^{3+}/\alpha\text{-}Al_2O_3$, были синтезированы и исследованы две серии $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов на носителях, отличающихся термостабильностью. Дополнительный образец оксида алюминия с низкой термической стабильностью претерпевал в большей степени фазовые превращения в корунд в процессе термостарения при 1000 °C. Из полученных данных хорошо видно, что интенсивность поглощения в области полосы $^1T_{1g}$ в ЭСДО спектрах линейно возрастает с ростом концентрации введенного родия (см. рисунок 4.4).

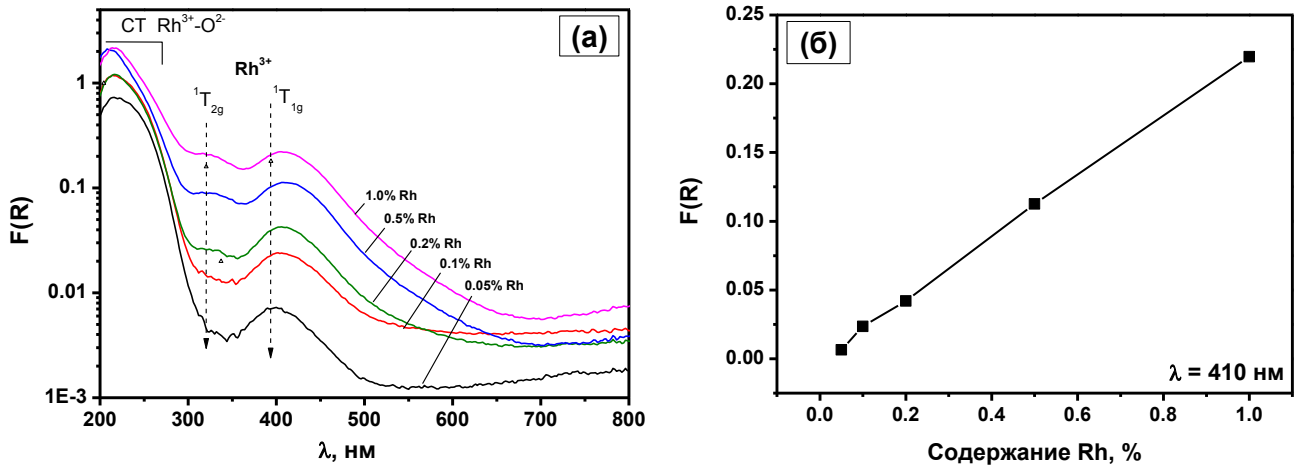


Рисунок 4.4. (*а*) Электронные спектры диффузного отражения для серии образцов Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов на основе носителя с низкой термической стабильностью после термической обработки при 1000 °C. Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g}\rightarrow$ $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+}/α-Al_2O_3. (*б*) Зависимость интенсивности абсорбции в области, соответствующей полосе $^1T_{1g}$ на ЭСДО спектрах, для данной серии катализаторов.

На рисунке 4.5 приведены типичные спектры люминесценции для образца 0.1%Rh/γ-Al_2O_3, прокаленного при различных температурах. Хорошо видно, что прокалка образца при 1000 и 1200 °C сопровождается появлением в спектрах люминесценции интенсивной полосы при λ = 670-680 нм, характерной для ионов Rh^{3+} в структуре корунда. Наряду с этой полосой, высокотемпературная обработка катализатора также сопровождается появлением интенсивного дублета R_α, соответствующего примесным ионам Cr^{3+} в структуре корунда [438]. Использование длины волны 337.1 нм для возбуждения люминесценции Rh^{3+}/α-Al_2O_3 в полосе $^1A_{1g}\rightarrow$ $^1T_{2g}$ и вне полос поглощения примесных ионов Cr^{3+} позволило отказаться от широкой полосы люминесценции, характерной для Cr^{3+} в низкотемпературных фазах Al_2O_3 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.

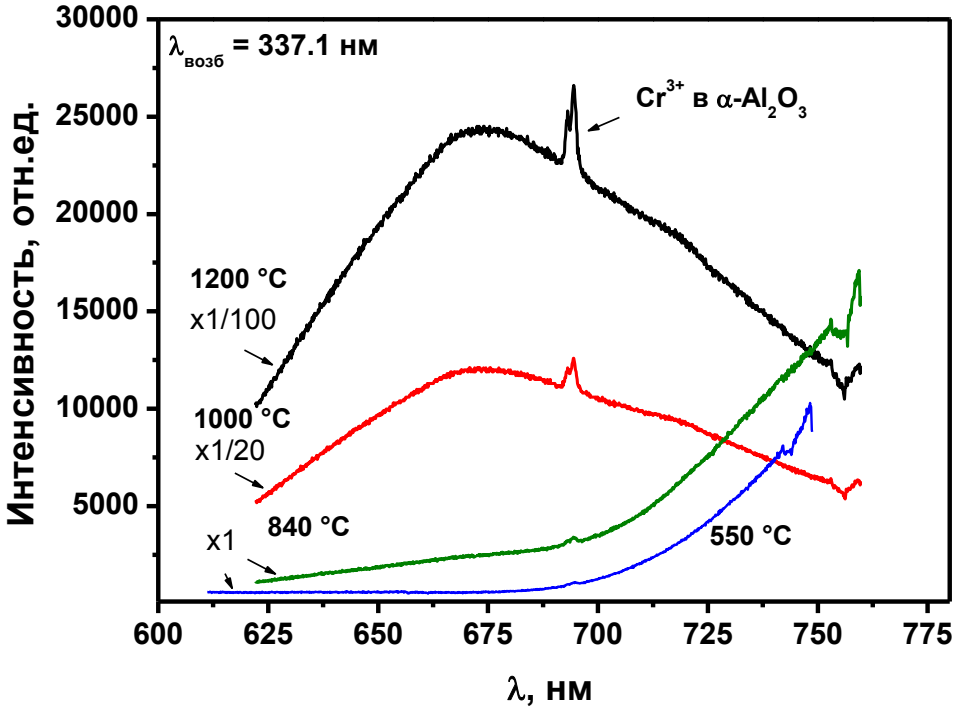


Рисунок 4.5. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции для образца 0.1%Rh/γ-Al_2O_3 после термической обработки при различных температурах.

В таблице 4.2 приведено сравнение данных метода лазерно-индуцированной люминесценции (ЛИЛ) и рентгенофазового анализа (РФА) для образцов катализатора 0.1%Rh/γ-Al_2O_3. Значения интенсивности люминесценции от ионов Rh^{3+} и Cr^{3+} представлены относительно образца, прокаленного при 1200 °C, поскольку для данного образца увеличение продолжительности прокалки не приводит к увеличению соответствующего значения интенсивности. Видно, что количественное содержание фазы корунда хорошо коррелирует с относительной интенсивностью люминесценции от ионов Cr^{3+} и Rh^{3+}, стабилизированных именно в этой фазе. Максимальная концентрация таких ионов заведомо достигается после 20 часовой прокалки образца при 1200 °C.

Таким образом, сопоставление данных двух методов позволяет заключить, что спектры люминесценции от ионов Cr^{3+} в корунде хорошо отражают реальную долю корунда в образце оксида алюминия. С учетом очень высокой чувствительности метода ЛИЛ эти примесные ионы можно использовать как внутренние зонды, позволяющие детектировать образование фазы α-Al_2O_3 на

самых ранних этапах. Концентрация ионов Rh^{3+} в корунде, измеренная методом ЛИЛ, также хорошо коррелирует с содержанием фазы α-Al_2O_3 в образце, образующейся в результате его прокалки. Это означает, что процесс образования корунда происходит в образце оксида алюминия, в объеме низкотемпературной фазы (δ-Al_2O_3) которого уже достаточно равномерно распределены ионы Rh^{3+}. Важно подчеркнуть, что концентрация этих ионов не изменяется существенно при образовании фазы α-Al_2O_3 в ходе прокалки образцов при 1000 °C.

Таблица 4.2. Относительная интенсивность полос люминесценции от ионов Rh^{3+} (λ = 670-680 нм) и Cr^{3+} (λ = 694 нм) и данные РФА для образцов катализатора 0.1%Rh/ γ-Al_2O_3, прокаленных при различных температурах в течение 20 часов.

T, °C	Данные ЛИЛ, %		Данные РФА, %		
	Rh^{3+}	Cr^{3+}	α	δ	γ
550	-	0.02	-	-	100
840	0.08	0.05	-	30	70
1000	9.9	7.5	10	90	-
1200	100	100	100	-	-

Таким образом, сам факт вхождения в регулярную структуру корунда ионов Cr^{3+} и Rh^{3+}, исходно растворенных в объеме низкотемпературных фаз оксида алюминия, не вызывает сомнения. Теоретически возможны два пути диффузии Rh^{3+} ионов в объем корунда. Во-первых, это может непосредственная диффузия ионов в уже образовавшуюся фазу корунда, однако, учитывая крайне низкую скорость диффузии при умеренных температурах (~ 1000 °C), этот путь маловероятен. Во-вторых, ионы могут внедряться в корунд в процессе формирования фазы α-Al_2O_3. В нашем случае второй механизм представляется более предпочтительным. Растворенные в объеме низкотемпературной фазы Al_2O_3 ионы Rh^{3+} захватываются формирующейся фазой корунда и стабилизируются в его структуре. Достаточно высокая подвижность составных частей кристаллической решетки оксида алюминия при фазовых превращениях

способствует эффективной диффузии примесных ионов Rh^{3+} в образующемся корунде и их достаточно равномерному распределению в его объеме. Средняя объемная концентрация этих ионов в образце при этом практически не изменяется. Именно поэтому интенсивность люминесценции от этих ионов, также как и от ионов Cr^{3+} хорошо отражает долю корунда в образце (таблица 4.2).

На рисунке 4.6 приведены спектры люминесценции для чистого носителя и образцов Rh/Al_2O_3 катализаторов с различной концентрацией нанесенного родия, прокаленных в одинаковых условиях (1000 °С, 20 часов). Для сравнения представлен спектр для образца $0.2\%Rh/Al_2O_3$, приготовленного на носителе с существенно меньшей термической стабильностью. По данным РФА, после такой термообработки фазовый состав термостабильного носителя представлен исключительно фазой δ-Al_2O_3, а наблюдаемый в спектрах дублет R_θ при $\lambda = 680$ нм, характерный для примесных ионов Cr^{3+} в θ-фазе Al_2O_3 [439], указывает на незначительное содержание в носителе θ-фазы. Фазовый состав всех образцов родий-содержащих катализаторов представлен исключительно δ-Al_2O_3. Приведенные на рисунке 4.6 спектры для образцов $0.2\%Rh/Al_2O_3$ и $0.5\%Rh/Al_2O_3$ свидетельствуют о том, что линия R_θ для них исчезает и появляется линия R_α, характерная для примесных ионов Cr^{3+} в корунде. При этом её интенсивность тем выше, чем выше концентрация ионов родия в образце.

Приведенные результаты убедительно свидетельствуют о том, что в случае термостабильного оксида алюминия со следами θ-фазы, введение ионов родия инициирует процесс образования зародышей фазы корунда, которые надежно детектируются по ЛИЛ спектрам примесных ионов Cr^{3+} на начальной стадии этого процесса. Для катализаторов на основе обоих носителей в спектрах люминесценции наблюдается характерная полоса для ионов Rh^{3+} в корунде, интенсивность которой значительно различается ввиду различия концентрации фазы корунда в этих образцах.

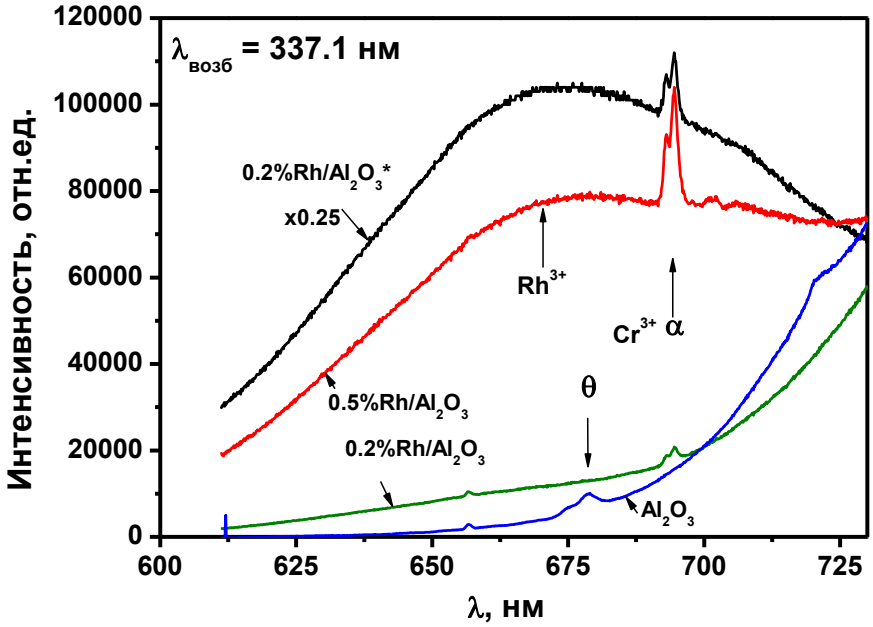


Рисунок 4.6. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции для чистого носителя и образцов Rh/Al_2O_3 после термической обработки при 1000 °C в течение 20 часов. Образец на основе оксида алюминия с низкой термической стабильностью помечен знаком «*».

Эффект инициирования фазовых превращений, сопровождающихся образованием α-Al_2O_3 фазы, проявляется уже при концентрации введенного родия 0.01 мас.%, что наглядно показано на рисунке 4.7. Исчезновение линии R_θ (Cr^{3+}) из спектра люминесценции и появление новой линии R_α уже при столь низких концентрациях введенного родия ясно указывает на то, что ионы Rh^{3+} способствуют превращению θ-фазы оксида алюминия в α-фазу.

Как уже отмечалось ранее, один из возможных путей появления Rh^{3+} ионов в объеме фазы корунда – это их диффузия в уже сформированную α-фазу. Для подтверждения предположения о том, что скорость диффузии этих ионов в корунде при температурах порядка 1000 °C должна быть ничтожно малой, были проведены дополнительные эксперименты. Для этого, на фазу корунда, полученную прокаливанием оксида алюминия с низкой термостабильностью при 1200 °C и характеризующуюся значением удельной поверхности 0.5 $м^2/г$, был

нанесен родий в количестве 0.5 мас.%, используя стандартную пропиточную процедуру. Далее, образец был просушен и прокален при 1000 °С в течение 20 часов. Спектр люминесценции для данного образца не содержит линии при $\lambda = 670\text{-}680$ нм от Rh^{3+} ионов в корунде. Принимая во внимание высокую чувствительность метода ЛИЛ можно заключить, что концентрация ионов в объеме α-фазы ничтожно мала, т.е. диффузией Rh^{3+} ионов в фазе корунда в области исследуемых температур можно пренебречь.

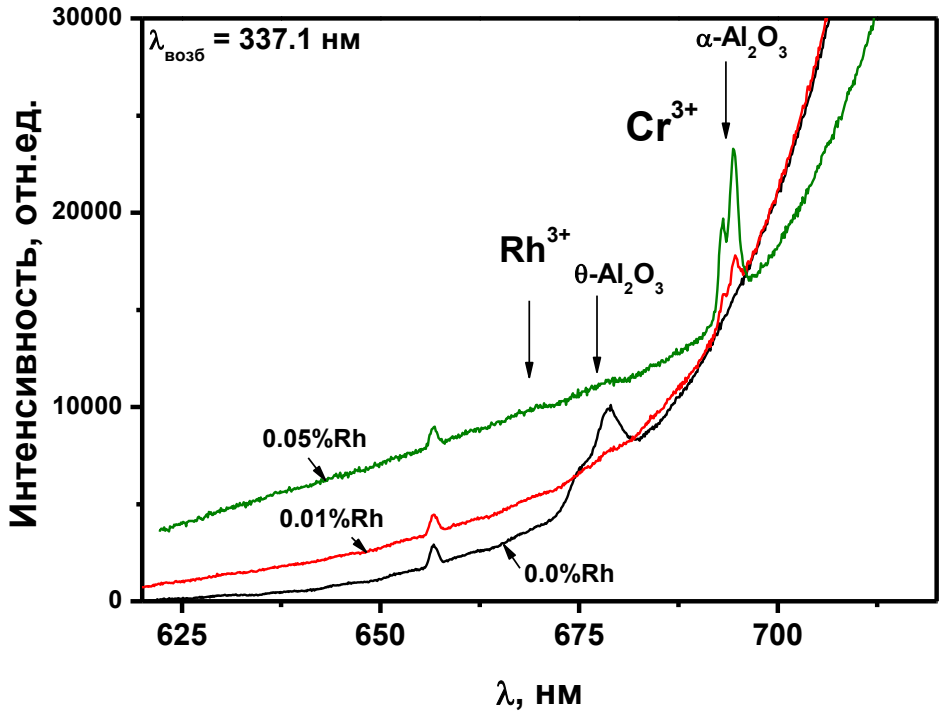


Рисунок 4.7. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции для чистого носителя и образцов $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов после термической обработки при 1000 °С в течение 20 часов. Стрелками показаны позиции характеристичных линий для ионов Rh^{3+} и Cr^{3+} в корунде и ионов Cr^{3+} в $\theta\text{-}Al_2O_3$ и $\alpha\text{-}Al_2O_3$ фазах.

Подводя итог проведенным оптическим исследованиям, можно заключить, что наблюдаемое в ходе высокотемпературных экспериментов вхождение Rh^{3+} ионов в фазу корунда является необратимым и происходит во время образования α-фазы в присутствии Rh^{3+} ионов, равномерно распределенных в объеме низкотемпературных полиморфных модификаций оксида алюминия.

4.2.3. Заключение

В настоящем 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 спектроскопия применима для количественной оценки ионов родия Rh^{3+}, ушедших в объем носителя.

На основе представленных в настоящем разделе результатов можно заключить, что термическая обработка при температурах выше 800 °C 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. Подъем температуры до 1000 °C способствует дальнейшему снижению поверхностной концентрации родия.

Для катализаторов на основе оксида алюминия с низкой термостабильностью установлено, что растворенные в объеме низкотемпературной фазы Al_2O_3 ионы Rh^{3+} захватываются образующейся фазой корунда и стабилизируются в его структуре. В случае термостабильного носителя обнаружен эффект инициирования фазовых превращений оксида алюминия, сопровождающихся образованием α-Al_2O_3, начиная с концентрации введенного родия 0.01 мас.%.

Результаты, представленные в разделе 4.2, опубликованы в совместной статье [419].

4.3. Локализация родия в оксиде алюминия, допированном оксидом лантана

Как уже отмечалось ранее, основной причиной дезактивации Rh/Al_2O_3 катализаторов является сильное взаимодействие типа «металл-носитель» [145, 148, 150]. В предыдущем разделе было показано, что образование ионов Rh^{3+} с их последующей диффузией в объем оксида алюминия инициирует фазовые

превращения носителя с формированием фазы корунда, в результате чего родий оказывается необратимо инкапсулирован внутри этой фазы. Снижение поверхностной концентрации родия и служит причиной существенного падения каталитической активности. Важную роль в этих процессах играют содержание родия в катализаторе и скорость его восстановления [141]. В частности, чем больше содержание родия, тем быстрее идет процесс восстановления Rh^{3+} форм, но при этом повышение температуры наоборот замедляет этот процесс. Таким образом, исходное содержание родия в катализаторе может существенно влиять на его высокотемпературную дезактивацию. С другой стороны, фазовые превращения оксида алюминия, протекающие в температурном интервале 900-1300 °С (см. раздел 3.4), усугубляют проблему. Наиболее действенной мерой, позволяющей повысить термическую стабильность, сохранить развитую удельную поверхность и улучшить каталитическую активность является допирование оксида алюминия малым количеством оксида лантана La_2O_3 [75, 111]. Вместе с тем, введение оксида лантана меняет локальное окружение октаэдрически координированных ионов Al^{3+}, что должно сказываться на характере диффузии и локализации Rh^{3+} ионов.

В настоящем разделе основное внимание уделено сравнительному исследованию систем Rh/Al_2O_3 и Rh/Al-La (где Al-La – это γ-Al_2O_3+4%La_2O_3) в части физико-химических и каталитических свойств, а также термической стабильности. В качестве дополнительных образцов сравнения были использованы алюминаты лантана $LaAlO_3$ и $LaAl_{11}O_{18}$, представляющие собой возможные примесные фазы.

4.3.1. Исследование физико-химических свойств носителя Al-La

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, чистый Al_2O_3 и термостабилизированный Al-La носитель очень близки по значениям удельной поверхности, которые составляют 150 и 160 $м^2/г$ соответственно. Как следует из микроснимков, представленных на рисунке 4.8, введение оксида лантана практически не влияет на морфологию частиц оксида алюминия.

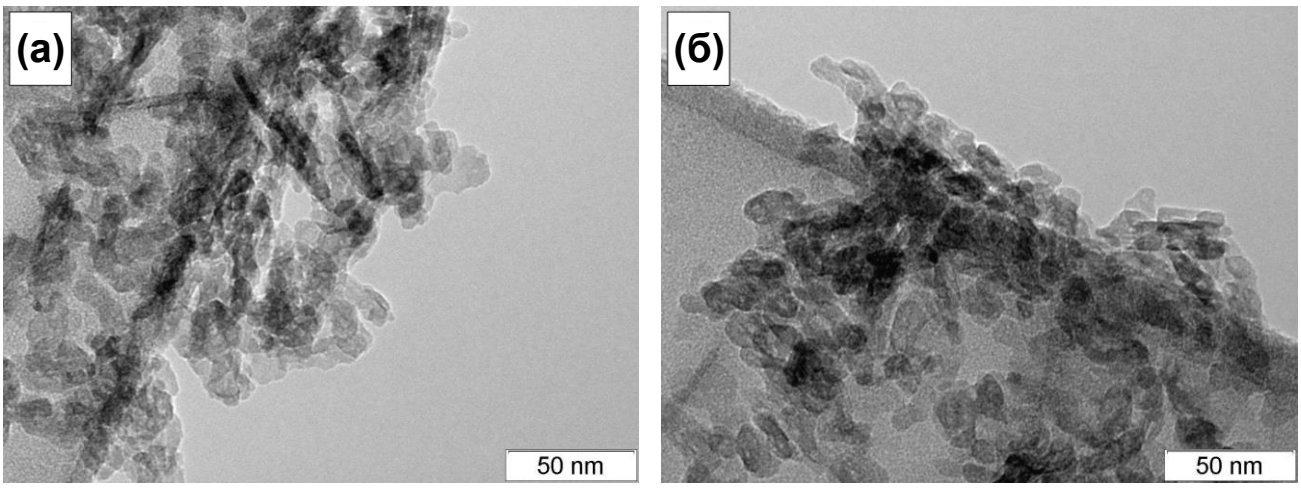


Рисунок 4.8. Снимки просвечивающей электронной микроскопии носителей γ-Al_2O_3 (*а*) и Al-La (*б*), прокаленных при 600 °С.

Изменение фазового состава носителей в ходе высокотемпературных обработок представлено на рисунке 4.9 и в таблице 4.3. В случае чистого оксида алюминия (рисунок 4.9*а*), рефлексы на дифрактограмме соответствуют фазе γ-Al_2O_3 с параметром ячейки a=7.903 Å. Прокаливание образца при 1000-1100 °С приводит к появлению пиков, соответствующих δ и θ фазам оксида алюминия. Этот же образец после прокалки при 1200 °С преимущественно представлен фазой корунда α-Al_2O_3. Допирование γ-Al_2O_3 оксидом лантана существенно повышает термическую стабильность носителя. Так, хотя δ-фаза и следы θ-фазы появляются приблизительно в том же температурном интервале 1000-1100 °С (рисунок 4.9*б*), формирование α-фазы начинается только при 1360 °С. Помимо этого, также наблюдается образование небольших количеств фазы La-β-Al_2O_3 ($LaAl_{11}O_{18}$). Следует заметить, что в зависимости от метода приготовления и содержания лантана образование $LaAl_{11}O_{18}$ фазы может происходить уже при 1100-1200 °С [440, 441]. Дифрактограммы образца сравнения $LaAl_{11}O_{18}$, прокаленного при разных температурах, показаны на рисунке 4.9*в*. Видно, что в исходном состоянии образец является рентгеноаморфным. Следы γ-Al_2O_3 фазы появляются после прокаливания образца при 1000 °С. Термообработка при 1300 °С приводит к формированию кристаллической структуры гексаалюмината лантана со следами $LaAlO_3$ фазы. В случае образца $LaAlO_3$ (рисунок 4.9*г*), образование соответствующей фазы начинается при 700 °С. Дальнейшее

увеличение температуры прокаливания приводит к укрупнению кристаллитов оксида без появления каких-либо примесных фаз.

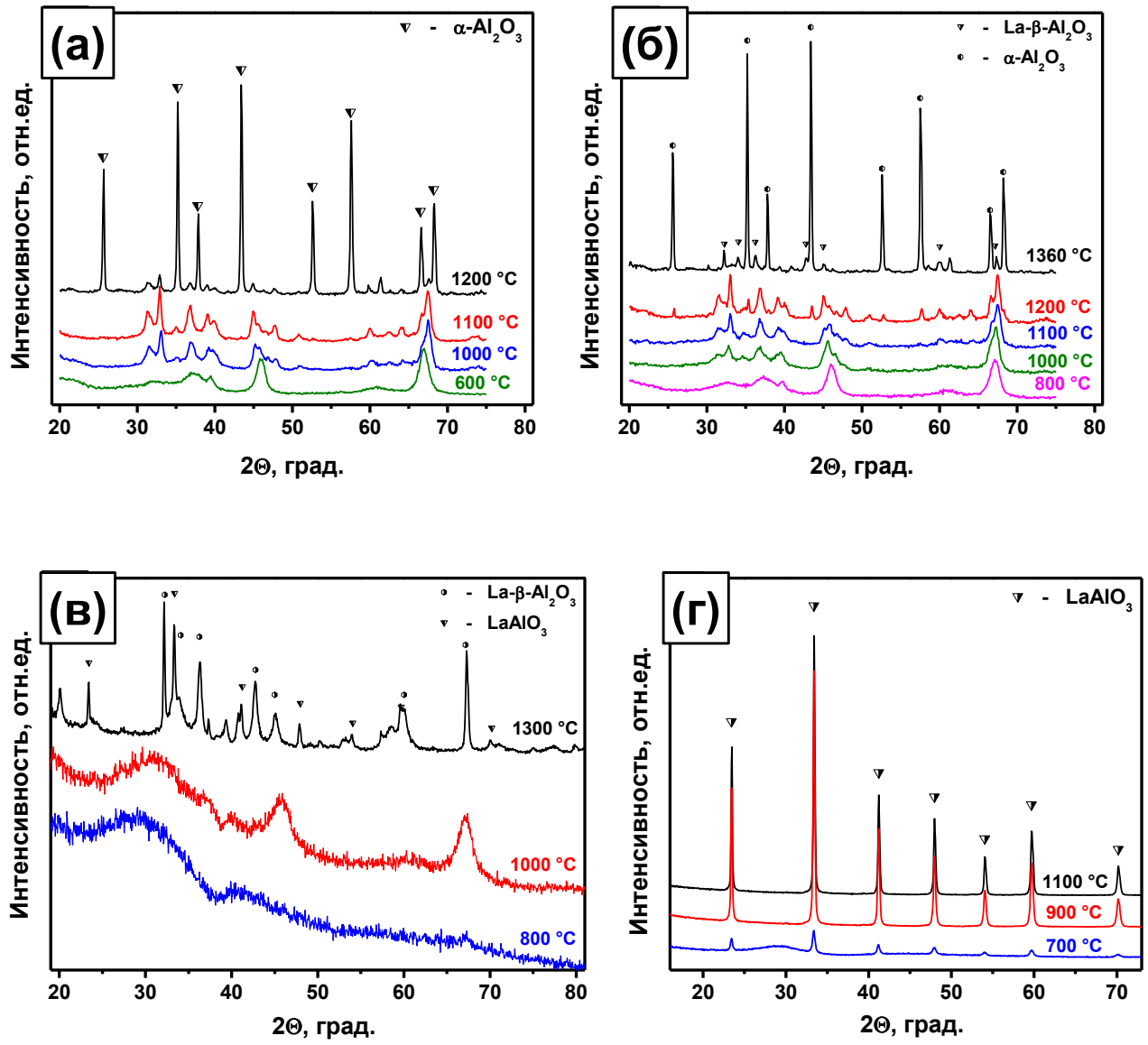


Рисунок 4.9. РФА дифрактограммы носителей γ-Al_2O_3 (*а*) и Al-La (*б*), а также алюминатов лантана $LaAl_{11}O_{18}$ (*в*) и $LaAlO_3$ (*г*) после прокалки при различных температурах.

Как уже отмечалось в главе 3, метод спиновых зондов позволяет качественно и количественно исследовать электрон-донорные центры на поверхности оксидных носителей и катализаторов [305, 323, 360]. При этом не требуется высокотемпературная активация образцов перед измерениями, что дает возможность исследовать как эволюцию активных компонентов в ходе

термических процедур, так и дезактивационные процессы, происходящие в условиях каталитической реакции.

Таблица 4.3. Данные РФА для образцов оксидов, прокаленных при различных температурах.

T, °C	γ-Al_2O_3	Al-La	$LaAl_{11}O_{18}$	$LaAlO_3$
800	γ-Al_2O_3 фаза, a = 7.903 Å	γ-Al_2O_3 фаза, a = 7.888 Å	Рентгено аморфный	Следы $LaAlO_3$ фазы
1000	δ-Al_2O_3 фаза; следы θ-Al_2O_3 фазы	γ-Al_2O_3 фаза; δ-Al_2O_3 фаза (~36%)	Рентгено аморфный; следы γ-Al_2O_3 фазы	-
1100	δ-Al_2O_3 фаза; θ-Al_2O_3 фаза	δ-Al_2O_3 фаза; следы θ-Al_2O_3 фазы	-	$LaAlO_3$ фаза (JCPDS Card No. 31–22)
1200	θ-Al_2O_3 фаза; α-Al_2O_3 фаза (~60%)	θ-Al_2O_3 фаза; α-Al_2O_3 фаза (~9%)	-	-
1300	-	α-Al_2O_3 фаза; следы $LaAl_{11}O_{18}$ фазы (JCPDS Card No. 33–699)	$LaAl_{11}O_{18}$ фаза; (JCPDS Card No. 33–699); следы $LaAlO_3$ фазы	

На рисунке 4.10*а* представлены ЭПР спектры для родий-содержащих катализаторов и исходных алюмооксидных носителей. Известно, что концентрация активных центров зависит от природы носителя и температуры термической обработки. Как следует из рисунка 4.10*б*, где соответствующие концентрации анион-радикалов представлены в виде диаграммы, чистый оксид алюминия характеризуется более высокой концентрацией донорных центров, по

сравнению с La-промотированным оксидом. Нанесение родия на носители приводит к существенной модификации центров, что проявляется в увеличении концентрации анион-радикалов. Этот эффект характерен для обоих носителей, но в случае образца Rh/Al-La он более выразителен. Таким образом, можно предположить, что донорные центры на поверхности La-промотированного оксида алюминия сильнее в сравнении с чистым Al_2O_3, несмотря на более низкую исходную концентрацию этих центров. В результате этого, большая часть родия локализуется вблизи этих центров. После прокалки родий-содержащих катализаторов при 600 °C концентрация анион-радикалов снова снижается, указывая тем самым на уход родия с поверхности носителя в объем, т.е. наличие оксида лантана не влияет на подвижность ионов родия и их диффузию в объеме оксида алюминия.

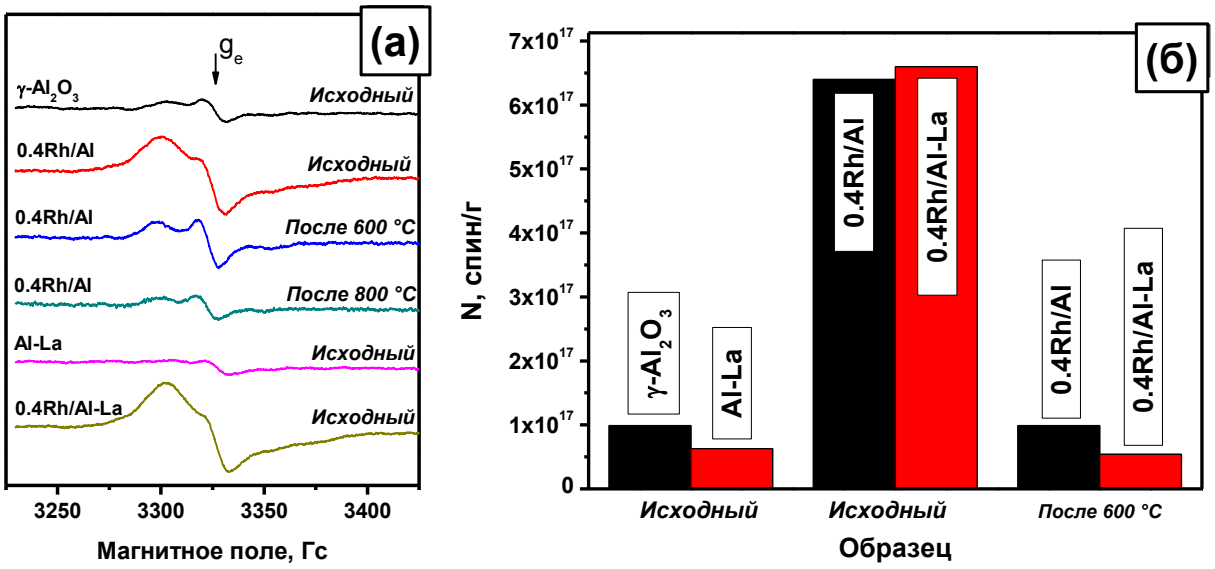


Рисунок 4.10. (*а*) ЭПР спектры носителей γ-Al_2O_3 и Al-La, а также родий-содержащих катализаторов на их основе в исходном состоянии и после прокалки при 600 °C. (*б*) Соответствующие концентрации анион-радикалов.

4.3.2. Каталитические свойства образцов Rh/Al-La катализаторов

Образцы катализаторов Rh/Al (где Al - γ-Al_2O_3) и Rh/Al-La были испытаны в модельной реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения. Режим ФТС позволяет отслеживать динамику миграции родия с

поверхности катализатора в высокотемпературной области. На рисунке 4.11*а*, в качестве примера, представлены температурные зависимости конверсии CO для образца 0.4%Rh/Al. Критерием для сопоставления образцов друг с другом служили значения температуры 50% превращения монооксида углерода (T_{50}). Динамика изменения значений T_{50} для исследуемых образцов в каталитических циклах показана на рисунке 4.11*б*. Следует сразу уточнить, что в случае низкопроцентных образцов (0.08Rh/Al и 0.08Rh/Al-La), конверсия CO не достигает 50% в первых каталитических циклах, для которых конечная температура нагрева составляла 320 °C. В целом видно, что температура термической обработки оказывает существенное влияние на каталитическое поведение образцов. При каждом подъеме конечной температуры цикла кривые зажигания смещаются в сторону более высоких температур на 25-30 °C, что указывает на дезактивацию образцов, причиной которой является снижение концентрации родия на поверхности катализаторов. При малых загрузках родия образец на основе La-промотированного оксида алюминия немного превосходит по активности аналогичный образец на чистом Al_2O_3. В случае содержания родия 0.4 мас.%, катализатор на основе Al-La носителя уступает по активности и стабильности своему аналогу на основе чистого оксида алюминия. Более того, следует отметить, что введение лантана способствует ускорению процесса диффузии родия с поверхности носителя и, следовательно, более быстрой дезактивации катализатора. Предположительно, наблюдаемые различия в поведении образцов с различным содержанием родия связаны с различной кинетикой восстановления его окисленных форм, что хорошо коррелирует с литературными данными [141].

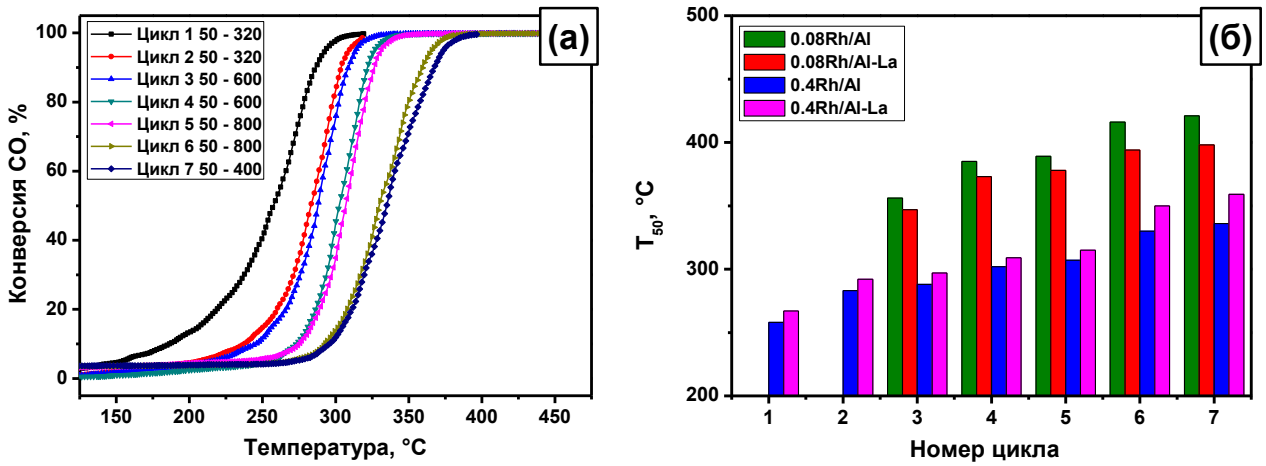


Рисунок 4.11. (*а*) Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца катализатора 0.4%Rh/Al_2O_3. (*б*) Изменение значения T_{50} в каталитических циклах для всех исследованных образцов.

Для подтверждения высказанных предположений о снижении поверхностной концентрации родия исходные и термически состаренные образцы катализаторов были исследованы в тестовой реакции гидрогенолиза этана. Соответствующие температурные зависимости конверсии этана представлены на рисунке 4.12. Видно, что образцы на основе чистого и La-промотированного оксида алюминия близки по каталитической активности в данной реакции. Практически полное наложение кривых указывает на то, что концентрация родия на поверхности катализаторов одинакова вне зависимости от наличия лантана в составе носителя. После испытания образцов в условиях форсированного термического старения кривые зажигания для обоих образцов значительно смещаются вправо. Оценочное количество родия, оставшегося на поверхности катализатора после процедуры старения, составляет 3.5% от исходно нанесенного количества. Таким образом, можно заключить, что допирование оксида алюминия лантаном не приводит к существенному изменению количественных показателей процесса диффузии родия в объем носителя, однако влияет на кинетику этого процесса.

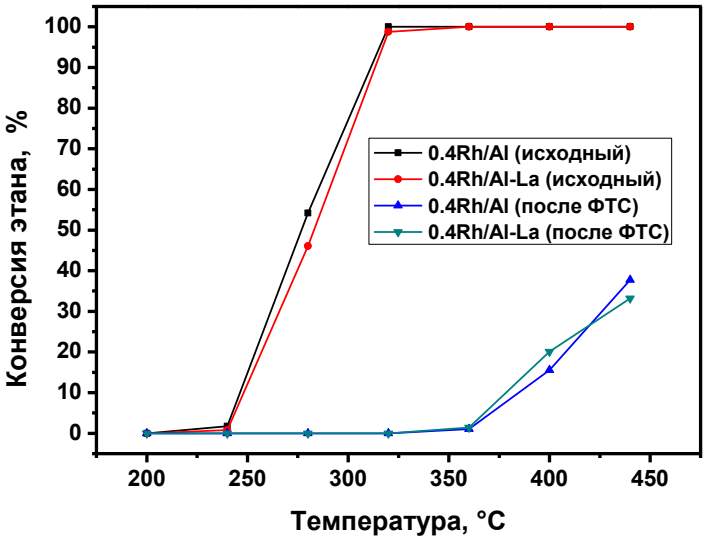


Рисунок 4.12. Температурные зависимости конверсии этана в тестовой реакции гидрогенолиза для образцов 0.4%Rh/Al_2O_3 и 0.4%Rh/Al-La в исходном состоянии и после тестирования в условиях ФТС.

4.3.3. Исследование образцов Rh/Al-La катализаторов оптическими методами

Поскольку люминесценция ионов Rh^{3+} в фазе α-Al_2O_3 уже была подробно описана ранее, в настоящем разделе основное внимание будет уделено сравнительному исследованию Rh-содержащих систем на основе чистого и La-промотированного оксида алюминия оптическими методами. Эволюцию спектров ЭСДО и люминесценции исследовали в температурном интервале 600-1300 °C. Температура 600 °C соответствует началу образования ионных кластеров на поверхности носителя с последующей диффузией ионов родия в объем носителя. При 1300 °C, как уже было показано, происходит необратимая инкапсуляция ионов Rh^{3+}, находящихся в объеме носителя, в сформировавшейся фазе корунда. На рисунке 4.13 представлена эволюция спектров ЭСДО для образца 0.17%Rh/γ-Al_2O_3 после прокалки в исследуемом температурном интервале. Хорошо видно, что для данной системы существует два типа центров. Первый тип (тип **А**) соответствует переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ при 418 и 345 нм для Rh^{3+}:Al_2O_3 и характеризует образцы, прокаленные при температурах 600-1000 °C. Второй тип (тип **Б**) характерен для переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ при 394 и 320 нм для

Rh^{3+}:α-Al_2O_3 в случае образца после прокалки при 1300 °C. Следует отметить, что образцы, прокаленные при 1000 и 1300 °C, являются практически монофазными. Так, образец 0.17%Rh/γ-Al_2O_3 (1300 °C) представляет собой чистую α-фазу, в то время как в образце 0.17%Rh/γ-Al_2O_3 (1000 °C) содержание фазы корунда, по данным фотолюминесценции, не превышает 0.2-0.3 %, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными с помощью методов РФЭС и EXAFS для Rh/A_2O_3 системы [432]. Полоса (*) на рисунке 4.13 может быть отнесена к родию на поверхности α-Al_2O_3 в виде Rh^{4+} форм [442, 443]. Она характерна для всей серии образцов на основе Al_2O_3 с содержанием родия от 0.05 до 0.4 мас.% после прокалки при 1300 °C.

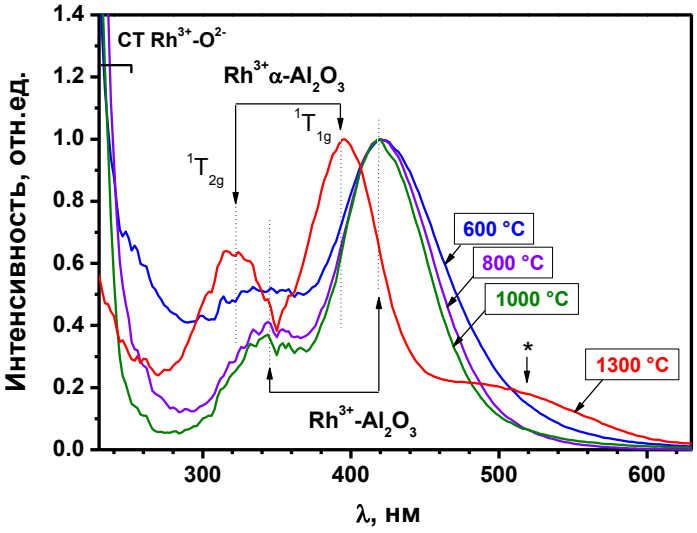


Рисунок 4.13. Электронные спектры диффузного отражения для образца 0.17%Rh/γ-Al_2O_3 после термической обработки при различных температурах. Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+}/α-Al_2O_3 (1300 °C) и Rh^{3+}/Al_2O_3 (600-1000°C). Спектры были нормализованы к 1.0 в области d–d перехода Rh^{3+}.

На рисунке 4.14 сопоставлены спектры ЭСДО, люминесценции и возбуждения люминесценции для образца 0.17%Rh/Al_2O_3 (1300 °C). Следует отметить, что во всем ряду исследуемых концентраций родия положение и ширина полосы люминесценции Rh^{3+} (половинная ширина на уровне половинной амплитуды, HWHM ~ 107 нм) не претерпевали изменений. Ионы Rh^{3+} ($4d^6$)

занимают низкоспиновые октаэдрические позиции в структуре α-Al_2O_3 (тип **Б**) и, таким образом, характеризуются полосой фосфоресценции при 642 нм с типичным временем затухания τ около 0.5 мс при 300 K. Спектр возбуждения люминесценции состоит из двух хорошо-разрешенных полос при 394 нм (25390 $см^{-1}$) и 320 нм (31214 $см^{-1}$), соответствующих разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ и полосе переноса заряда с краем при 200 нм. На рисунке 4.14 также видно, что спектр возбуждения хорошо соотносится со спектром ЭСДО для Rh^{3+}:α-Al_2O_3. Наблюдаемое совпадение положений переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ в спектрах возбуждения люминесценции и ЭСДО подтверждают, что весь родий в образце локализован в окружении, близком к α-Al_2O_3.

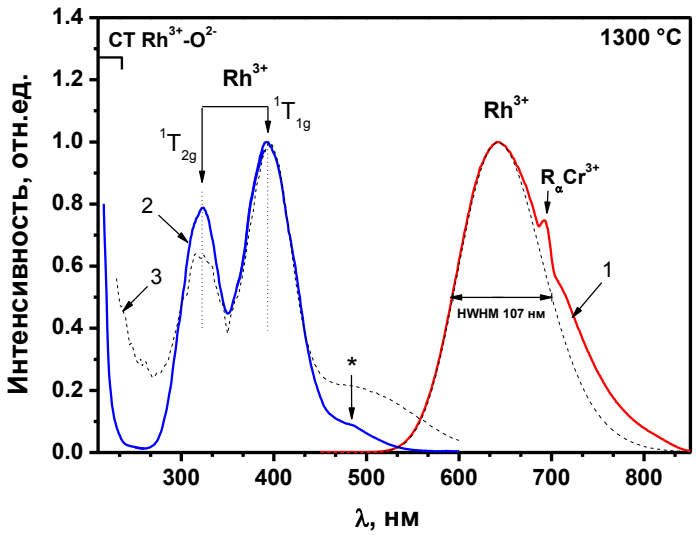


Рисунок 4.14. Сопоставление спектра люминесценции Rh^{3+} в α-Al_2O_3 при длине волны возбуждения λ = 390 нм (1), спектра возбуждения люминесценции (2) и электронного спектра диффузного отражения для образца 0.17%Rh/γ-Al_2O_3 после термической обработки при 1300 °C. Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+}/α-Al_2O_3. Полоса (*) соответствует вкладу люминесценции примесных ионов Cr^{3+} при λ = 645 нм.

Из данных, представленных на рисунке 4.15, видно, что содержание родия в катализаторе влияет на интенсивность люминесценции Rh^{3+} в α-Al_2O_3 фазе и константу времени затухания. Затухание люминесценции при возбуждении в пределах $^1T_{1g}$ полосы происходит экспоненциально с характеристичной

константой затухания τ ~ 0.5 мс. Область линейности зависимости интенсивности люминесценции от концентрации родия ограничивается типичным для большинства переходных ионов значением 0.1 мас. %. Последующее концентрационное затухание связано с уменьшением времени затухания [444].

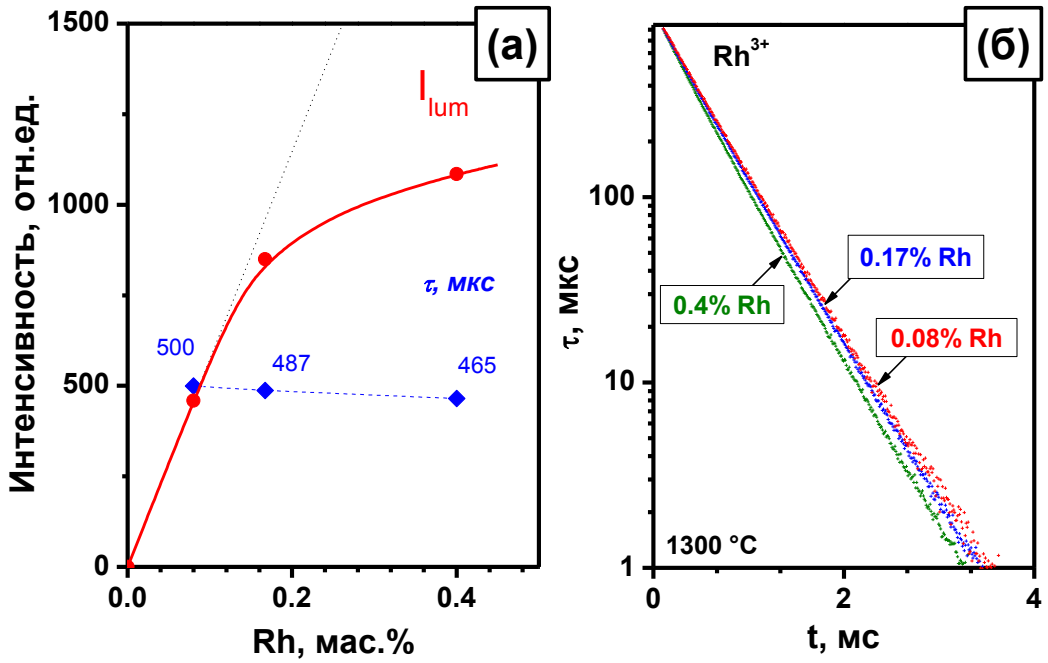


Рисунок 4.15. (*а*) Зависимость интенсивности люминесценции Rh^{3+} в α-Al_2O_3 и константы времени затухания от содержания родия в образцах Rh/Al_2O_3, прокаленных при 1300 °C. (*б*) Кинетика затухания люминесценции для серии образцов Rh/Al_2O_3, прокаленных при 1300 °C.

Для корректной интерпретации спектров фотолюминесценции в случае образцов, синтезированных на основе La-промотированного оксида алюминия, была дополнительно исследована высокотемпературная эволюция Rh-содержащего образца сравнения на основе гексаалюмината лантана $LaAl_{11}O_{18}$. Люминесценция Rh^{3+} ионов в $LaAl_{11}O_{18}$ наблюдается, начиная с 800 °C. Полоса люминесценции и полоса перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ в спектре возбуждения становятся разрешенными только после прокаливания образца при 800 °C в течение 12 часов. Положение этих линий соответствует линиям для образцов, прокаленных при более высоких температурах. На рисунке 4.16 показаны ЭСДО спектры для

образца 0.2%Rh/$LaAl_{11}O_{18}$ (1300 °C), а также спектры люминесценции и возбуждения люминесценции для этого же образца, прокаленного при 1000 и 1300 °C. Полоса люминесценции Rh^{3+} ионов $LaAl_{11}O_{18}$ (тип **А**) характеризуется линией фосфоресценции при 645 нм (время затухания τ = 0.4 мс при 300 K, HWHM ~ 74 нм). Спектр возбуждения состоит из двух линий при 414 нм (24176 $см^{-1}$) и 341 нм (29359 $см^{-1}$), соответствующих разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, и полосы переноса заряда. По сравнению с центрами Rh^{3+} в структуре α-Al_2O_3 (тип **Б**), для центров Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$ (тип **А**) эти полосы существенно смещены в сторону больших длин волн. В то же время, для эмиссионной полосы наблюдается только уменьшение полуширины. Следует отметить, что для интервала температур 800-1300 °C значимого смещения линий, характеризующих центры Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$, не наблюдалось. Это позволяет заключить, что реконструкция локального кислородного окружения октаэдрически координированных ионов Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$ происходит уже при 800 °C. Также следует заметить, что в структуре $LaAl_{11}O_{18}$ две из трех октаэдрических кристаллографически неэквивалентных позиций расположены в ближайшем координационном окружении иона лантана в зеркальных плоскостях и в шпинельных блоках. Поскольку Rh^{3+} ионы не образуют центров люминесценции в γ-Al_2O_3, то центры люминесценции родия в $LaAl_{11}O_{18}$ должны быть расположены в ближайшем координационном окружении иона La. Наблюдаемое совпадение положения полос переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ в спектрах адсорбции и возбуждения люминесценции четко указывает на то, что большая часть ионов родия расположена в октаэдрическом окружении, соответствующем его координации в $LaAl_{11}O_{18}$.

Аналогичные эксперименты были проведены для Rh-содержащих образцов на основе $LaAlO_3$. В этом случае, люминесценция ионов родия также начинается после прокалки при температуре 800 °C и выше (рисунок 4.17). Фазовые превращения, происходящие при более высоких температурах и сопровождающиеся укрупнением размера частиц, способствуют диффузии ионов родия в объем носителя и их стабилизации в октаэдрическом кислородном

окружении. Полоса переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ в спектре возбуждения люминесценции ионов Rh^{3+} в $LaAlO_3$ смещена в сторону более коротких длин волн относительно $LaAl_{11}O_{18}$ и расположена посередине между α-Al_2O_3 и $LaAl_{11}O_{18}$. Таким образом, полоса люминесценции ионов Rh^{3+} в $LaAlO_3$ характеризуется полосой фосфоресценции при 639 нм и HWHM ~ 93 нм. Спектр возбуждения представлен двумя линиями при 408 нм (24480 $см^{-1}$) и 336 нм (29760 $см^{-1}$). Линии соответствуют переносу заряда с краем при 270 нм и разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$.

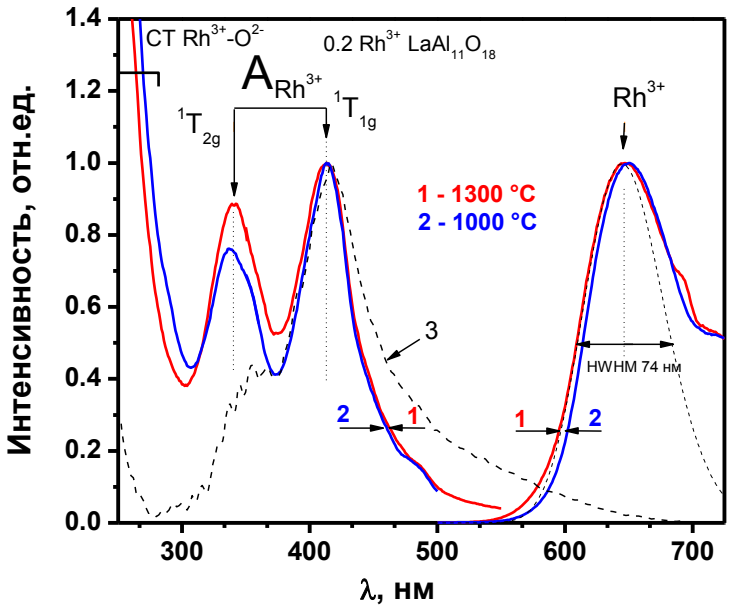


Рисунок 4.16. Спектр люминесценции Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$ при длине волны возбуждения $\lambda = 415$ нм и спектр возбуждения люминесценции для образцов 0.2%Rh/$LaAl_{11}O_{18}$, прокаленных при 1300 °C (1) и 1000 °C (2). Электронный спектр диффузного отражения для образца 0.2%Rh/$LaAl_{11}O_{18}$ после термической обработки при 1300 °C (3).

В соответствии с данными ЭСДО (рисунок 4.17), помимо Rh^{3+} центров значительный вклад в спектр адсорбции могут вносить поверхностные формы Rh^{4+} [442, 443]. Эти формы маскируют переходы $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+} ионов. Увеличение интенсивности этой полосы поглощения в случае образцов, прокаленных при 800 и 1000 °C, является причиной изменения соотношения

интенсивностей I($^1T_{1g}$)/I($^1T_{2g}$) в спектре возбуждения (рисунок 4.17). Если такие примесные центры отсутствуют, то интенсивность полосы $^1T_{1g}$ в спектре возбуждения должна быть больше, как это наблюдалось для α-Al_2O_3 and $LaAl_{11}O_{18}$ (рисунки 4.14 и 4.16).

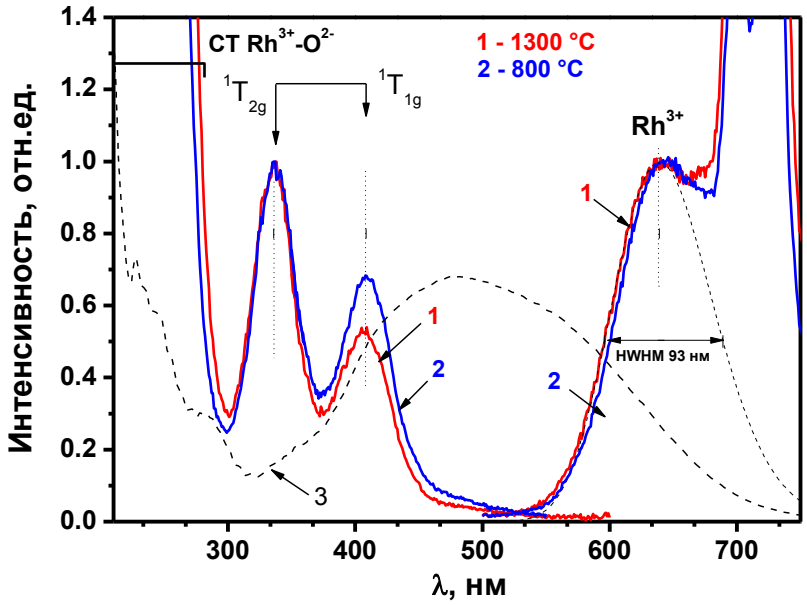


Рисунок 4.17. Спектр люминесценции Rh^{3+} при длине волны возбуждения λ = 408 нм и спектр возбуждения люминесценции для образцов 0.05%Rh/$LaAlO_3$, прокаленных при 1300 °C (1) и 800 °C (2). Электронный спектр диффузного отражения для образца 0.05%Rh/$LaAlO_3$ после термической обработки при 1300 °C (3). Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g}$→ $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+}.

В случае носителя Al-La, люминесценция ионов родия наблюдается при 800 °C, когда структура носителя представлена только фазой γ-Al_2O_3. Соответствующие спектры диффузного отражения, люминесценции и возбуждения люминесценции для образца 0.08%Rh/Al-La (1000 °C) представлены на рисунке 4.18. Для данного образца, люминесценция Rh^{3+} ионов характеризуется полосой фосфоресценции при 645 нм. Время затухания τ для данной полосы составляет примерно 0.4 мс при 300 K, а значение HWHM – 74 нм. Спектр возбуждения состоит из двух линий при 414 нм (24176 $см^{-1}$) и 341 нм

(29359 см$^{-1}$), что соответствует разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, и полосы переноса заряда (край при 270 нм). Все параметры центров люминесценции соответствуют типу **А** для Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$, описанному выше. Доля этих ионов очень мала относительно общего содержания родия, локализованного в объеме оксида алюминия. Поскольку содержание лантана в носителе равно 1.3 ат.%, адсорбционный спектр 3 на рисунке 4.18 совпадает с ЭСДО спектрами для образцов 0.17Rh/Al_2O_3, прокаленных при 600, 800 и 1000 °С (см. рисунок 4.13). Как и следовало ожидать, увеличение температуры прокаливания образца 0.08%Rh/Al-La привело к появлению центров типа **Б** (Rh^{3+} в α-Al_2O_3) одновременно с формированием фазы корунда. Вклад этих центров растет с увеличением доли α-Al_2O_3 фазы. Таким образом, температуру 1100 °С можно рассматривать как переходную точку, выше которой эмиссионные спектры определяются преимущественно центрами типа **Б** (рисунок 4.19).

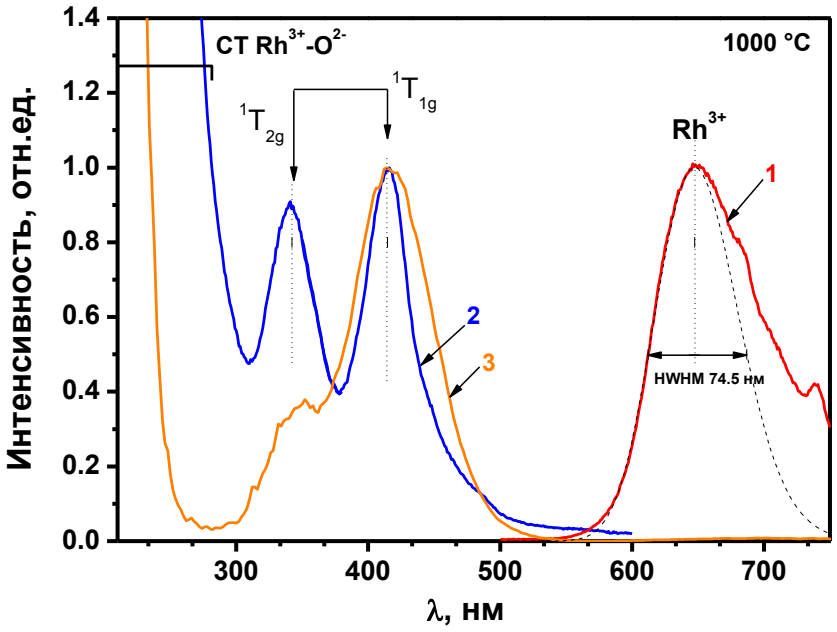


Рисунок 4.18. Спектр люминесценции Rh^{3+} при длине волны возбуждения λ = 410 нм (1), спектр возбуждения люминесценции (2) и спектр ЭСДО (3) для образца 0.08%Rh/Al-La после термической обработки при 1000 °С. Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+} (тип **А**).

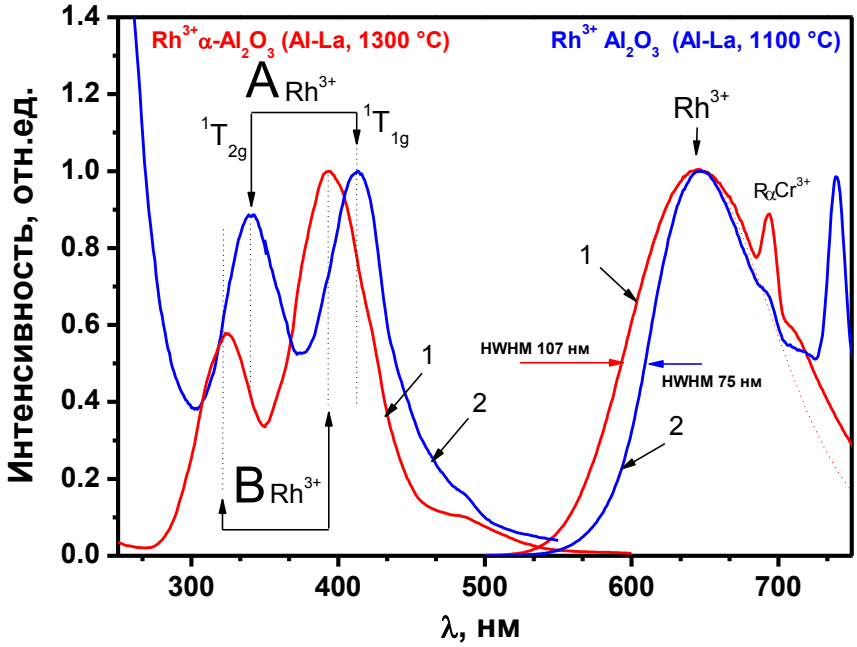


Рисунок 4.19. Спектры люминесценции Rh^{3+} и возбуждения люминесценции для образцов 0.08%Rh/Al-La, прокаленных при 1300 °C (1) и 1100 °C (2). Стрелками показаны линии, соответствующие переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+} (тип **А** и **Б**).

В обобщенном виде зависимость люминесценции Rh^{3+} ионов от температуры прокаливания показана на рисунке 4.20. На графике представлены экспериментальные точки для образцов Rh/Al_2O_3, Rh/Al-La и $Rh/LaAl_{11}O_{18}$. Хорошо различимы две области: низкотемпературная область (< 1100 °C), когда спектр определяется центрами типа **А**; высокотемпературная область (> 1200 °C), когда основной вклад вносят центры типа **Б**.

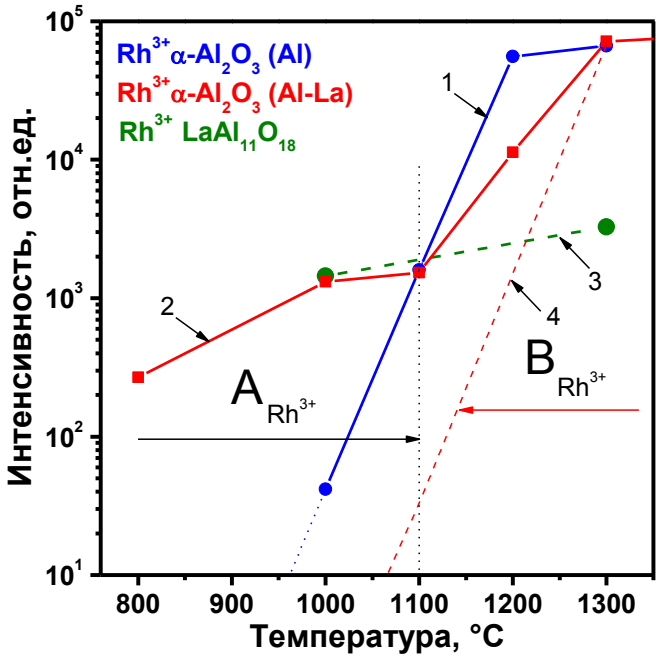


Рисунок 4.20. Зависимость интенсивности люминесценции Rh^{3+} ионов от температуры прокаливания систем Rh/Al_2O_3, Rh/Al-La и $Rh/LaAl_{11}O_{18}$: 1 – центры типа **Б** (Rh^{3+} в α-Al_2O_3); 2 – сумма вкладов центров типа **А** (Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$) и **Б** (Rh^{3+} в α-Al_2O_3); 3 – центры типа **А** (Rh^{3+} в $LaAl_{11}O_{18}$); 4 – вклад центров типа **Б** (Rh^{3+} в α-Al_2O_3) для системы Rh/Al-La.

Впервые люминесценция ионов родия в фазе α-Al_2O_3 была описана и отнесена к разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ в работах Классе и Брила для систем с содержанием родия 0.5-4.8 мас.% [437]. Радиационная эффективность катодно-лучевого возбуждения не превышала 2 %, в то время как для других Rh^{3+} активированных алюминатов ($YAl_3B_4O_{12}$, $Li_{0.5}Al_{2.5}O_4$ и $Y_3Al_5O_{12}$) она была еще ниже. Следует отметить, что на практике люминесценция Rh^{3+} ионов применяется для исследования оксидных матриц крайне редко, что объясняется большим неоднородным уширением линии люминесценции Rh^{3+} и низкой чувствительностью ее положения по отношению к изменениям локального кристаллического окружения. Положение разрешенных переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ для Rh^{3+} более чувствительно к локальному окружению и позволяет различить центры люминесценции для таких оксидных матриц как α-Al_2O_3, $LaAl_{11}O_{18}$ и

$LaAlO_3$. С практической точки зрения, положение перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ является более удобным для использования, как показано на рисунке 4.21.

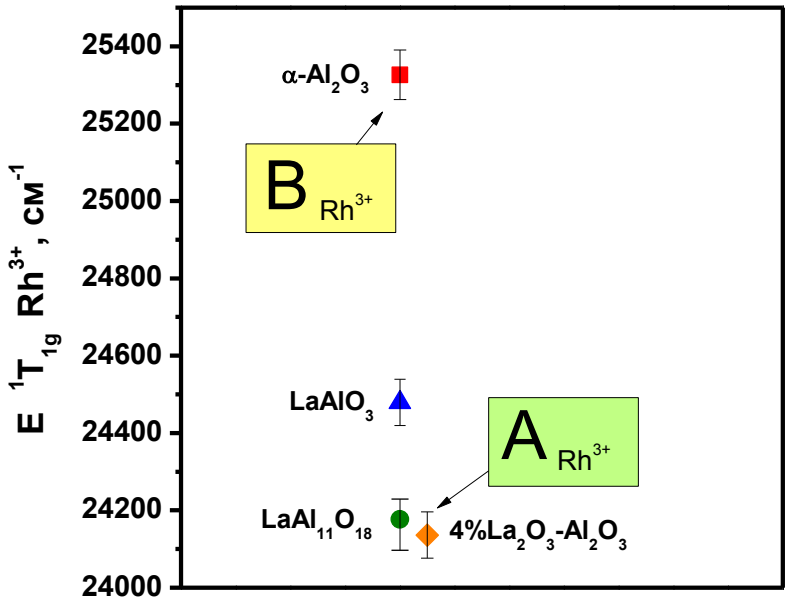


Рисунок 4.21. Положение линий, соответствующих разрешенным переходам для низкоспиновых октаэдрических Rh^{3+} ионов в α-Al_2O_3 (1300 °C), $LaAl_{11}O_{18}$, $LaAlO_3$ и Al-La (1000 °C).

4.3.4. Заключение

В настоящем разделе было рассмотрено высокотемпературное поведение родий-содержащих систем на основе лантан-алюмооксидных носителей. Определены положения разрешенных переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$ и линии переноса заряда для центров люминесценции Rh^{3+} ионов в α-Al_2O_3, $LaAl_{11}O_{18}$ и $LaAlO_3$ фазах. Обнаружено, что в случае центров люминесценции Rh^{3+} ионов в $LaAl_{11}O_{18}$, положение переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, $^3T_{1g}$ не изменяется в температурном интервале 800–1300 °C. При этом формирование фазы $LaAl_{11}O_{18}$ происходит лишь при температурах выше 1100 °C.

Исследование La-промотированного оксида алюминия с использованием разработанных методологических подходов позволило установить, что ионы

родия Rh^{3+} локализуются в объеме γ-Al_2O_3 вблизи ионов лантана и координируются аналогично их координации в структуре гексаалюмината лантана. Полученные результаты также доказывают, что локальное окружение ионов лантана в системе 4%La_2O_3-Al_2O_3 соответствует его окружению в структуре $LaAl_{11}O_{18}$.

В отличие от чистого оксида γ-Al_2O_3, в La-промотированном оксиде формируются центры люминесценции Rh^{3+} ионов двух типов. При температурах свыше 800 °C ионы родия формируют центры люминесценции типа **А** в ближайшем окружении ионов лантана с характеристичным положением переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, соответствующим центрам люминесценции Rh^{3+} в структуре $LaAl_{11}O_{18}$. 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 α-Al_2O_3) также формируются и вносят определяющий вклад при температурах свыше 1100 °C.

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 $LaAl_{11}O_{18}$. В количественном отношении, модифицирование γ-Al_2O_3 лантаном не оказывает какого-либо влияния – соотношение концентраций родия на поверхности и в объеме носителя остается таким же, как и в случае чистого оксида алюминия.

Результаты, представленные в разделе 4.3, опубликованы в совместных статьях [410, 445].

4.4. Характер высокотемпературного взаимодействия ионов родия с оксидом церия

Помимо оксида алюминия, в качестве вторичного носителя трехмаршрутных катализаторов часто используют оксид церия CeO_2 и сложные оксидные композиции на его основе. Оксид церия привлекает особый интерес ввиду его уникальных окислительно-восстановительных свойств и большой кислородной емкости, что является ключевыми факторами при контроле соотношения «окислитель/восстановитель» в автомобильном выхлопе [288, 446-448]. Наличие CeO_2 в составе автомобильного катализатора позволяет не только обеспечить запасание кислорода, но и способствует реализации процесса парового реформинга CO. Следует также отметить, что эффективность катализаторов на основе оксида церия может быть существенно улучшена путем введения различных промоторов. Так, известно, что введение Zr, Y, La, Tb, Gd, Pb и Pr в решетку CeO_2 способствует увеличению концентрации дефектов, стабилизирующих оксид церия и предотвращающих его спекание. В результате этого повышается термическая стабильность катализатора и эффективность его работы [81, 83, 426, 449]. Таким образом, использование смешанных CeO_2-содержащих оксидов, например, CeO_2-ZrO_2 [291, 450], представляется перспективным, поскольку позволяет запасать кислород и снижать отклонения соотношения «воздух/топливо» от стехиометрического значения, тем самым существенно улучшая активность трехмаршрутного катализатора. Важным аспектом также является увеличение и/или сохранение развитой удельной поверхности носителя, что позволяет ускорить кислородный обмен [85]. Исследования последних лет показали, что мобильность кислорода и количество кислородных вакансий играют ключевую роль в процессах запасания и выделения кислорода [87]. Трехвалентные ионы редкоземельных металлов, такие как Y^{3+} и La^{3+}, входят в твердый раствор, создавая кислородные вакансии в решетке флюорита для компенсации заряда и обеспечивая, тем самым, транспорт свободных кислородных ионов, находящихся в решетке, к поверхности носителя [88]. С другой стороны, допирование $CeZrO_x$ композиции ионами Y^{3+} и La^{3+}

приводит к увеличению относительной концентрации Ce^{3+} на поверхности катализатора, что увеличивает емкость по кислороду [110]. Наблюдаемые эффекты от введения ионов иттрия и лантана часто связывают с гомогенностью гранецентрированной кубической решетки, что и обеспечивает структурную стабильность и устойчивость к термическому старению [451].

На окислительно-восстановительные свойства носителей на основе оксида церия, а также на их кислородную емкость сильное влияние может оказывать взаимодействие типа «металл/носитель». Так, введение 1-2 % оксида родия приводит к образованию нестехиометрического оксида $Ce_{1-x}Rh_xO_{2-\delta}$ [451]. В данном случае, родий стабилизируется в ионном состоянии. Адсорбция кислорода в случае $Ce_{1-x}Rh_xO_{2-\delta}$ системы облегчается благодаря его взаимодействию с более протяженными связями Rh-O и Ce-O. Эти связи легко восстанавливаются водородом, что обеспечивает отличную эффективность в запасании кислорода [119, 452].

Как уже было рассмотрено в разделах 4.2 и 4.3, взаимодействие родия с оксидами алюминия носит негативный характер, приводя к быстрой дезактивации катализаторов при повышенных температурах. С этой точки зрения, детальное исследование взаимодействий типа «металл/носитель» для родий-содержащих систем представляет особый интерес. На настоящий момент в литературе данная проблема рассмотрена лишь эпизодически. В частности, окислительно-восстановительное циклирование системы Rh/CeO_2 показало, что родий может обратимо диффундировать из объема на поверхность носителя в ходе восстановления и в обратном направлении в ходе окисления при 500 °C [421]. При более высоких температурах (1000 °C) наблюдалась агломерация частиц родия и их декорирование носителем. При термическом старении системы $Rh/CeZrO_x$ в различных атмосферах было показано, что при окислительных условиях происходит дезактивация катализатора, связанная с двумя причинами: диффузией родия в объем носителя и агломерацией частиц [145]. Определяющую роль в дезактивационных процессах играет степень окисления родия.

В настоящем разделе будут рассмотрены вопросы термической стабильности родиевых катализаторов на основе CeO_2-содержащих носителей, а также влияние происходящих в них высокотемпературных изменений на каталитические свойства.

4.4.1. Исследование термической стабильности Rh-содержащих катализаторов на основе оксида церия

В первую очередь для системы Rh/CeO_2 было исследовано влияние родия на текстурные характеристики оксида церия после высокотемпературной обработки. Образцы Rh/CeO_2 с содержанием родия 0.1 и 1 мас.% были прокалены при температурах 1000 и 1100 °C и исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Аналогичным процедурам был подвергнут и чистый носитель, не содержащий родий. Результаты представлены на рисунке 4.22 и в таблице 4.3.

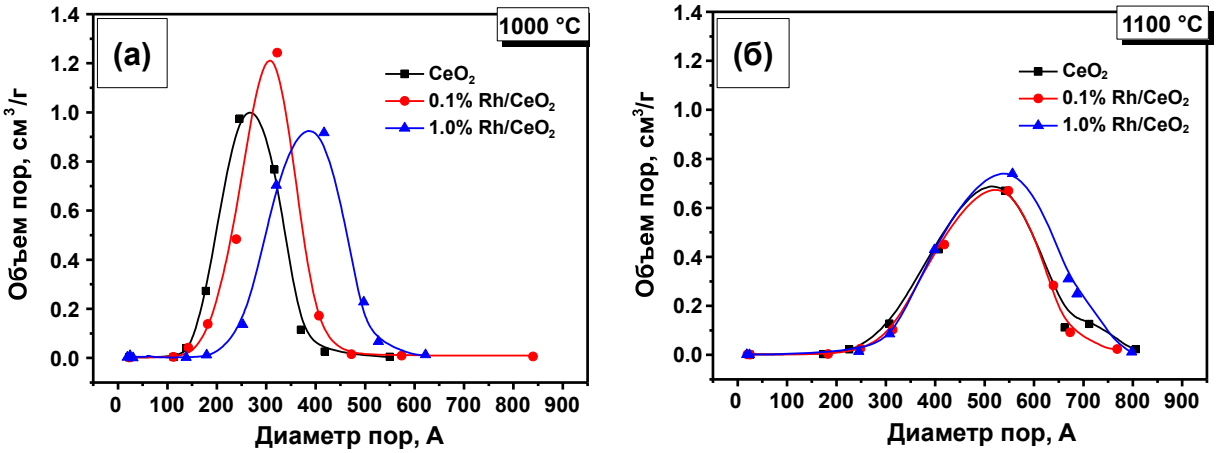


Рисунок 4.22. Распределение пор по размеру для носителя CeO_2 и образцов катализаторов Rh/CeO_2, прокаленных при 1000 °C (*а*) и 1100 °C (*б*).

В случае образцов, прокаленных при 1000 °C (рисунок 4.22*а*), хорошо видно, что нанесение родия на оксид церия интенсифицирует процесс спекания носителя. Максимум на кривой распределения пор по размеру сдвигается в сторону больших значений – от 250 Å для чистого оксида до 300 и 430 Å для образцов с содержанием родия 0.1 и 1 мас.% соответственно. Однако после прокаливания при 1100 °C различия в пористой структуре между носителем и катализаторами становятся незначительными (рисунок 4.22*б*). Во всех случаях,

максимум на кривых распределения находится в районе 550 Å. Можно отметить лишь незначительное различие в значениях среднего размера пор (таблица 4.3). Это означает, что родий, присутствующий в катализаторе, ускоряет процесс спекания носителя и инициирует его протекание при более низких температурах. В целом, высокотемпературная обработка при 1100 °C приводит к схлапыванию пористой структуры носителя, в результате чего его удельная поверхность снижается более чем в два раза, по сравнению с значениями, полученными для этих же образцов после прокаливания при 1000 °C.

Таблица 4.3. Текстурные характеристики носителя CeO_2 и образцов катализаторов Rh/CeO_2, прокаленных при 1000 и 1100 °C.

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$		$V_{пор}$, $см^3/г$		$d_{ср}$, Å	
	1000 °C	1100 °C	1000 °C	1100 °C	1000 °C	1100 °C
CeO_2	28.4	11.9	0.238	0.162	235	415
0.1%Rh/CeO_2	25.2	11.7	0.245	0.149	271	425
1%Rh/CeO_2	21.7	12.8	0.210	0.174	325	438

В то же время, следует отметить, что наблюдаемое высокотемпературное взаимодействие родия с оксидом церия не влияет на фазовый состав катализаторов. Согласно данным РФА (рисунок 4.23), все образцы после прокалки при 1000 и 1100 °C характеризуются идентичными дифракционными картинами.

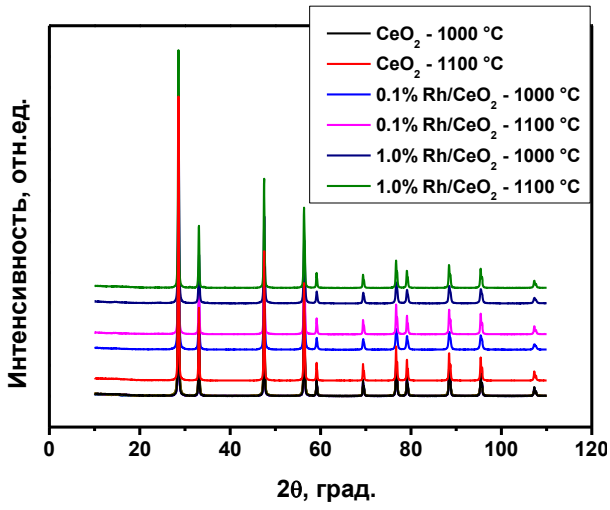


Рисунок 4.23. Дифрактограммы РФА для носителя CeO_2 и образцов катализаторов Rh/CeO_2, прокаленных при 1000 и 1100 °C.

На рисунке 4.24 представлены результаты тестирования образцов на стабильность в условиях ФТС. Как уже отмечалось ранее, методика позволяет отслеживать изменения, происходящие с катализаторами в результате воздействия высоких температур (600 и 800 °C), используя конверсию CO в качестве химического отклика. При тестировании, образцы на основе оксида церия были сопоставлены с катализаторами на основе γ-Al_2O_3, содержащими такие же количества родия.

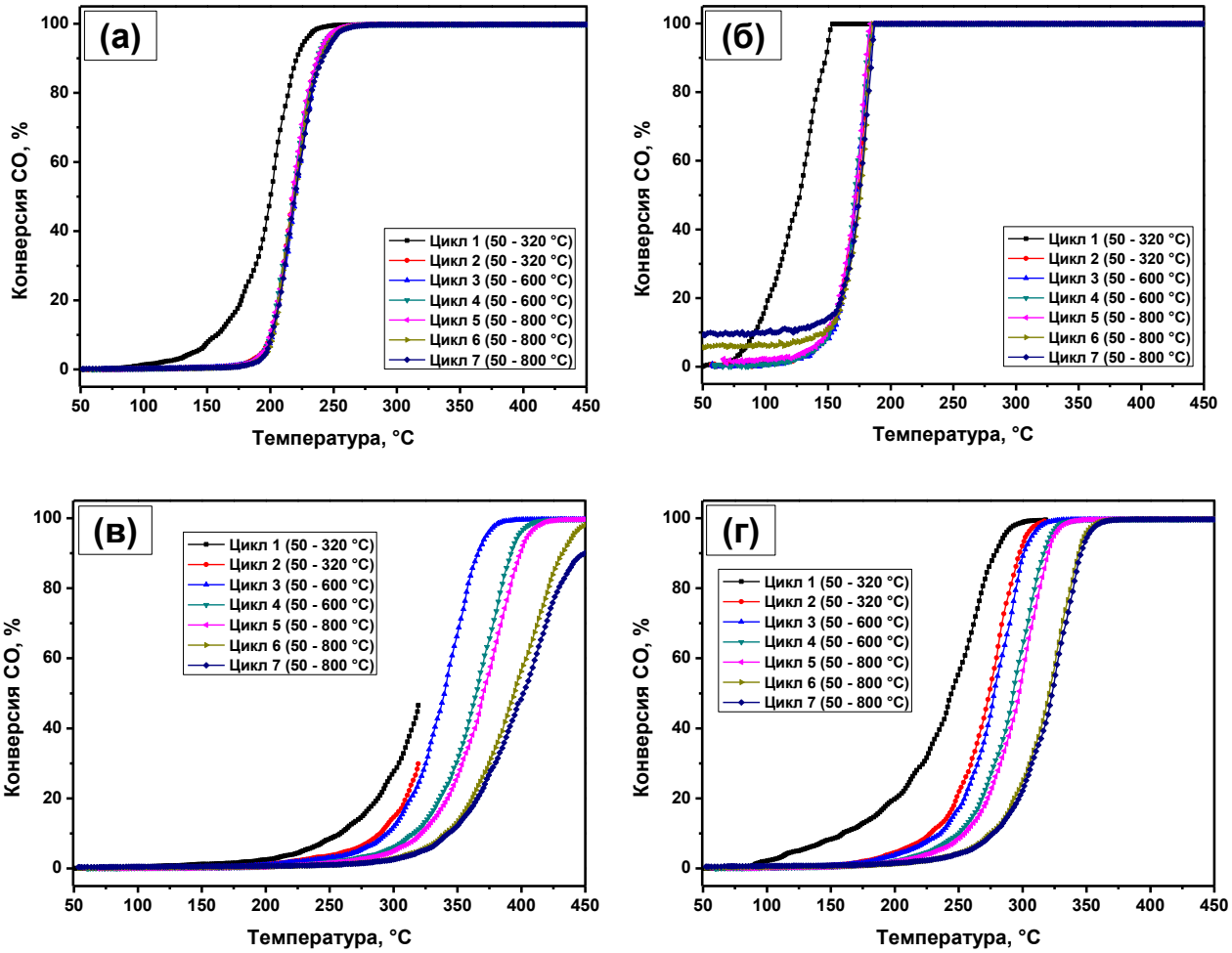


Рисунок 4.24. Температурные зависимости конверсии CO в условиях форсированного термического старения для катализаторов: 0.1% Rh/CeO_2 (*а*); 1.0% Rh/CeO_2 (*б*); 0.1% Rh/γ-Al_2O_3 (*в*); 1.0% Rh/γ-Al_2O_3 (*г*).

Как следует из представленных данных, катализаторы на основе CeO_2 и γ-Al_2O_3 с большим содержанием родия проявляют более высокую каталитическую активность. Более того, образцы 0.1%Rh/CeO_2 и 1.0%Rh/CeO_2 продемонстрировали превосходную термическую стабильность. Значения

параметра T_{50} не изменялись в ходе каталитических циклов (со 2 по 7 циклы). Следует отметить, что смещение кривых относительно первого цикла, когда свежий образец впервые контактирует с реакционной средой, неизбежно, поскольку происходят поверхностные изменения активных центров катализатора. Для образцов сравнения на основе оксида алюминия ситуация противоположна. Помимо того, что эти системы существенно уступают катализаторам Rh/CeO_2 по начальной активности, для них наблюдается ступенчатая дезактивация при каждом повышении конечной температуры каталитического цикла. Причины этой дезактивации уже были рассмотрены в предыдущих разделах. Таким образом, можно заключить, что сильное взаимодействие типа «металл/носитель» между родием и оксидом церия способствует стабилизации активных форм родия вблизи поверхности. Эти активные формы сохраняют свою стабильность и демонстрируют превосходную каталитическую активность вплоть до высоких температур. Наблюдаемые отличия в активности катализаторов на основе оксидов церия и алюминия указывают на то, что решеточный кислород церия принимает непосредственное участие в окислительных реакциях в условиях ФТС.

4.4.2. Взаимодействие родия с носителями на основе CeO_2

Для детального исследования взаимодействия родия с носителем были синтезированы три серии образцов с варьируемым содержанием родия (от 0.01 до 1 мас.%). В качестве носителей были использованы оксид церия CeO_2, описанный в подразделе 4.4.1, а также церий-циркониевая композиция $CeZrO_2$ и промотированная иттрием и лантаном система $ZrCeYLaO_2$. Как уже отмечалось, введение иттрия и лантана позволяет существенно увеличить кислородную емкость носителя и, тем самым, повысить эффективность катализатора в условиях трехмаршрутного катализа. Также известно, что родий, взаимодействуя с таким носителем, может существенно влиять на OSC функцию. В связи с этим, каталитические свойства системы $Rh/ZrCeYLaO_2$ будут рассмотрены более подробно. На рисунке 4.25 представлены данные о кислородной емкости для данной серии образцов. Видно, что в случае исходных образцов (рисунок 4.25*а*),

увеличение содержания родия значительно улучшает кислородную емкость. В частности, образец 1%Rh/ZrCeYLaO$_2$ характеризуется значением OSC, почти в 2 раза превышающим таковое для образца 0.01%Rh/ZrCeYLaO$_2$. После гидротермального старения емкость по кислороду для всех образцов существенно снижается (рисунок 4.25*б*), хотя общая тенденция большей емкости при большем содержании родия сохраняется. На рисунке 4.25*в* построены зависимости значений кислородной емкости от содержания родия для двух температурных точек – 400 и 500 °C. Из представленных графиков следует, что наиболее интенсивное увеличение кислородной емкости, в случае исходных образцов, происходит в интервале концентраций родия 0.01-0.1 мас.%. Последующее увеличение содержания родия приводит к незначительному плавному росту контролируемого параметра. Для состаренных образцов проявляется экстремум при содержании родия 0.05 мас.%. В целом, содержание родия 0.1 мас.% представляется критической точкой, соответствующей началу сильного взаимодействия «металл/носитель». Следует заметить, что наблюдаемые тенденции свойственны и двум другим исследованным сериям.

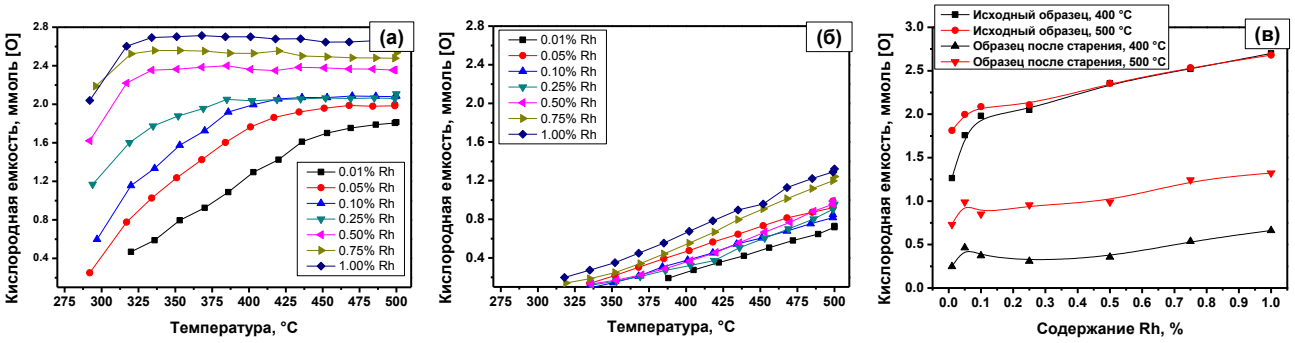


Рисунок 4.25. Зависимость кислородной емкости (OSC) от температуры для исходных (*а*) и состаренных в гидротермальных условиях при 1050 °C (*б*) образцов Rh/ZrCeYLaO$_2$ с варьируемым содержанием родия, а также от содержания родия при температурах 400 и 500 °C (*в*).

В таблице 4.4 приведены результаты тестирования образцов в виде мини-блоков в условиях трехмаршрутного катализа. Видно, что образцы с большим содержанием активного металла проявляют более высокую каталитическую активность по отношению ко всем исследуемым компонентам реакционной

смеси. Гидротермальная обработка катализаторов приводит к существенному падению активности. Так, значение 50% конверсии CO и углеводородов увеличивается на 100 °C и более. Поскольку каталитическая активность, как правило, функционально зависит от концентрации поверхностных активных центров, доступных для реагентов, совпадение значений T_{50} (CO) для исходного образца 0.01%Rh/ZrCeYLaO_2 и состаренного образца 0.75%Rh/ZrCeYLaO_2 позволяет предположить 75-кратное снижение поверхностной концентрации родия в ходе процедуры старения. Схожие умозаключения можно сделать и на основе данных тестовой реакции гидрогенолиза этана, представленных в таблице 4.5. Видно, что лишь малая часть родия локализована на поверхности катализатора. Предварительное восстановление образцов в атмосфере водорода при 500 °C не только не привело к увеличению концентрации [Rh^0] на поверхности носителя, а, наоборот, способствовало существенному снижению. Причиной наблюдаемого поведения является образование кислородных вакансий в структуре CeO_2 в восстановительной атмосфере, что открывает дополнительные диффузионные каналы для ухода родия с поверхности в объем.

Таблица 4.4. Каталитические свойства образцов Rh/ZrCeYLaO_2 в исходном состоянии и после гидротермального старения (ГТС) при 1050 °C: температура 50% превращения (T_{50}) углеводородов, CO и оксидов азота; значения конверсии при 400 °C (X_{400}).

Образец	T_{50}, °C (исх./ГТС)			X_{400}, % (исх./ГТС)		
	УВ	CO	NOx	УВ	CO	NO
0.01%Rh/ZrCeYLaO_2	-/-	305/-	324/-	33/23	88/38	94/6
0.05%Rh/ZrCeYLaO_2	288/-	269/382	280/-	38/13	90/61	98/46
0.1%Rh/ZrCeYLaO_2	269/-	254/351	263/351	79/36	90/76	98/96
0.25%Rh/ZrCeYLaO_2	246/372	232/337	242/323	73/63	87/73	98/97
0.5%Rh/ZrCeYLaO_2	228/339	214/318	226/305	67/78	88/72	98/99
0.75%Rh/ZrCeYLaO_2	218/323	202/304	215/294	69/86	88/74	98/98
1%Rh/ZrCeYLaO_2	208/307	197/295	206/289	86/88	86/75	98/98

Таблица 4.5. Поверхностная концентрация родия для исходных и предварительно восстановленных (водород, 500 °C) образцов $Rh/ZrCeYLaO_2$ по данным тестовой реакции гидрогенолиза этана.

Содержание Rh, %	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5	0.75	1
$[Rh^0]$, % (исх.)	0	0.015	0.024	0.045	0.052	0.060	0.15
$[Rh^0]$, % (восст.)	0	0	следы	~0.001	~0.002	~0.005	~0.005

С целью выяснения характера взаимодействия родия с исследуемыми носителями образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. Следует отметить, что, как и в случае системы Rh/CeO_2 (рисунок 4.23), никаких дополнительных фаз для $CeZrO_2$ и $ZrCeYLaO_2$ смешанных оксидов после нанесения родия методом РФА обнаружено не было, в том числе после термического старения образцов. Из текстурных характеристик, представленных в таблице 4.6, следует, что промотирование оксида церия оксидами циркония, иттрия и лантана способствует его стабилизации, а система $ZrCeYLaO_2$ представляется наиболее термически стабильной. Также из представленных данных видно, что условия термического старения играют определяющую роль для конечных текстурных свойств катализаторов. Термическая обработка при 1100 °C в сухой и влажной атмосферах приводит к существенному снижению удельной поверхности одновременно с уширением пор. При этом четкой корреляции наблюдаемых изменений с содержанием родия в образцах не наблюдается. В случае образцов, прокаленных при 1000 °C, увеличение содержания родия сдвигает максимум кривой распределения пор по размерам в сторону больших значений. Снижение удельной поверхности образцов указывает на коллапс их пористой структуры. Примечательно, что родий при его концентрации около 0.1 мас.% инициирует локальные структурные изменения с образованием областей оксида церия повышенной плотности как результат сильного взаимодействия «металл/носитель». Дальнейшее увеличение содержания родия приводит к внедрению Rh в структуру CeO_2 и образованию $Ce_{1-x}Rh_xO_{2-\delta}$ форм, улучшающих

кислородную емкость катализатора. Этот тип взаимодействия родия с носителем характеризуется значительно меньшей силой.

Таблица 4.6. Текстурные характеристики образцов после термического старения при различных условиях.

Образец	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$			$d_{ср}$, Å		
	1000 °C	1100 °C	1100 °C /ГТС	1000 °C	1100 °C	1100 °C /ГТС
CeO_2	28.4	11.9	10.9	235	415	359
0.1%Rh/CeO_2	25.2	11.7	10.5	271	425	396
1%Rh/CeO_2	21.7	12.8	10.8	325	438	437
$CeZrO_2$	28.9	14.0	15.2	299	285	253
0.1%Rh/$CeZrO_2$	28.3	12.7	13.1	307	334	236
1%Rh/$CeZrO_2$	30.0	15.6	14.3	317	342	235
$ZrCeYLaO_2$	53.4	28.7	25.3	231	250	274
0.1%Rh/$ZrCeYLaO_2$	52.2	27.0	23.7	240	267	293
1%Rh/$ZrCeYLaO_2$	44.3	28.6	24.2	288	294	273

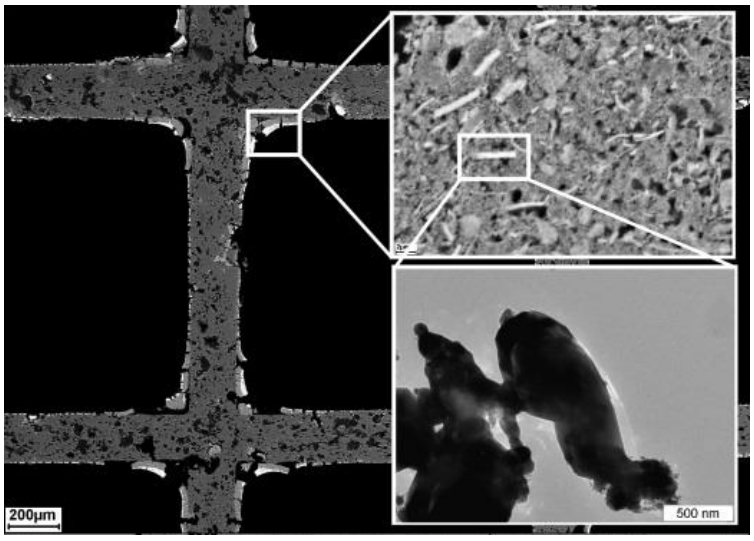


Рисунок 4.26. Микроснимки СЭМ и ПЭМ для образца 0.75%Rh/$ZrCeYLaO_2$ после старения при 1000 °C.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа для областей с плотными образованиями, показанных на рисунке 4.26, эти частицы представлены оксидом церия, обогащенным родием. Следует отметить, что количество, форма и размер плотных частиц во всех исследованных образцах, содержащих родий в количестве 0.1 мас.% и выше, примерно одинаковы. В таблице 4.7 показан эффект допирования оксида церия на степень его уплотнения при термических обработках. Полученные данные хорошо коррелируют с ранее описанными результатами о снижении негативного влияния родия на текстурные характеристики носителей в ряду: CeO_2 > $CeZrO_2$ > $ZrCeYLaO_2$. Учитывая тот факт, что структурная плотность массивного CeO_2 равна 7.65 г/см^3, становится очевидным, что исходно используемый оксид характеризуется рыхлой, пористой структурой. Диффузия ионов родия в объем носителя вызывает локальное уплотнение носителя за счет коллапса его пор. В отличие от оксида алюминия, где родий инициирует локальные фазовые превращения и образование фазы корунда, в случае оксида церия фазовые превращения в ходе старения в окислительной атмосфере не происходят, что согласуется с данными РФА (рисунок 4.23) и фазовой диаграммой CeO_2 [453]. Все Rh/CeO_2 образцы характеризуются кубической флюоритной структурой. Локальное уплотнение оксида происходит на краях и дефектах носителя, приводя к незначительным изменениям удельной поверхности и более значимому увеличению среднего размера пор (таблица 4.6). Преодоление критической точки по содержанию родия позволяет получить относительно равномерное распределение родия в объеме носителя, а также сформировать $Ce_{1-x}Rh_xO_{2-\delta}$ структуры, улучшающие кислородную емкость катализатора. Аналогичные эффекты концентрирования родия на краях (структурных дефектах) при малых загрузках и более равномерное его распределение при большем содержании также описаны в литературе [454]. Допирование оксида церия оксидом циркония, что, как известно, обеспечивает термическую стабилизацию носителя [455, 456], ослабляет взаимодействие «металл/носитель» в системе Rh/CeO_2 и снижает коэффициент уплотнения (таблица 4.7). Дополнительное введение иттрия в состав носителя дает более

сильный стабилизирующий эффект [457, 458], тем самым сводя к минимуму негативное влияние родия на текстурные характеристики катализатора.

Таблица 4.7. Плотность образцов после термического старения при 1000 °C.

Носитель	Плотность, г/см^3		Коэффициент уплотнения, %
	Носитель	1%Rh/Носитель	
CeO_2	7.1495	7.4908	4.8
$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$	6.7747	6.9826	3.1
$Zr_{0.57}\ Ce_{0.33}Y_{0.06}La_{0.04}O_2$	6.5299	6.5986	1.1

4.4.3. Заключение

В большинстве случаев, взаимодействие активных компонентов с носителем является фактором, определяющим их каталитическую активность и стабильность. В отличие от γ-Al_2O_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 столь негативным последствиям, включая фазовые превращения носителя. Ионы родия вызывают локальное уплотнение оксида церия, ускоряют процесс его спекания, что в конечном итоге заканчивается коллапсом пористой структуры. 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. 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.

Результаты, представленные в разделе 4.4, опубликованы в совместных статьях [422, 427].

4.5. Окислительная реактивация родиевых катализаторов при повышенных температурах

Как уже было показано, основные изменения в структуре катализаторов происходят при повышенных температурах в условиях термического старения. Вне зависимости от используемых активных компонентов (платина, палладий, родий) катализаторы должны обеспечивать высокую активность и сохранять ее после различных высокотемпературных обработок в восстановительной, окислительной или инертной среде, поэтому особый интерес исследователей сфокусирован на тестировании трехмаршрутных катализаторов в варьируемых условиях термического старения [135, 142-144, 149, 150, 420]. Одним из наиболее существенных факторов, вызывающих дезактивацию катализаторов при ускоренным старении, является стадия выключения подачи топлива (ВПТ) [459]. Как правило, этот высокотемпературный режим реализуется при выключенном лямбда-контроле, когда поток холодного воздуха проходит через раскаленный каталитический блок, что неминуемо приводит к его резкому охлаждению. В текущем разделе будут представлены результаты тестирования каталитической системы $Rh/ZrCeYLaO_2$, описанной в разделе 4.4, в условия моторного стенда. Обработка катализатора в экстремальных окислительных условиях неожиданно привела к повышению эффективности его работы. Согласно литературным данным для систем Rh/Al_2O_3 и $Rh/CeZrO_2$, только восстановительная обработка может приводить к частичной регенерации катализаторов после высокотемпературного старения [30]. При окислительной обработке регенерации подвергаются только палладий-содержащие катализаторы благодаря процессам реокисления агломерированных частиц Pd^0 и их редиспергированию [460]. Для родий-содержащих катализаторов обработка в кислородной среде наоборот приводит к их быстрой деградации [425].

4.5.1. Каталитические свойства $Rh/ZrCeYLaO_2$ системы после старения при варьируемых условиях

Старение образцов (мини-блоков) катализатора $Rh/ZrCeYLaO_2$ проводили на моторном стенде до достижения ~50% значения параметра АНКАТ. Параметр АНКАТ – это коэффициент старения, введенный в обиход компанией Bosch GmbH и представляющий собой отношение между амплитудами осцилляции второго (диагностирующего) и первого (контролирующего) кислородных сенсоров. Данный параметр определяет диагностическая система двигателя, находящаяся на борту автомобиля, и при АНКАТ ≥ 0.5 система выдает сигнал тревоги о выходе катализатора из строя. Результаты тестирования образцов в исходном и состаренном состоянии представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Каталитические свойства образцов $Rh/ZrCeYLaO_2$ в исходном состоянии и после старения при варьируемых условиях: температура 50% превращения (T_{50}) углеводородов, CO и оксидов азота; значения конверсии при 400 °C (X_{400}); кислородная емкость (OSC); ширина операционного окна (WOW).

Образец	T_{50}, °C			X_{400}, %			OSC, ммоль/г	WOW, отн.ед.
	УВ	CO	NO_x	УВ	CO	NO_x		
Исходный	250	235	245	97	96	98	0.68381	33.4
После моторного стенда (1000 °C, 4 ч.)	272	263	259	70	93	99	0.56333	1.3
После ВПТ-1	275	267	263	97	95	99	0.54869	23
После ГТС-1 (1000 °C, 4 ч.)	300	283	277	94	94	99	0.33254	14.1
После ВПТ-2	290	278	273	94	94	99	0.34668	16.6
После ГТС-2 (1000 °C, 4 ч.)	307	290	283	95	94	99	0.29473	13.8
После ВПТ-3	300	283	277	93	94	99	0.32075	16.5

Как следует из таблицы 4.8, образец после старения в условиях моторного стенда проявляет вполне приемлемый уровень каталитической активности. В частности, значение T_{50} для углеводородов составляет 272 °С, для CO – 263 °С, а для NO_x – 250 °С. Уменьшение кислородной емкости незначительно и составляет ~ 82 % по отношению к начальному значению. Значения конверсии CO и NO_x при 400 °С сохранились на высоком уровне - 93 и 99 % соответственно. Более существенное снижение эффективности работы катализатора наблюдается только в части суммарной конверсии углеводородов. Так, при 400 °С конверсия углеводородов не превышает 70 %. Ширина операционного окна для состаренного образца также крайне мала (1.3 отн. ед.) ввиду ограничения очень узким профилем конверсии углеводородов (рисунок 4.27). Профиль конверсии CO во время измерения рабочего окна в интервале λ = 0.97–1.01 также достаточно узок.

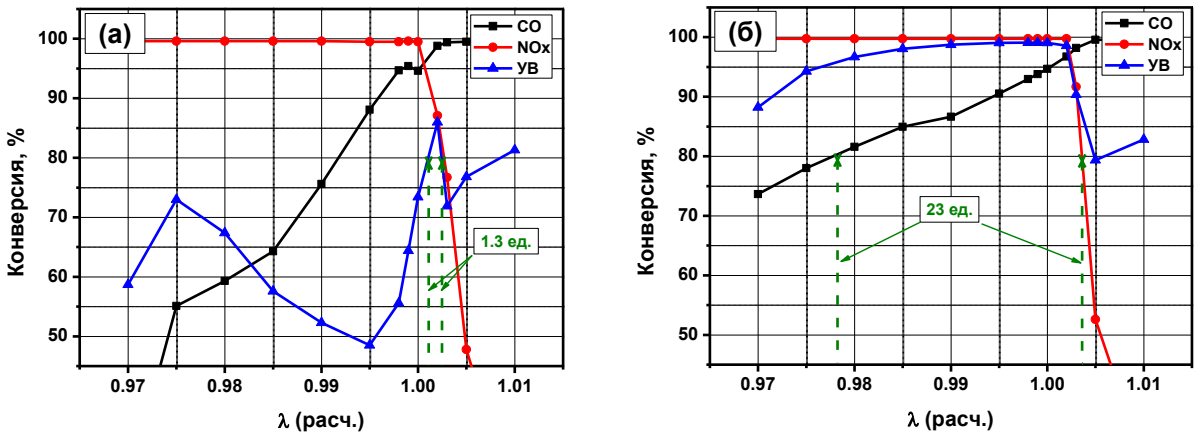


Рисунок 4.27. Операционное окно для образца 0.5%Rh/ZrCeYLaO_2 после старения в условиях моторного стенда при 1000 °С и λ = 1 (*а*) и после выключения подачи топлива (*б*).

После модельного эксперимента с выключением подачи топлива образец показал значительно более высокую производительность (таблица 4.8). Несмотря на то, что значения T_{50} после ВПТ немного увеличились, конверсия углеводородов при 400 °С достигла 97 %, а конверсия CO возросла на 2 %. Улучшение эффективности по отношению к углеводородам наиболее очевидно

для операционного окна, ширина которого увеличилась до 23 относительных единиц (рисунок 4.27). Профиль конверсии углеводородов значительно уширился и стал сопоставим с аналогичным профилем для свежего катализатора. В этом случае, операционное окно ограничено конверсией CO. Кроме того, активация катализатора по отношению к CO также заметна. Таким образом, окислительная обработка с одновременным быстрым охлаждением (модельный режим выключения подачи топлива) приводит к значительной регенерации активности состаренных родий-содержащих трехмаршрутных катализаторов.

Аналогичный образец, состаренный в условиях моторного стенда, был подвергнут многократным испытаниям в условиях стехиометрической смеси. Ожидалось, что образец также будет реактивирован, поскольку в литературе встречаются примеры регенерации состаренных родий-содержащих катализаторов как в обогащенной смеси (в присутствии водорода) [148], так и в стехиометрических условиях [461, 462]. К сожалению, в случае исследуемого образца увеличения конверсии углеводородов не наблюдалось.

Чтобы проверить эффект реактивации при ВПТ на воспроизводимость, образец был подвергнут дополнительной гидротермальной обработке в трубчатой печи. Как следует из таблицы 4.8, данная процедура старения ухудшает значения T_{50} по сравнению с регенерированным образцом. Так, значения T_{50} возросли на 25, 16 и 14 °C для углеводородов, CO и NO_x соответственно. В то же время, конверсия углеводородов при 400 °C сохранилась на относительно высоком уровне 94-95 %. Старение катализатора в модельных условиях также привело к существенному снижению кислородной емкости – до 50 % относительно свежего образца. С другой стороны, полученное значение OSC сопоставимо со значением для аналогичного катализатора, подвергнутого обработке в условиях ГТС [462]. Таким образом, можно сделать вывод, что эффект старения в отношении кислородной емкости в режиме ГТС намного сильнее по сравнению со старением на моторном стенде. Хотя значение операционного окна после ГТС сократилось до 14.1 относительных единиц, это по-прежнему соответствует достаточно высокой эффективности катализатора.

Далее, образец катализатора 0.5%Rh/CeZrYLaO_2 после первого гидротермального старения был подвергнут трем последовательным циклам обработки: ВПТ; ГТС; ВПТ. Как следует из полученных данных (таблица 4.8), после каждой процедуры ГТС происходит ухудшение активности катализатора (увеличение значения T_{50}). Последующая обработка в условиях ВПТ частично улучшает эти показатели. В целом, наблюдается тенденция к росту значений T_{50} после каждого цикла процедур ГТС и ВПТ. Конверсия нейтрализуемых компонентов при 400 °C, в свою очередь, остается неизменной. Дополнительная обработка в условиях ГТС также снижает значения OSC и сужает операционное окно, а последующая обработка в режиме ВПТ незначительно улучшает эти параметры.

4.5.2. Сравнительное исследование Rh/ZrCeYLaO_2 катализаторов физико-химическими методами

Образцы поверхностного слоя каталитических мини-блоков после старения в условиях моторного стенда (до и после каталитических тестов) были исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Согласно данным РФЭС (таблица 4.9, рисунок 4.28), поверхность сложного оксидного носителя обогащена церием и лантаном, в то время как иттрий распределен относительно равномерно по объему катализатора. Процедура тестирования каталитической активности переводит систему в более восстановленное состояние, что заметно по увеличению доли форм Ce^{3+}. В то же время, никаких изменений в состоянии родия не наблюдается, что хорошо коррелирует с данными о каталитической активности. Положение линий родия соответствует Rh_2O_3. Старение в условиях ВПТ и последующие каталитические тесты приводят к увеличению поверхностной концентрации родия в 1.75 раз (Rh/Zr = 0.0305), а положение линии $Rh3d_{5/2}$ смещается в сторону более высоких значений энергии связи. Доля форм Ce^{3+} снижается до изначального значения 30 %.

Таблица 4.9. Влияние условий высокотемпературных обработок на атомное соотношение элементов в каталитическом слое.

Образец	Ce^{3+}/Ce	Ce/Zr	La/Zr	Y/Zr	Rh/Zr	Энергия связи ($Rh3d_{5/2}$)
После моторного стенда (1000/4)	0.30	0.954	0.212	0.105	0.0179	308.1
После каталитического теста	0.38	0.764	0.171	0.105	0.0174	307.8
После ВПТ и каталитического теста	0.30	0.893	0.214	0.105	**0.0305**	308.4
Стехиометрические значения	-	0.563	0.070	0.097	-	-

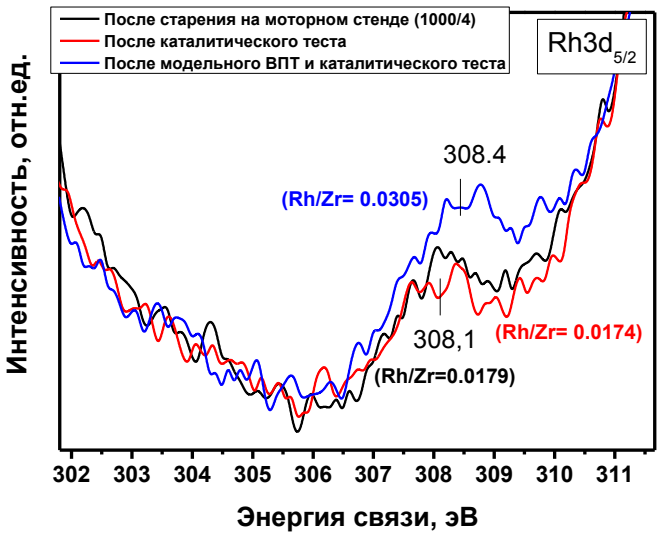


Рисунок 4.28. РФЭ-спектры (регион Rh3d) для образца поверхностного слоя мини-блока после старения в условиях моторного стенда, после каталитического тестирования и после выключения подачи топлива и последующего каталитического тестирования.

Исследование образцов после старения на моторном стенде, после последующего каталитического теста и после старения в режиме ВПТ с

последующим каталитическим тестированием методом ПЭМ ВР не позволило выявить каких-либо принципиальных различий. При этом следует отметить, что распределение родия является неоднородным и варьируется в диапазоне 0.1-5.4 ат.%, хотя расчетное значение 0.5 мас.% соответствует 0.68 ат.%. Также были обнаружены агломерированные частицы с повышенной плотностью и обогащенные родием. Это явление, связанное с взаимодействием родия с церий-содержащими носителями, было рассмотрено в предыдущем разделе. Образование зон с повышенной плотностью сопровождается локальной трансформацией пористой структуры сложного оксида, что подтверждается результатами метода БЭТ. Кластеры родия не были обнаружены в случае образца, состаренного в условиях моторного стенда, включая частицы или отдельные кристаллиты, где концентрация Rh достигала 4-5 ат.% (рисунок 4.29*а*). И наоборот, небольшое количество таких кластеров, расположенных на поверхности $CeZrYLaO_2$ с высокой объемной концентрацией родия, наблюдается на образце после обработки в режиме ВПТ (рисунок 4.29*б*).

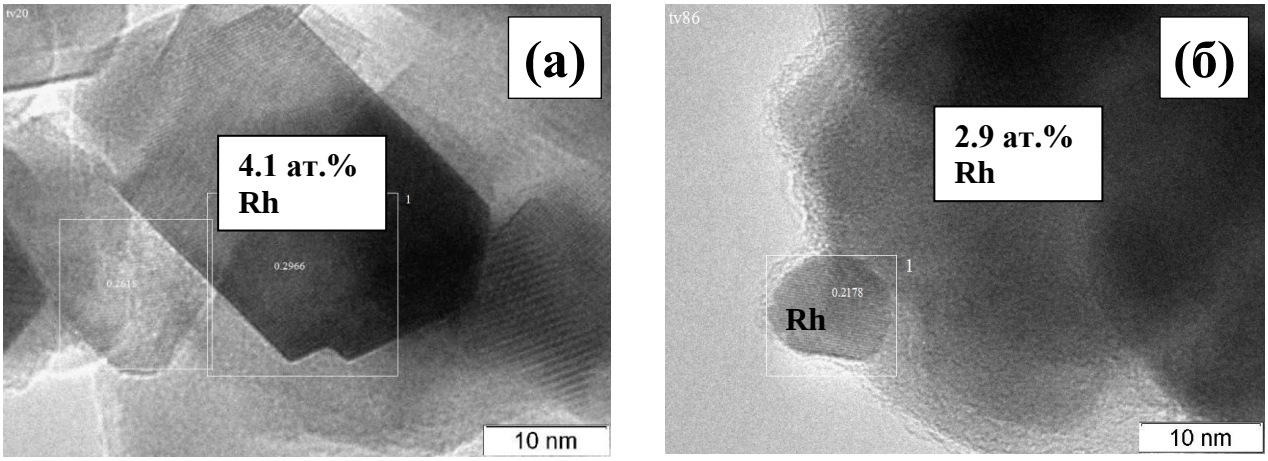


Рисунок 4.29. Микроснимки ПЭМ для образца поверхностного слоя мини-блока после старения в условиях моторного стенда (*а*), и после выключения подачи топлива (*б*).

Поскольку поверхностная миграция наряду с агломерацией частиц не характерна для родия, неоднородное распределение родиевых частиц в комплексном оксидном носителе, скорее всего, вызвано неоднородностью их осаждения во время синтеза. Скорее всего, именно такие агломерированные

частицы с повышенной концентрацией родия являются источником образования высокодисперсных кластеров родия, появление которых приводит к описанному эффекту регенерации. Тестирование образцов в режиме ВПТ подразумевает неравновесные условия: охлаждение воздухом от 1000 °C до комнатной температуры обычно занимает 1-2 минуты. С этой точки зрения, значительное увеличение поверхностной концентрации родия может быть обусловлено как редиспергированием крупных частиц родия, так и его выходом из твердого раствора с редкоземельными элементами на поверхность. Хорошо известно, что при температуре около 1000 °C родий может мигрировать на относительно большие расстояния в слое носителя [463]. В процессе высокотемпературного старения оксид Rh_2O_3 теряет кислород и превращается в Rh_2O, что приводит к его включению в решетку CeO_2. Дальнейшая обработка в окислительных условиях приводит к повторному окислению частиц родия с образованием Rh_2O_3. Подобные эффекты хорошо известны в литературе [464]. В начале процесса охлаждения родий выходит на поверхность тех кристаллитов, где его содержание избыточно. Поскольку температура падает очень быстро, градиент концентрации родия становится фиксированным. При последующих испытаниях катализатора в стехиометрических условиях происходит восстановление кластеров родия, что увеличивает каталитическую активность в следующем тестировании. Аналогичное увеличение поверхностной концентрации родия после высокотемпературной окислительной обработки с последующим восстановлением описано для систем (0.15–0.35%)Rh/CeO_2, где предложен механизм обратимого декорирования частиц родия оксидом церия [416]. Аналогичное явление редиспергирования родия в случае 2.5%Rh/CeO_2 катализатора наблюдали после обработки восстановленного катализатора на воздухе при высоких температурах [417]. Таким образом, механизм появления родия на поверхности частиц оксида церия в дисперсной форме требует дальнейшего детального изучения, хотя очевидно, что наличие кислорода в реакционной среде облегчает этот процесс.

Процедура ГТС приводит к агломерации дисперсных частиц родия, что ухудшает как каталитическую активность, так и емкость по кислороду. Это свидетельствует о том, что родиевый компонент дезактивируется более существенно по сравнению с церий-содержащим компонентом. В то же время, образование крупных Rh частиц не оказывает негативного влияния на активность катализатора в окислении углеводородов.

4.5.3. Заключение

В ходе проведенных экспериментов на каталитических мини-блоках было обнаружено, что окислительная обработка с быстрым охлаждением 0.5%$Rh/Zr_{0.57}Ce_{0.33}Y_{0.06}La_{0.04}O_2$ системы, состаренной в условиях моторного стенда, приводит к значительной регенерации его активности. Активированное состояние катализатора является стабильным и воспроизводимым при многократном старении в гидротермальных условиях. Эффект специфической реактивации можно объяснить выходом родия из объема оксида церия на его поверхность в высокодисперсном состоянии с последующим восстановлением в стехиометрических условиях. Скорее всего, в условиях моторного стенда ($T = 1000$ °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.

Результаты, представленные в разделе 4.5, опубликованы в совместной статье [465].

4.6. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию монометаллических родий-содержащих систем на основе чистых и допированных оксидов алюминия и церия можно заключить следующее:

1. Термическая обработка катализатора $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ при температурах 800 °C и выше приводит к интенсивной диффузии родия с поверхности в объем носителя с достаточно равномерным распределением Rh^{3+} ионов в объеме оксида алюминия. Растворенные в объеме низкотемпературной фазы Al_2O_3 ионы Rh^{3+} захватываются образующейся фазой корунда и стабилизируются в его структуре. Помимо этого, родий способен инициировать фазовые превращения оксида алюминия, сопровождающиеся образованием $\alpha\text{-}Al_2O_3$ при более низких температурах, начиная с концентрации введенного металла 0.01 мас.%.

2. В случае La-промотированного оксида алюминия, ионы родия Rh^{3+} локализуются в объеме $\gamma\text{-}Al_2O_3$ вблизи ионов лантана и координируются аналогично их координации в структуре гексаалюмината лантана. Локальное окружение ионов лантана в системе $4\%La_2O_3\text{-}Al_2O_3$ соответствует его окружению в структуре $LaAl_{11}O_{18}$. В La-промотированном $\gamma\text{-}Al_2O_3$ формируются центры люминесценции Rh^{3+} ионов двух типов. При температурах свыше 800 °C ионы родия формируют центры люминесценции типа **А** в ближайшем окружении ионов лантана с характеристичным положением переходов $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, соответствующим центрам люминесценции Rh^{3+} в структуре $LaAl_{11}O_{18}$. Формирование именно таких кислородных октаэдров предотвращает образование фазы корунда и обеспечивает повышенную термическую стабильность носителя. Центры люминесценции типа **Б** (Rh^{3+} в $\alpha\text{-}Al_2O_3$) формируются и вносят определяющий вклад при температурах свыше 1100 °C.

3. 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 $LaAl_{11}O_{18}$. В количественном отношении, модифицирование $\gamma\text{-}Al_2O_3$ лантаном не оказывает какого-либо влияния – соотношение концентраций родия на поверхности и в объеме носителя остается таким же, как и в случае чистого оксида алюминия.

4. Взаимодействие «металл-носитель» для системы Rh/CeO_2 проявляется в виде диффузии ионов родия в носитель. Ионы родия вызывают локальное уплотнение оксида церия, ускоряют процесс его спекания, что в конечном итоге заканчивается коллапсом пористой структуры. Новые состояния родия, образующиеся в результате его взаимодействия с CeO_2, проявляют высокую активность и стабильность, а также способствуют увеличению кислородной емкости катализатора. 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.

5. Окислительная обработка с быстрым охлаждением $0.5\%Rh/Zr_{0.57}Ce_{0.33}Y_{0.06}La_{0.04}O_2$ системы, состаренной в условиях моторного стенда, приводит к значительной регенерации ее активности. Активированное состояние катализатора является стабильным и воспроизводимым при многократном старении в гидротермальных условиях. Эффект специфической реактивации связан с выходом металла из объема носителя на поверхность и его последующим восстановлением в стехиометрических условиях. Предположительно, устойчивым состоянием родия является его твердый раствор с редкоземельными элементами, входящими в состав носителя. Основной причиной появления на поверхности реактивированных Rh частиц является неравномерность распределения агломерированных частиц родия по объему катализатора.

ГЛАВА 5. МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СПЛАВНОГО ТИПА

5.1. Введение

Несмотря на многочисленные попытки исследователей синтезировать активные и одновременно стабильные монометаллические катализаторы, современные трехмаршрутные катализаторы, используемые на практике, базируются на композициях, содержащих два и более активных металла. Металлы, как правило, наносят раздельно на отличные по составу носители, после чего совместно или послойно закрепляют на кордиеритовой подложке. В третьей и четвертой главах было продемонстрировано, что такой подход не всегда является эффективным, поскольку часто является причиной быстрой дезактивации катализатора.

Относительно недавно появилась идея использования биметаллических систем сплавного типа. Хорошо известно, что такие катализаторы могут проявлять особые каталитические свойства, которые не будут результатом простой интерполяции активностей каждого из компонентов. Многообещающие результаты были получены при использовании Ni, Mn, Cr и Cu [101, 466-468]. Биметаллические системы можно классифицировать в зависимости от физико-химического эффекта, который оказывает второй металл на палладий. Прежде всего, введение второго металла может вызвать образование бинарной фазы, окисленной и/или восстановленной, как в случае меди и хрома [159, 160]. Классические объяснения различий в поведении, по сравнению с монометаллическими палладиевыми системами, основаны на взаимосвязанных структурных и электронных эффектах. Структурные эффекты связаны с генерацией или, наоборот, элиминированием определенных поверхностных центров, из числа которых электронные центры являются наиболее тонко организованными и потому вызывают изменения валентности на поверхности. Во втором случае, поведение биметаллических систем может выражаться как следствие нового типа взаимодействия палладия с реагентами. Это может происходить в том случае, если взаимодействие второго металла с промотором

или носителем является более сильным, что в свою очередь изменяет не только начальное состояние благородного металла, но также формирует новые границы раздела между палладием и модифицирующим компонентом. Существенное влияние на каталитическую активность наблюдается при возникновении окислительно-восстановительных пар типа Pd^0–M^+, как, например, в случае Pd-Cr, Pd-Mo и Pd-Mn катализаторов. Другим фактором, позволяющим регулировать активность катализаторов в окислении CO, является размер биметаллических наночастиц [469]. Так, при изменении размера частиц $Rh_{0.5}Pt_{0.5}$ на стадии синтеза с использованием подходов коллоидной химии было обнаружено, что активность возрастает с уменьшением размера частиц. Причиной этого является предпочтительная поверхностная сегрегация родия (по сравнению с платиной) на более мелкие частицы. Известны также синергические эффекты (улучшение показателей активности и термической стабильности) при сплавлении палладия с железом [470].

Следует отметить, что наибольший интерес представляет биметаллическая система Pd-Rh, поскольку каждый из этих металлов, как уже было описано в предыдущих главах, является наиболее часто используемым компонентом трехмаршрутных катализаторов [10, 52, 64, 83, 90, 173, 174, 425, 454, 471]. Для биметаллических нанокристаллов $Rh_{1-x}Pd_x$ размером 15 нм характерны значительные синергетические эффекты в окислении CO [173]. Наблюдаемый синергизм связан с предпочтительной адсорбцией CO на изолированных атомах Pd, либо островках поверхности биметалла, и спиловером адсорбированного кислорода с Rh на палладиевые центры, покрытые адсорбированным CO. Схожий синергетический эффект в окислении CO оксидом азота обнаруживается и в случае биметаллических $Rh_{1-x}Pd_x$ систем со структурой «ядро-оболочка» («core-shell»), когда палладий находится внутри ядра, а поверхность обогащена родием [174].

Таким образом, можно заключить, что, несмотря на распространенность биметаллических катализаторов, интерес к Pd-Rh системам сплавного типа только начинает проявляться. К настоящему моменту в открытой литературе

отсутствуют данные об их детальном исследовании, а фундаментальные зависимости и корреляции еще не установлены. Данная глава посвящена детальному исследованию каталитической активности и высокотемпературной стабильности низкопроцентных Pd-Rh катализаторов сплавного типа в сопоставлении с их физико-химическими свойствами.

5.2. Исследование эффекта стабилизации биметаллических кластеров на поверхности оксидных носителей

Как уже отмечалось ранее, родий и палладий являются частично смешивающимися металлами. Большая часть фазовой диаграммы системы Pd-Rh представлена областью несмешиваемости [169]. Таким образом, биметаллические Pd-Rh наночастицы с соотношением металлов в пределах данной области можно рассматривать как метастабильные. При таких термодинамически невыгодных соотношениях исследование характера взаимодействия металлов и его влияния на каталитическую активность и стабильность биметаллических катализаторов представляет особый интерес. Другим фактором, который необходимо учитывать при оценке эффективности исследуемых трехмаршрутных катализаторов, является взаимодействие типа «металл-носитель» [6]. Настоящий раздел посвящен оценке возможности термической стабилизации палладий- и родий-содержащих катализаторов путем формирования и закрепления на поверхности носителя биметаллических Pd-Rh кластеров. Суммарная концентрация наносимых металлов в исследуемых образцах не превышала 0.2 мас.%. Для исследования состояния нанесенных металлов были использованы разработанные и описанные в предыдущих главах методики ЭПР спиновых зондов, ЭСДО, люминесцентной спектроскопии и тестовой реакции гидрогенолиза этана. Каталитическая активность и термическая стабильность катализаторов были протестированы в условиях трехмаршрутного катализа и форсированного термического старения соответственно. В качестве образцов сравнения были синтезированы монометаллические образцы, содержащие только палладий или родий, и биметаллические катализаторы, приготовленные механическим смешиванием (раздельное нанесение родия и палладия на равные части носителя).

5.2.1. Влияние условий разложения предшественника на формирование Pd-Rh наночастиц сплавного типа

Для приготовления биметаллических Pd-Rh частиц сплавного типа в качестве предшественника, содержащего оба металла, была использована двойная комплексная соль $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$. Изначально, характер термического разложения данной соли в различных атмосферах был изучен термогравиметрическим методом. Соответствующие профили представлены на рисунке 5.1. Разложение ДКС в атмосфере гелия начинается при температурах свыше 150 °С (рисунок 5.1*а*). Первая стадия термического разложения протекает в температурном интервале 150-275 °С и приводит к потере массы 20 мас.%. Следует отметить, что термические эффекты при этом практически отсутствуют. Вторая и третья стадии разложения, наблюдаемые в интервале 275-310 °С, приводят к полному разложению исходного соединения. В отличие от первой стадии, для второй и третьей стадий характерно наличие значительных экзотермических эффектов. Конечный продукт разложения, полученный при 450 °С, представляет собой твердый раствор состава $Pd_{0.6}Rh_{0.4}$ и характеризуется средним размером частиц 11 нм. В случае восстановительной атмосферы (разложение в водороде), начальная точка разложения смещена в сторону более низких температур. Первая стадия разложения протекает в интервале 110-120 °С и сопровождается экзотермическим эффектом (рисунок 5.1*б*). Трудноразделимые вторая и третья стадии разложения наблюдаются в температурном интервале 120-165 °С, и также сопровождаются экзотермическими эффектами. Аналогично разложению ДКС в инертной атмосфере, в данном случае продукт также представляет собой твердый раствор $Pd_{0.6}Rh_{0.4}$. Размер образовавшихся сплавных частиц составляет в среднем 12 нм. Следует отметить, что относительно низкая температура полного разложения предшественника позволяет существенно снизить конечную температуру термической обработки, что позитивно сказывается на дисперсности образующихся наночастиц. Так, средний размер Pd-Rh сплавных частиц, полученных разложением ДКС в восстановительной атмосфере при 170 °С, составляет 7 нм.

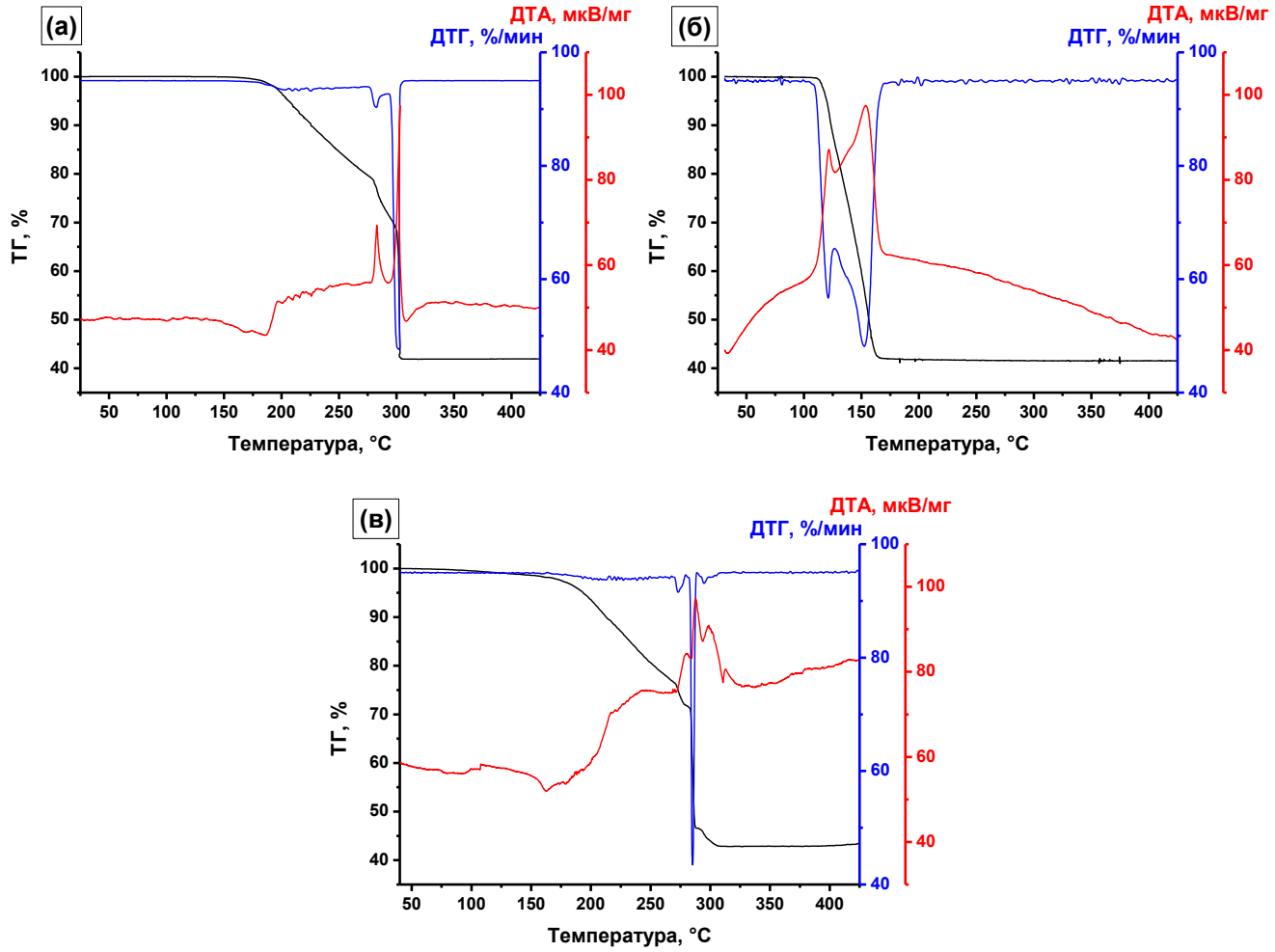


Рисунок 5.1. Профили ТГ, ДТГ и ДТА разложения двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ в атмосфере гелия (*а*), водорода (*б*) и синтетического воздуха (*в*). Конечная температура анализа составляла 450 °С.

Процесс разложения ДКС в окислительных условиях (в среде синтетического воздуха: 20 об.% кислорода; 80 об.% аргона) протекает аналогично разложению в инертной атмосфере. Начальный этап разложения наблюдается в температурном интервале 150-275 °С, далее следует стадия резкой потери массы в интервале 275-310 °С, сопровождаемая значительным выделением тепла. В результате термического взрыва полное разложение ДКС происходит при 310 °С. Конечный продукт представляет собой твердый раствор состава $Pd_{0.72}Rh_{0.28}$ со средним размером частиц 13 нм. Дальнейший нагрев образца приводит к окислению сплава с образованием смеси оксидов металлов.

Полученные частицы Pd-Rh сплава были исследованы методами РФА, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Результаты

рентгенофазового анализа представлены на рисунке 5.2 и в таблице 5.1. Из представленных данных видно, что продуктами разложения ДКС при 450 °С в атмосфере водорода и гелия и при 310 °С в атмосфере синтетического воздуха являются твердые растворы родия и палладия. Прокаливание образца на воздухе при 580 °С приводит к появлению на дифрактограмме рефлексов, соответствующих смеси оксидов родия и палладия. На рисунке 5.2*б* показана область дифрактограмм для значений 2θ от 60 до 95 °. Видно, что в случае биметаллических образцов рефлексы располагаются между соответствующими положениями для чистого палладия и родия (показаны пунктирными линиями), что подтверждает образование сплава. Для образцов, полученных в атмосфере инертного газа и водорода, соотношение металлов Pd:Rh в твердом растворе составляет 3:2. В случае окислительной атмосферы, это соотношение равно 7.2:2.8, т.е. частицы обогащены палладием. Положения рефлексов на дифрактограмме для данного образца слегка смещены в сторону меньших углов (рисунок 5.2*б*).

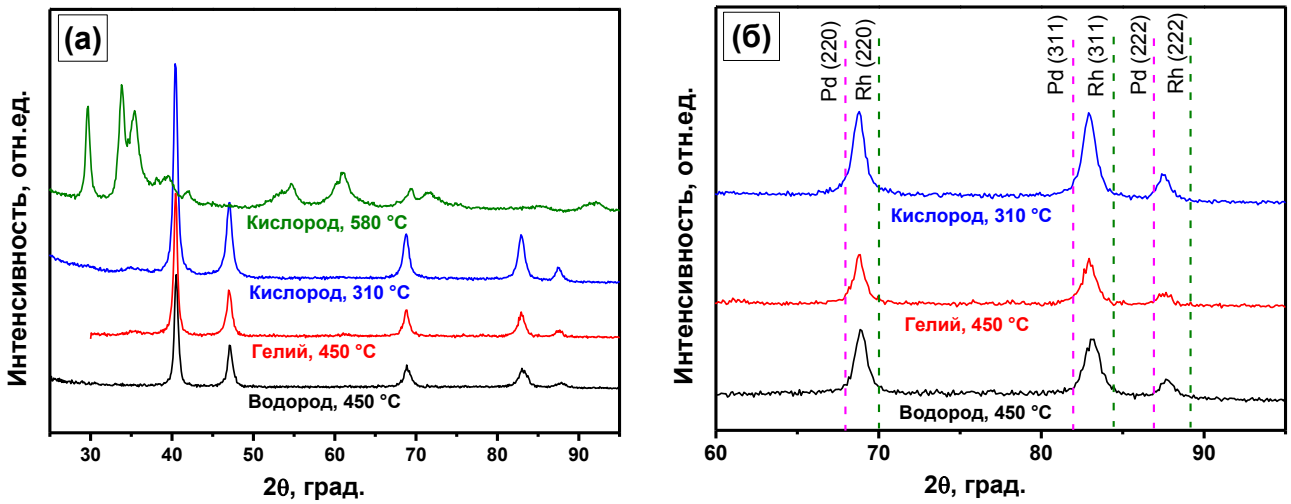


Рисунок 5.2. РФА дифрактограммы продуктов разложения ДКС в различных средах.

Для наглядности, результаты РФА сведены в таблице 5.1. В случае инертной и восстановительной атмосферы, наночастицы сплава $Pd_{0.6}Rh_{0.4}$ имеют средний размер 7-12 нм. Разложение ДКС в атмосфере водорода при нагреве до

200 °C и выдержке в течение 1 часа приводит к образованию аналогичного твердого раствора (a = 3.855 Å) со средним размером кристаллитов 35 нм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 5.3*а,б*), эти первичные кристаллиты агломерированы в частицы размером ~200 нм. ТЭМ исследование данного образца (рисунок 5.3*в,г*) показало, что большая часть частиц твердого раствора находится в интервале 5-15 нм. Наличие значимого количества более крупных частиц (25-45 нм) вносит существенный вклад в усредненные значения, полученные методом РФА.

Таблица 5.1. Средний размер Pd-Rh частиц, полученных разложением ДКС в различных средах.

Атмосфера	T, °C	Продукт	Средний размер частиц, нм
Гелий	450	$Pd_{0.60}Rh_{0.40}$	11
Водород	170	$Pd_{0.60}Rh_{0.40}$	7
Водород*	200	$Pd_{0.60}Rh_{0.40}$	35
Водород	450	$Pd_{0.60}Rh_{0.40}$	12
Кислород	310	$Pd_{0.72}Rh_{0.28}$ + $Pd_xRh_{1-x}O$ (следы)	13
Кислород	580	$PdO + Pd_xRh_{1-x}O$	-

* – выдержка в течение 1 часа.

Таким образом, можно заключить, что твердый раствор состава $Pd_{0.6}Rh_{0.4}$ образуется в результате разложения двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ в атмосфере водорода и гелия. Образование однофазного твердого раствора подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Отличительной чертой термолиза в восстановительной атмосфере является более низкая температура полного разложения ДКС. В частности, полное разложение в водороде происходит при температуре на 150 °C ниже, чем в инертной или окислительной атмосфере. Более низкая температура разложения позволяет получить более мелкие частицы Pd-Rh сплава (менее 10 нм). Размер формирующихся кристаллитов определяется как конечной температурой

разложения, так и продолжительностью выдержки при этой температуре. Термолиз в окислительной атмосфере приводит к образованию твердого раствора, обогащенного палладием – $Pd_{0.72}Rh_{0.28}$. При этом часть металлов находится в форме оксидов, не идентифицируемых методом РФА ввиду малого размера.

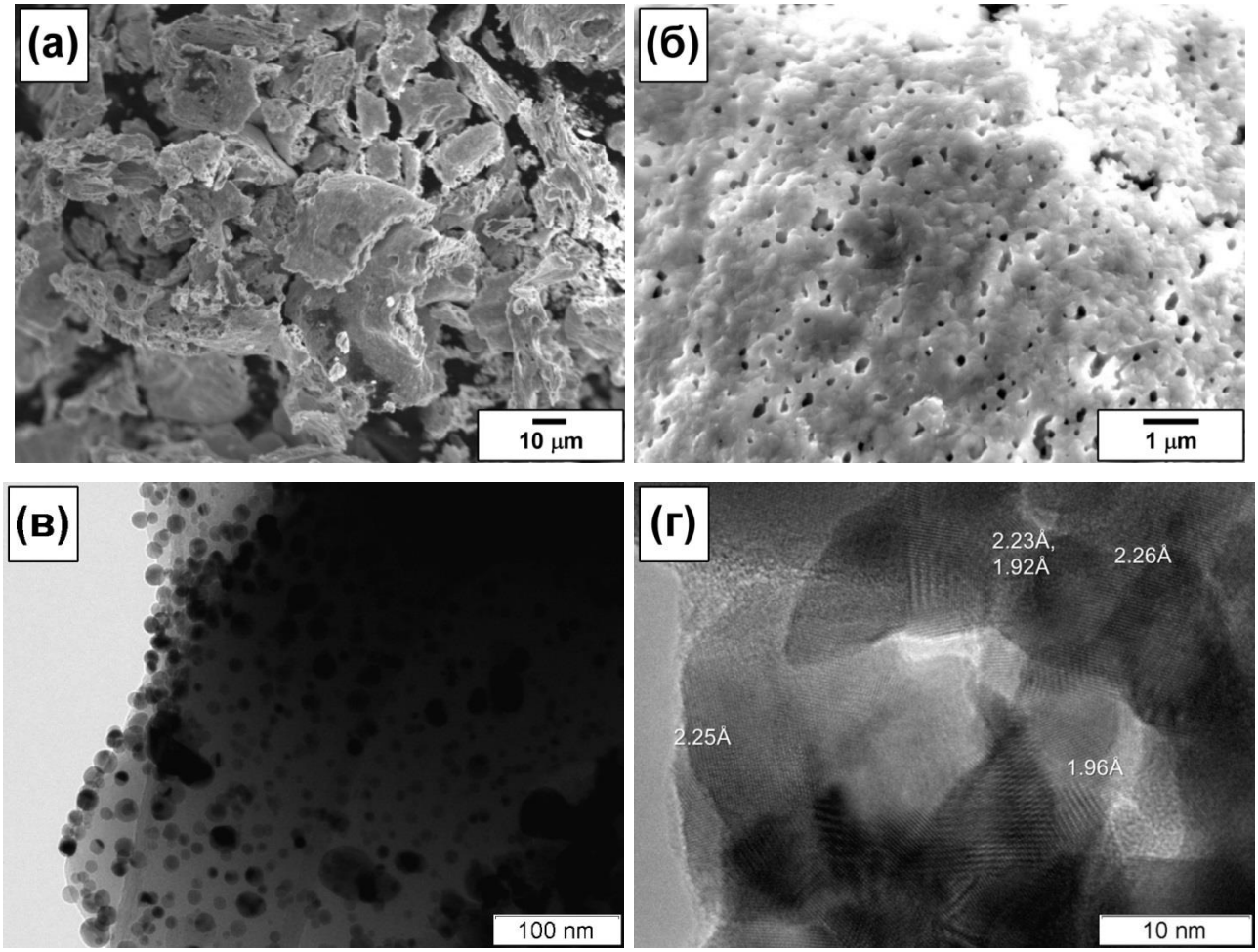


Рисунок 5.3. Микроснимки СЭМ (*а, б*) и ПЭМ (*в, г*) продукта термолиза ДКС при 200 °С в атмосфере водорода.

5.2.2. Каталитические свойства и термическая стабильность Pd-Rh катализаторов

Для исследования каталитических свойств и термической стабильности сплавных Pd-Rh систем носитель (γ-Al_2O_3) был пропитан по влагоемкости водным раствором ДКС. После сушки образцы катализаторов были термически обработаны в различных средах, перечисленных в предыдущем разделе. Результаты тестирования образцов в условиях форсированного термического

старения представлены на рисунке 5.4. Как правило, кривая активности первого каталитического цикла находится в области более низких температур, что указывает на более высокую активность катализаторов в исходном (свежем) состоянии, когда контакт активных компонентов катализатора с реакционной средой при плавном нагреве происходит в первый раз. После первого цикла катализатор переходит в рабочее состояние, которое соответствует несколько меньшей активности. Данная закономерность хорошо просматривается на рисунках 5.4*б,в*, где представлены данные для образцов, полученных термолизом ДКС в инертной и окислительной атмосферах. В случае термолиза в среде водорода (рисунок 5.4*а*), кривые первых трех циклов практически совпадают. Можно предположить, что Pd-Rh частицы, формирующиеся при таких условиях, являются относительно стабильными, и для них исходное и рабочее состояния очень близки друг к другу. Следует также отметить, что значение T_{50} для этих состояний находится ниже 125 °C. Прогрев образца в реакционной среде до 600 °C приводит к заметной дезактивации: параметр T_{50} увеличивается на 25 °C. Следующий дезактивационный скачок наблюдается после 5-го цикла, когда температура прогрева образца достигает 800 °C. В результате, кривые 6-го и 7-го циклов смещаются вправо, а значение T_{50} превышает 160 °C. Для образцов, полученных термолизом ДКС в атмосфере гелия и синтетического воздуха, наблюдается несколько иная ситуация. В исходном состоянии значения T_{50} составляют 137 и 139 °C соответственно. Во втором и третьем циклах наблюдается смещение кривых до значений T_{50} 147-148 °C. Прогрев при 600 °C незначительно ухудшает активность, и T_{50} становится равным 156 °C для обоих образцов. В данном состоянии образцы стабилизируются, и последующий прогрев до 800 °C не оказывает влияния на положение кривых. Таким образом, восстановительная обработка предшественника катализатора позволяет получить исходно более активные, но менее стабильные образцы, в то время как обработка в инертной и окислительной атмосферах способствует формированию более стабильных состояний Pd-Rh катализаторов.

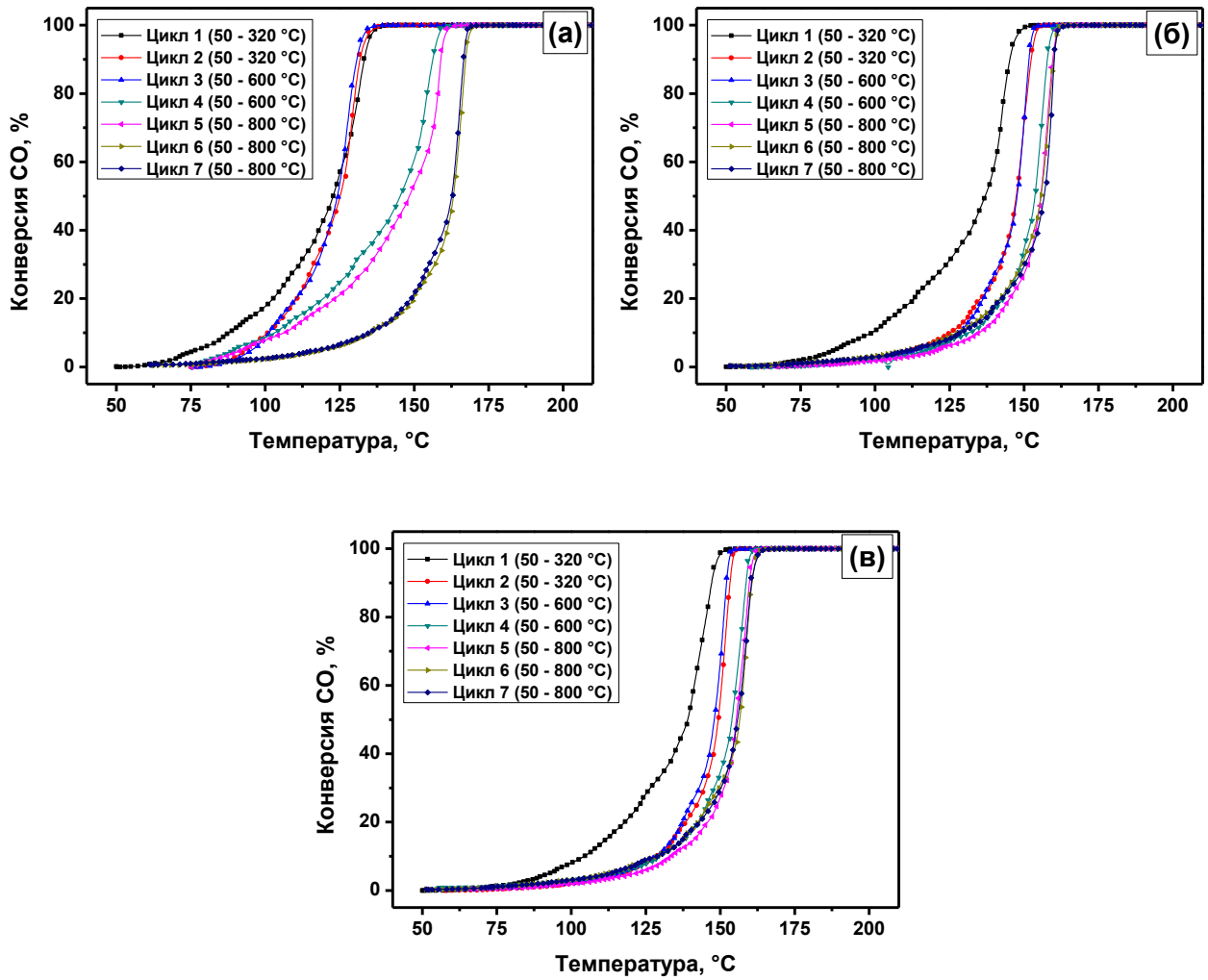


Рисунок 5.4. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3. Разложение соли-предшественника проводили в атмосфере водорода (*а*), гелия (*б*) и синтетического воздуха (*в*).

С целью установления вклада каждого из металлов в наблюдаемое каталитическое поведение были протестированы монометаллические образцы сравнения, полученные термолизом комплексных солей $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ в восстановительной и окислительной атмосферах. На рисунке 5.5 представлены температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для палладий-содержащего образца. Видно, что положение кривых в соответствующих циклах различаются для данных образцов, но при этом общие тенденции весьма схожи. Так, для обоих образцов в первом цикле наблюдается наилучшая активность, кривые для второго и третьего циклов, совпадающие друг

с другом, смещены в сторону более высоких температур. После первого прогрева до 600 °С также наблюдается дезактивация катализаторов (цикл 4), однако положение кривых для всех последующих циклов практически не меняется, даже после прогрева образцов до 800 °С. Для обоих образцов конечное рабочее состояние соответствует значениям T_{50} 147-150 °С. Основное различие данных образцов заключается в различной начальной активности – для образца, обработанного в водороде, значения T_{50} в начальных циклах на 16-20 °С ниже, чем аналогичные значения для образца после термолиза в окислительной атмосфере.

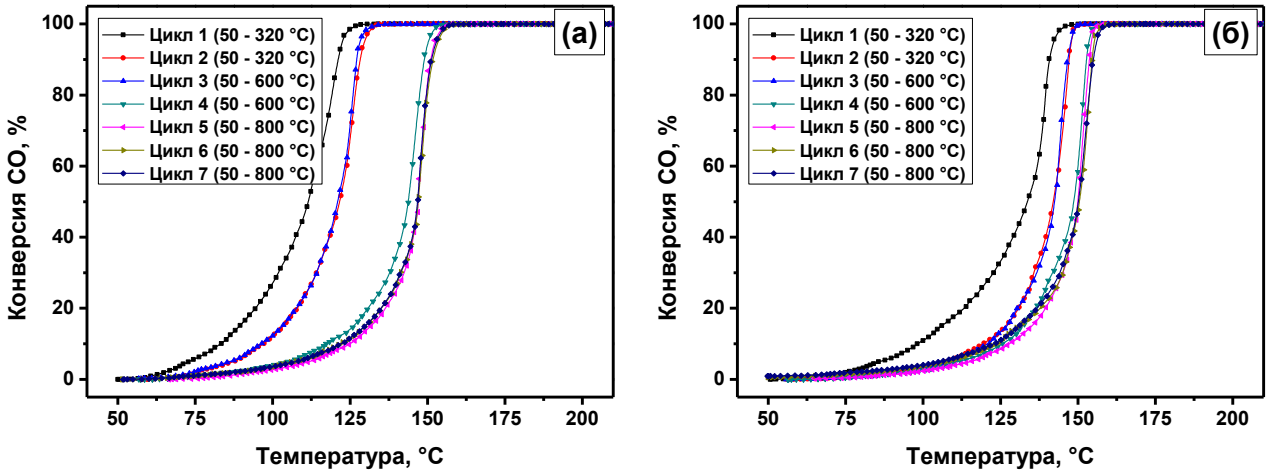


Рисунок 5.5. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца катализатора Pd/γ-Al_2O_3. Разложение соли-предшественника проводили в атмосфере водорода (*а*) и синтетического воздуха (*б*).

Более существенные различия в высокотемпературном поведении наблюдается в случае монометаллического родий-содержащего образца (рисунок 5.6). Видно, что Rh/γ-Al_2O_3 катализатор после термолиза предшественника в водороде значительно дезактивируется при каждом увеличении конечной температуры каталитического цикла (рисунок 5.6*а*). Так, смещение положения кривых для первого и последнего циклов составило 155 °С, а значение T_{50} для последнего цикла достигло 336 °С. Наблюдаемая ускоренная дезактивация катализатора связана с диффузией родия с поверхности в объем носителя [419]. В восстановительной среде взаимодействие «металл-носитель» усиливается, что

приводит к образованию ионов родия Rh^{3+} и их последующей диффузии. Для образца, приготовленного обработкой в синтетическом воздухе, наблюдается несколько иная картина (рисунок 5.6*б*). Кривые трех первых циклов совпадают, а прогрев до 600 и 800 °С приводит лишь к незначительному смещению положения кривых. Значение T_{50} для последнего цикла составляет 269 °С.

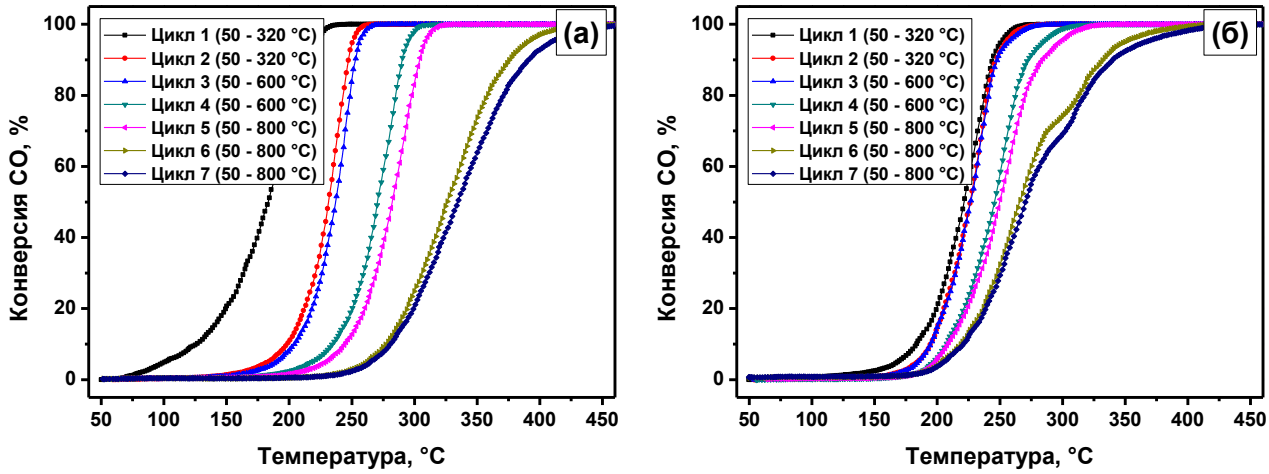


Рисунок 5.6. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца катализатора $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Разложение соли-предшественника проводили в атмосфере водорода (*а*) и синтетического воздуха (*б*).

Дополнительно были испытаны два биметаллических образца сравнения, приготовленные последовательной пропиткой носителя водными растворами комплексных солей $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ с последующим термолизом предшественников в атмосфере водорода и синтетического воздуха. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.7. Данная пара образцов по своей каталитической активности и стабильности практически полностью повторяет монометаллический образец $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (рисунок 5.5). Положение кривых и их смещение в результате высокотемпературного воздействия совпадают в пределах ошибки эксперимента. Данный факт свидетельствует о том, что эффект атмосферы термолиза предшественника, наблюдаемый для биметаллических катализаторов $Pd\text{-}Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (рисунок 5.4), является синергическим. По совокупности полученных данных можно заключить, что для синтеза $Pd\text{-}Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ катализаторов с улучшенной стабильностью наиболее

предпочтительно использовать окислительный термолиз координационного соединения $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$. Таким образом, в последующих исследованиях был использован именно такой вариант приготовления образцов.

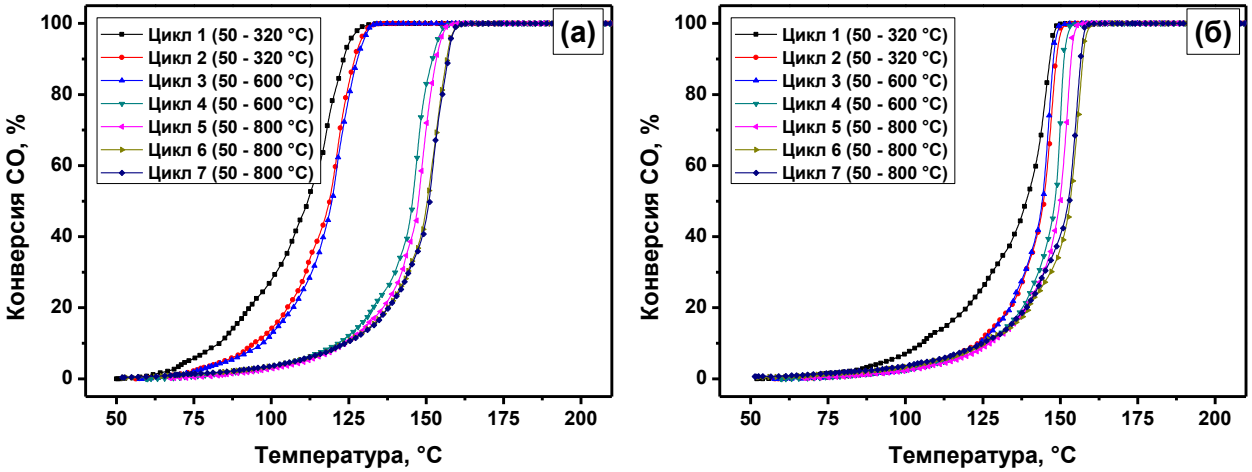


Рисунок 5.7. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3, приготовленного последовательной пропиткой носителя водными растворами $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$. Разложение солей-предшественников проводили в атмосфере водорода (*а*) и синтетического воздуха (*б*).

Для тестирования каталитической активности в условиях трехмаршрутного катализа были использованы образцы Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл), Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь), Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) и Rh/γ-Al_2O_3 (монометалл), приготовленные термолизом предшественника в окислительной атмосфере. Результаты испытаний образцов при двух соотношениях «воздух/топливо» (λ-фактор) показаны на рисунках 5.8-5.11. Следует заметить, что при данных реакционных условиях форма кривых температурной зависимости конверсии CO отличается от таковой для условий ФТС. Конверсия CO проходит через максимум, после чего немного снижается, образуя тем самым впадину на кривой при температурах свыше 200 °C (рисунок 5.8). Анализируя температурные зависимости конверсии оксида азота и углеводородов можно предположить, что снижение конверсии CO связано с образованием дополнительного количества CO в результате восстановления NO углеводородами по реакции (4) [47, 51].

На графиках видно, что для всех образцов температура достижения 100% конверсии NO (рисунок 5.9) совпадает с температурой снижения конверсии CO (рисунок 5.8).

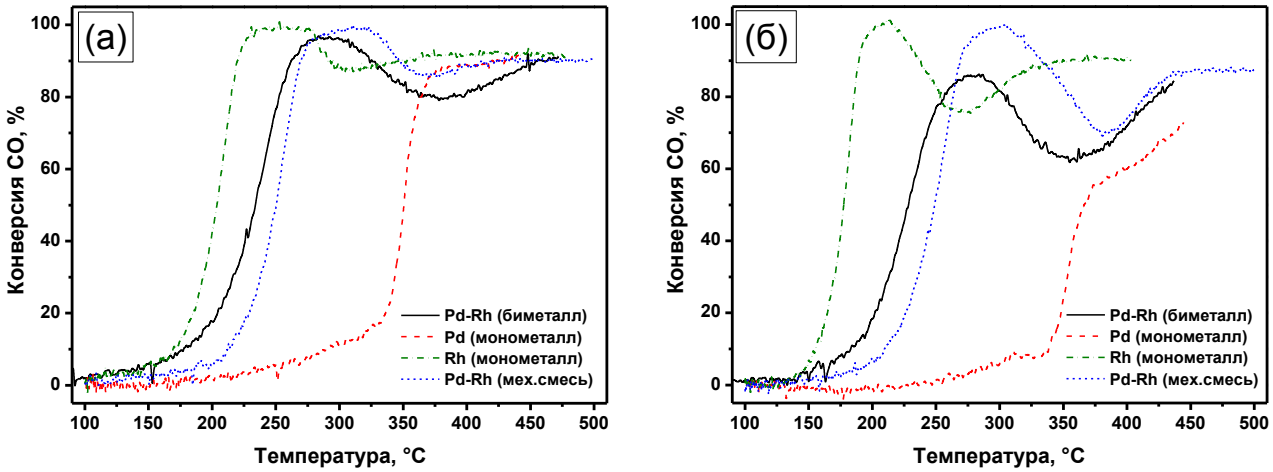


Рисунок 5.8. Температурные зависимости конверсии CO для исследуемой серии образцов при λ=1.003 (*а*) и λ=0.95 (*б*).

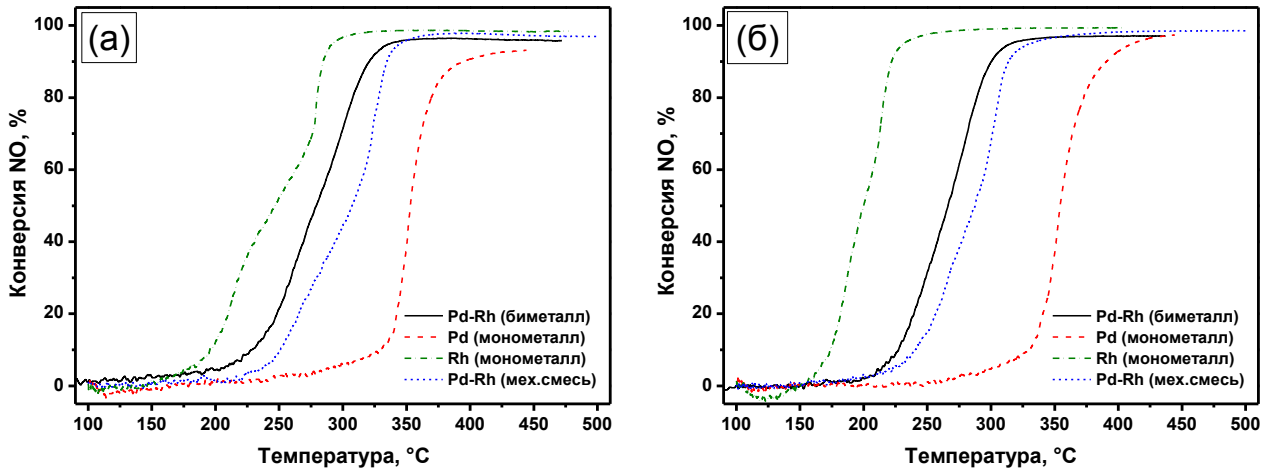


Рисунок 5.9. Температурные зависимости конверсии NO для исследуемой серии образцов при λ=1.003 (*а*) и λ=0.95 (*б*).

Если образцы исследуемой серии сравнить друг с другом, то видно, что большую активность в окислении CO и восстановлении NO проявляет монометаллический родий-содержащий образец вне зависимости от соотношения «воздух/топливо» в реакционной среде (рисунки 5.8 и 5.9). Монометаллический палладий-содержащий образец в данных условиях наоборот значительно уступает

по активности. Оба биметаллических образца занимают промежуточное положение, причем катализатор Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) несколько превосходит образец Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь).

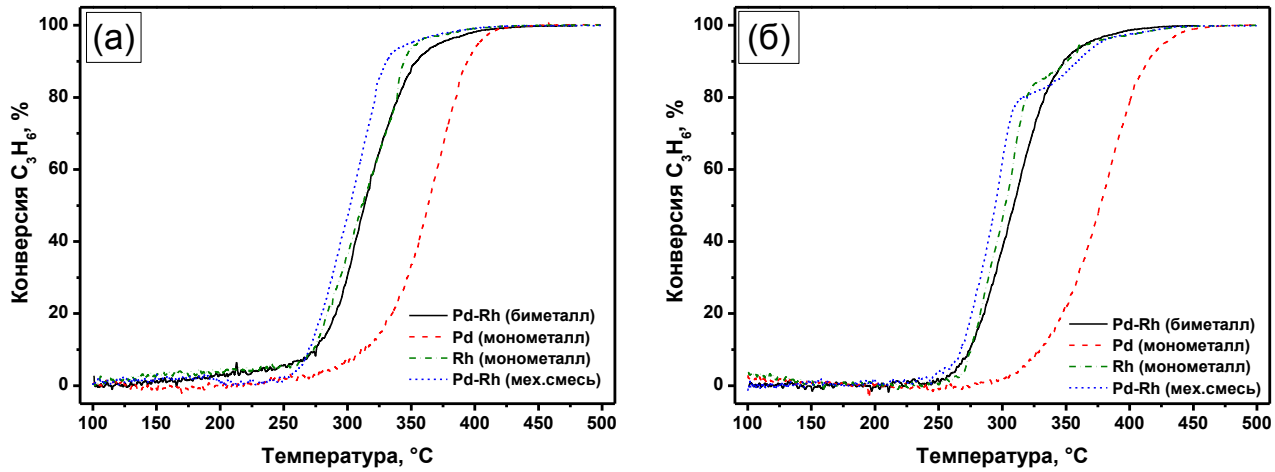


Рисунок 5.10. Температурные зависимости конверсии пропилена для исследуемой серии образцов при λ=1.003 (*а*) и λ=0.95 (*б*).

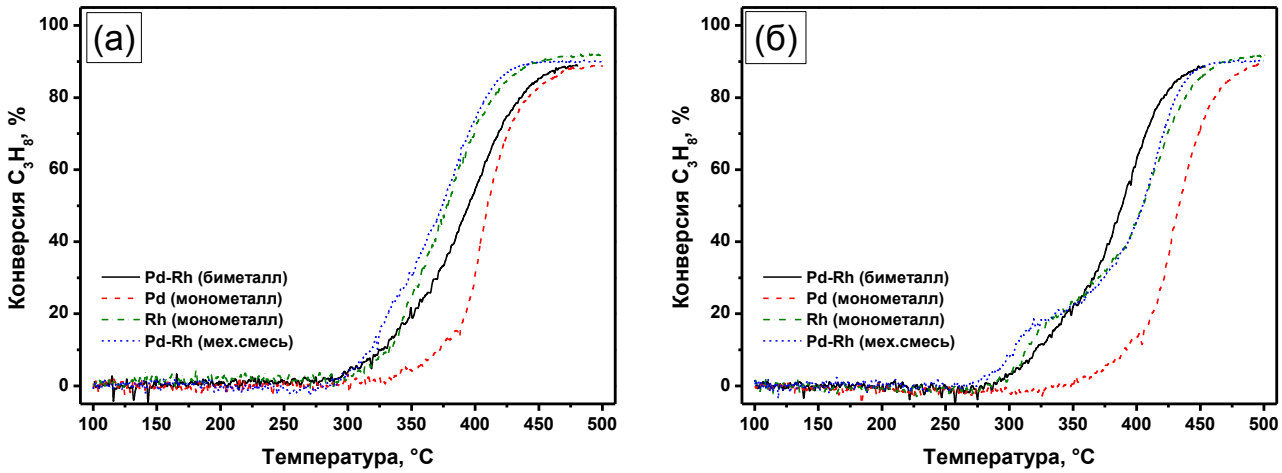


Рисунок 5.11. Температурные зависимости конверсии пропана для исследуемой серии образцов при λ=1.003 (*а*) и λ=0.95 (*б*).

Можно заключить, что одновременное наличие в катализаторе палладия и родия меняет механизм протекающих реакций безотносительно взаимодействия между металлами, что и сказывается на активности катализаторов. В противном случае, активность образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) должна была бы совпасть с

активностью монометаллического катализатора $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$, поскольку содержание родия в них одинаково.

В окислении пропилена (рисунок 5.10) положение кривых для биметаллических катализаторов совпадает с таковым для образца $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (монометалл) в пределах погрешности эксперимента, при этом образец $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (монометалл) вновь существенно уступает по активности. Следует также отметить, что окисление пропана требует несколько больших температур (рисунок 5.11). Более того, в случае окисления пропана, наличие взаимодействия «металл-металл» в системе $Pd\text{-}Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (биметалл) приводит к снижению активности при λ=1.003, в то время как кривые для образцов $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (монометалл) и $Pd+Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (мех. смесь) совпадают. Аналогичные кривые в восстановительных условиях (λ=0.95) для этих же образцов также совпадают, но в этом случае активность образца $Pd\text{-}Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (биметалл) оказывается выше.

В целом, можно заключить, что биметаллические Pd-Rh катализаторы сплавного типа проявляют активность, сопоставимую с монометаллическими образцами сравнения, но при этом существенно превосходят их по стабильности.

5.2.3. Физико-химические свойства Pd-Rh катализаторов

Для сравнительного исследования физико-химических свойств биметаллических катализаторов были использованы методы тестовой реакции гидрогенолиза этана, ЭПР спиновых зондов, а также оптической спектроскопии. Информативность этих методов при изучении монометаллических систем, содержащих родий и палладий, была продемонстрирована в главах 3 и 4.

На рисунке 5.12 показаны кривые температурной зависимости конверсии этана для исследуемой серии образцов. Снижение конверсии, наблюдаемое для всех образцов при температурах выше 450 °C, указывает на начало взаимодействия частиц активного компонента с носителем, приводящего к уходу части металла (палладия и/или родия) в приповерхностные слои, либо более глубокой диффузии родия в объем носителя. На рисунке отчетливо видно, что кривые для монометаллического образца $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и биметаллического образца

Pd+Rh/γ-Al_2O_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 раздельно нанесенными металлами. Смещение кривой для катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_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.

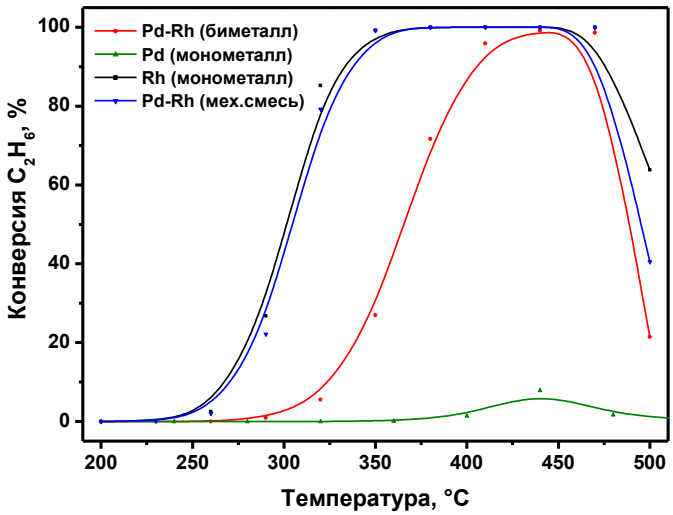


Рисунок 5.12. Температурные зависимости конверсии этана в ходе его гидрогенолиза для исследуемой серии образцов.

В связи с появлением сильного «металл-металл» взаимодействия в биметаллической Pd-Rh/γ-Al_2O_3 системе сплавного типа было логичным установить, изменился ли характер взаимодействия «металл-носитель» между палладием и оксидом алюминия. Как уже было показано в главе 3, палладий в дисперсной форме предпочитает стабилизироваться на поверхностных электронно-донорных центрах носителя, сохраняя такое состояние вплоть до высоких температур. С этой целью образцы были изучены методом ЭПР спиновых зондов, поскольку с использованием данной методики можно провести как качественный, так и количественный анализ подобных изменений в характере взаимодействия. Результаты проведенных измерений представлены в таблице 5.2.

Видно, что после адсорбции ТНБ на образцах Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл), Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) регистрируется очень близкая концентрация анион-радикалов. Можно заключить, что палладий во всех случаях занимает одни и те же адсорбционные центры, а влияние родия на его распределение незначительно. Палладий первым стабилизируется на донорных центрах, после чего взаимодействует с родием с последующим формированием биметаллических наночастиц сплавного типа.

Таблица 5.2. Относительные концентрации анион-радикалов, образующихся после адсорбции молекул ТНБ на поверхности исходного носителя и исследуемых образцов.

Образец	Содержание, мас.%		Концентрация анион-радикалов, отн.ед.
	Pd	Rh	
γ-Al_2O_3	-	-	100
Rh/γ-Al_2O_3	-	0.08	105
Pd/γ-Al_2O_3	0.12	-	575
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл)	0.12	0.08	600
Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь)	0.12	0.08	580

Метод ЭСДО позволяет отследить изменения, происходящие с палладием в результате высокотемпературного воздействия. Соответствующие спектры для биметаллических образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 630 и 1000 °С представлены на рисунке 5.13. Спектр 1 для образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) представляет собой сумму спектров, характерных для монометаллических палладий- и родий-содержащих образцов. Преобладающие в спектре полосы соответствуют переносу заряда «металл-лиганд» при 280 нм и d-d переходам изолированных Pd^{2+} ионов, связанных с поверхностными атомами кислорода носителя, при 400-428 нм [295, 347]. Эти линии частично маскируют

линии $^1T_{2g}$ (320 нм), $^1T_{1g}$ (436 нм) и линию переноса заряда при 280 нм, характерные для поверхностных форм Rh^{3+}/γ-Al_2O_3 [419].

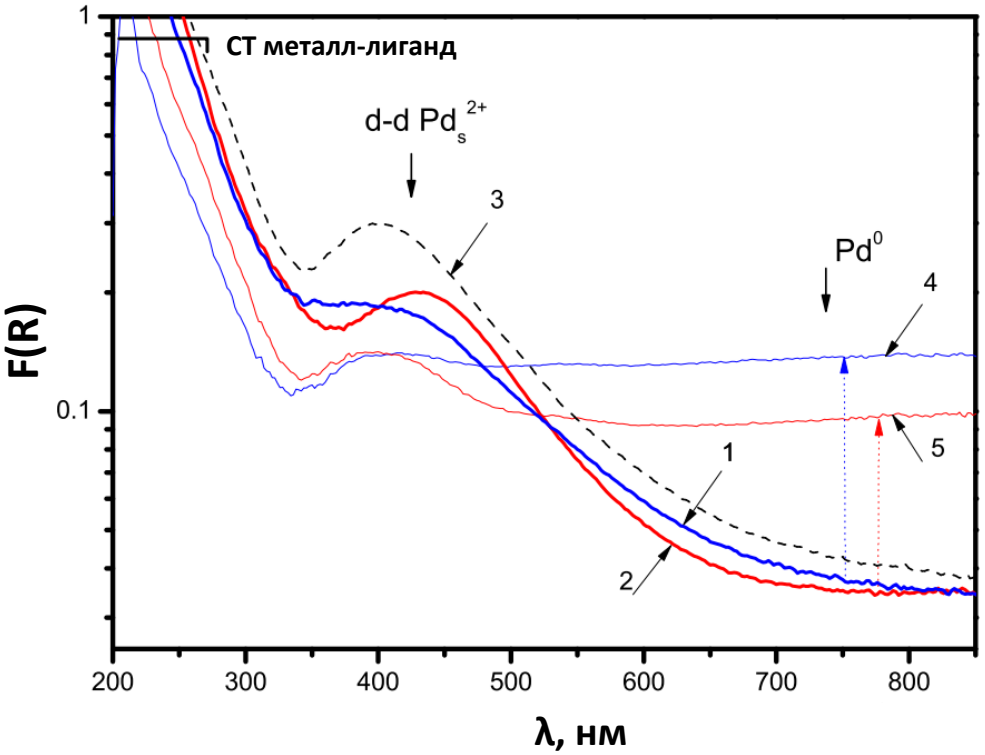


Рисунок 5.13. ЭСДО спектры для образцов Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) и Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) после ФТС при 630 °C (спектры 1 и 2 соответственно) и при 1000 °C (спектры 4 и 5 соответственно). В качестве сравнения приведен спектр для образца Pd/γ-Al_2O_3 (630 °C)? приготовленного с использованием H_2PdCl_4 в качестве предшественника [323]. Стрелками показаны линии, соответствующие d-d переходам Pd_s^{2+}, и спектральный регион, характеризующий появление металлического палладия Pd^0.

Спектр 2 для биметаллического Pd-Rh катализатора сплавного типа с аналогичным содержанием металлов существенно отличается от спектра 1. Во-первых, линия d-d перехода изолированных поверхностных форм Rh^{3+} менее выражена. Во-вторых, для сплавного катализатора характерна более интенсивная полоса в области d-d перехода димерных Pd^{2+} кластеров при 415 нм. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии димерных и полиядерных биметаллических Pd-Rh ионных кластеров в данном образце. В спектре 3 для дополнительного образца сравнения - монометаллического

Pd/γ-Al_2O_3 катализатора, приготовленного с использованием H_2PdCl_4 в качестве предшественника, преобладающая часть палладия находится в форме изолированных ионов [323]. При этом известно, что объемный оксид палладия PdO дает полосу в области переноса заряда при 332 нм (Pd→O) и две полосы в области d-d перехода при 404 и 490 нм.

Интенсивность полос поглощения d-d переходов и переноса заряда для обоих исследуемых биметаллических образцов (спектры 4 и 5) после ФТС при 1000 °С существенно уменьшилась (рисунок 5.13). Изменения фона поглощения, наблюдаемые для данных образцов в видимой области спектра, можно отнести к сильному бесструктурному поглощению ввиду наличия дисперсных частиц металлического палладия, сосуществующих с частично восстановленными частицами PdO [347]. Следует заметить, что эти изменения более значительны для образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь), что еще раз подтверждает повышенную термическую стабильность катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл).

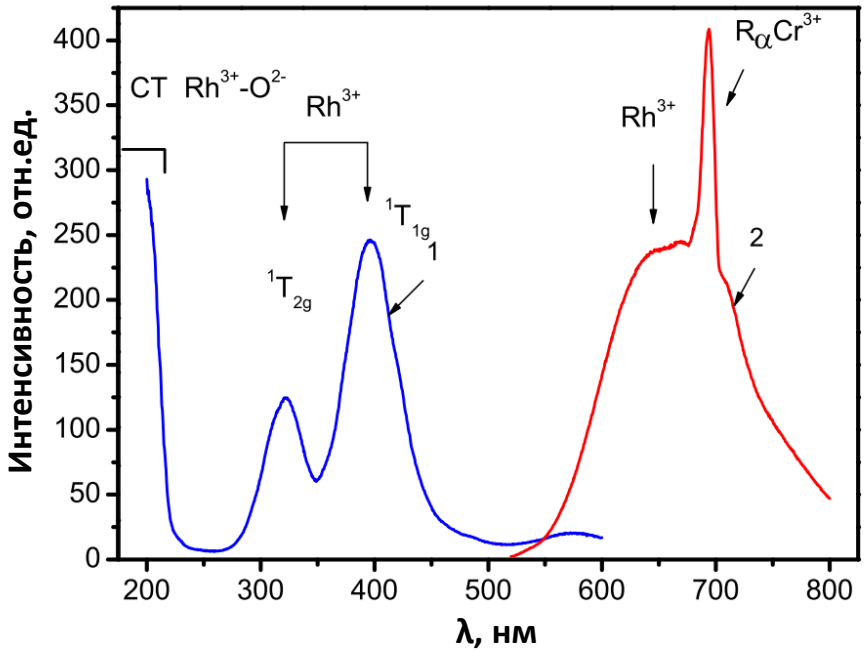


Рисунок 5.14. Спектр возбуждения фотолюминесценции Rh^{3+}:α-Al_2O_3 при $\lambda_{эм}$ = 650 нм (1) для образца Rh/γ-Al_2O_3 после ФТС при 1000 °С и эмиссионный спектр (2) при $\lambda_{возб}$ = 390 нм. Дополнительно стрелкой показана линия R_α Cr^{3+}:α–Al_2O_3.

Люминесцентная спектроскопия, в отличие от метода ЭСДО, позволяет детектировать ионы родия, ушедшие в объем носителя. Так, ионы Rh^{3+} ($4d^6$) занимают низко-спиновые октаэдрические позиции в структуре α-Al_2O_3 и характеризуются полосой фосфоресценции при 670 нм (рисунок 5.14, спектр 2) с типичным временем затухания 0.6 мс. Спектр возбуждения (рисунок 5.14, спектр 1) состоит из двух хорошо разрешенных полос при 320 и 395 нм, соответствующих переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, и полосы переноса заряда с краем при 210 нм.

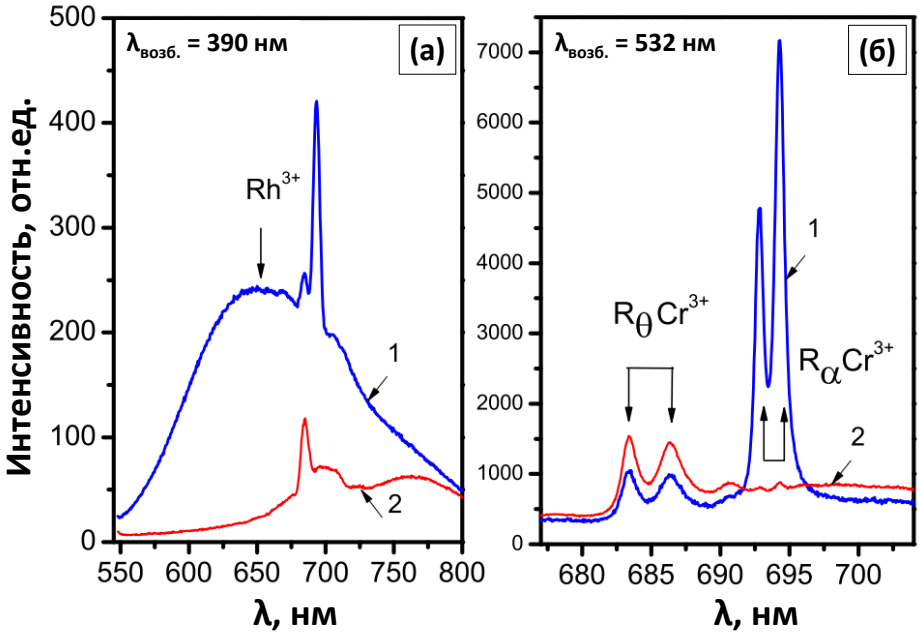


Рисунок 5.15. Спектры фотолюминесценции для образцов (1) Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) и (2) Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) после ФТС при 1000 °С: (*а*) возбуждение при 390 нм ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ переход, Rh^{3+}); (*б*) возбуждение при 532 нм ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ переход, Cr^{3+}).

На рисунке 5.15 представлены спектры фотолюминесценции для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 1000 °С. В случае образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь), ионы Rh^{3+}, инкапсулированные в фазе корунда, дают широкую полосу при 670 нм (рисунок 5.15*а*). Интенсивность этого пика более чем на порядок ниже для образца Pd-Rh/γ-Al_2O_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 $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, соответствующей следовым количествам ионов Cr^{3+} в носителе, представлены на рисунке 5.15*б*. Пик при 694 нм относится к ионам R_α Cr^{3+} в фазе корунда, тогда как пик при 685 нм соответствует фазе θ-Al_2O_3 (R_θ Cr^{3+}) [419]. 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 R_α Cr^{3+} и R_θ Cr^{3+} для обоих биметаллических образцов, монометаллического Rh/γ-Al_2O_3 образца сравнения и чистого носителя (рисунок 5.16). Таким образом, можно заключить, что диффузия родия в объем носителя с последующей инкапсуляцией в фазе корунда при высокотемпературной обработке (1000 °C) существенно затрудняется благодаря сильному взаимодействию «металл-металл» в биметаллическом катализаторе Pd-Rh/γ-Al_2O_3 сплавного типа.

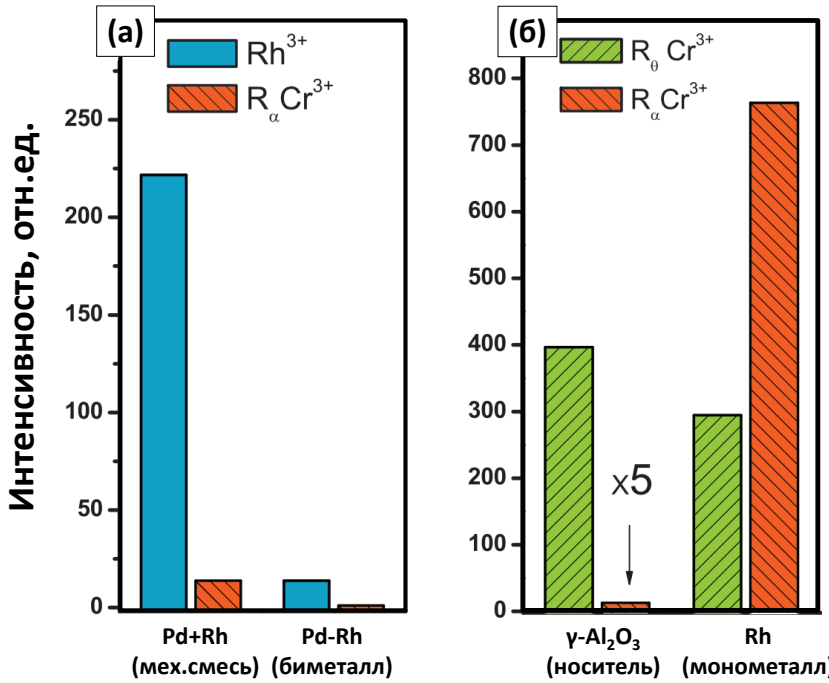


Рисунок 5.16. Интенсивность люминесценции: (*а*) ионов родия Rh^{3+} и R_α Cr^{3+} для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС; (*б*) ионов R_θ Cr^{3+} и R_α Cr^{3+} для образцов Rh/γ-Al_2O_3 (монометалл) и чистого носителя γ-Al_2O_3 после ФТС.

5.2.4. Заключение

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 $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$. 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. Формирование твердого раствора было зафиксировано методом РФА и подтверждено испытаниями в тестовой реакции гидрогенолиза этана, а также оптическими методами.

Сравнительное исследование биметаллических катализаторов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 сплавного типа наряду с биметаллическими (мех. смесь) и монометаллическими образцами сравнения позволило установить, что именно катализатор сплавного типа характеризуется повышенной термической стабильностью. Улучшенные эксплуатационные характеристики Pd-Rh катализатора обусловлены сильным взаимодействием «металл-металл» при сохранении характера взаимодействия «металл-носитель» между палладием и электронно-донорными центрами оксида алюминия. В результате взаимодействий такого типа существенно затрудняются такие процессы, как поверхностная миграция и агломерация частиц палладия, а также диффузия ионов родия в объем носителя с последующей инкапсуляцией в фазе корунда.

Результаты, представленные в разделе 5.2, опубликованы в совместных статьях [472-474].

5.3. Влияние соотношения Pd и Rh на каталитические свойства и термическую стабильность катализаторов

Как уже было рассмотрено в предыдущем разделе, применение биметаллических систем в составе трехмаршрутных катализаторов позволяет существенно улучшить их термическую стабильность, а в ряде случаев также повысить активность. Согласно литературным данным, не только природа второго металла, но соотношение металлов являются факторами, определяющими конечные свойства катализатора [162, 163, 165, 167, 168, 475-477]. В случае биметаллической Pd-Rh системы, синергические эффекты, связанные с повышением эффективности катализатора, проявляются только для образцов, приготовленных специальным образом [52, 53, 64, 173, 174, 471, 473, 474]. Известно также, что сплавные Pd-Rh частицы образуются самопроизвольно в случае раздельно нанесенных металлов в результате их поверхностной миграции при высоких температурах. Очевидно, что подобные процессы протекают по термодинамически выгодному пути и приводят к образованию частиц, существенно обогащенных одним из металлов, в соответствии с фазовой диаграммой. Образование подобных сплавов рассматривается как негативное явление, поскольку приводит к снижению каталитической активности, таким образом, являясь одной из разновидностей процессов дезактивации [478-481]. Позитивный эффект образования Pd-Rh сплава проявляется для соотношений металлов внутри купола несмешиваемости на фазовой диаграмме, что соответствует метастабильному состоянию. Закрепление такого сплава на поверхности носителя позволяет стабилизировать данное состояние, сохраняя уникальные свойства биметаллической системы [473, 474]. В предыдущем разделе были исследованы образцы катализаторов с фиксированным соотношением Pd:Rh, равным 3:2. В настоящем разделе представлены результаты сравнительных испытаний биметаллических Pd-Rh образцов с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1. Все эти соотношения соответствуют области несмешиваемости металлов. Все исследуемые образцы были проанализированы методом атомно-абсорбционной спектроскопии с целью установления

соответствия расчетного и реального содержания металлов. Данные анализа приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Содержание благородных металлов в исследуемых биметаллических образцах, согласно методу ААС.

№	Образец	Содержание Pd, мас.%		Содержание Rh, мас.%	
		Расчетное	Измеренное	Расчетное	Измеренное
1	Pd:Rh(3:2)	0.12	0.122	0.08	0.078
2	Pd:Rh(7:3)	0.15	0.142	0.06	0.059
3	Pd:Rh(4:1)	0.16	0.161	0.04	0.039

5.3.1. Исследование активности биметаллических Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов в условиях трехмаршрутного катализа

Синтезированные образцы биметаллических Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов с варьируемым соотношением металлов были испытаны в условиях обогащенной и обедненной реакционной смеси. Соответствующие температурные зависимости конверсии CO, NO, пропана, пропилена и кислорода представлены на рисунке 5.17. Для объяснения полученных зависимостей, дополнительно к уравнениям реакций, представленным в разделе 1.1, следуют принимать во внимание реакции, идущие с образованием дополнительного количества CO в результате парциального окисления углеводородов кислородом и оксидом азота. Брутто-уравнения этих реакций представлены ниже.

$$HC + O_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (13)$$

$$HC + NO \rightarrow CO + H_2O + N_2 \quad (14)$$

Как видно из представленных данных, соотношение металлов в сплаве существенно влияет на характер конверсии различных компонентов реакционной среды. Наибольшие отличия наблюдаются для CO, пропана, NO и кислорода. В целом, различия между обедненными и обогащенными реакционными условиями (сплошные и пунктирные линии) не так значительны. Исключение составляют только кривые окисления CO для образцов с соотношением металлов 7:3 и 4:1.

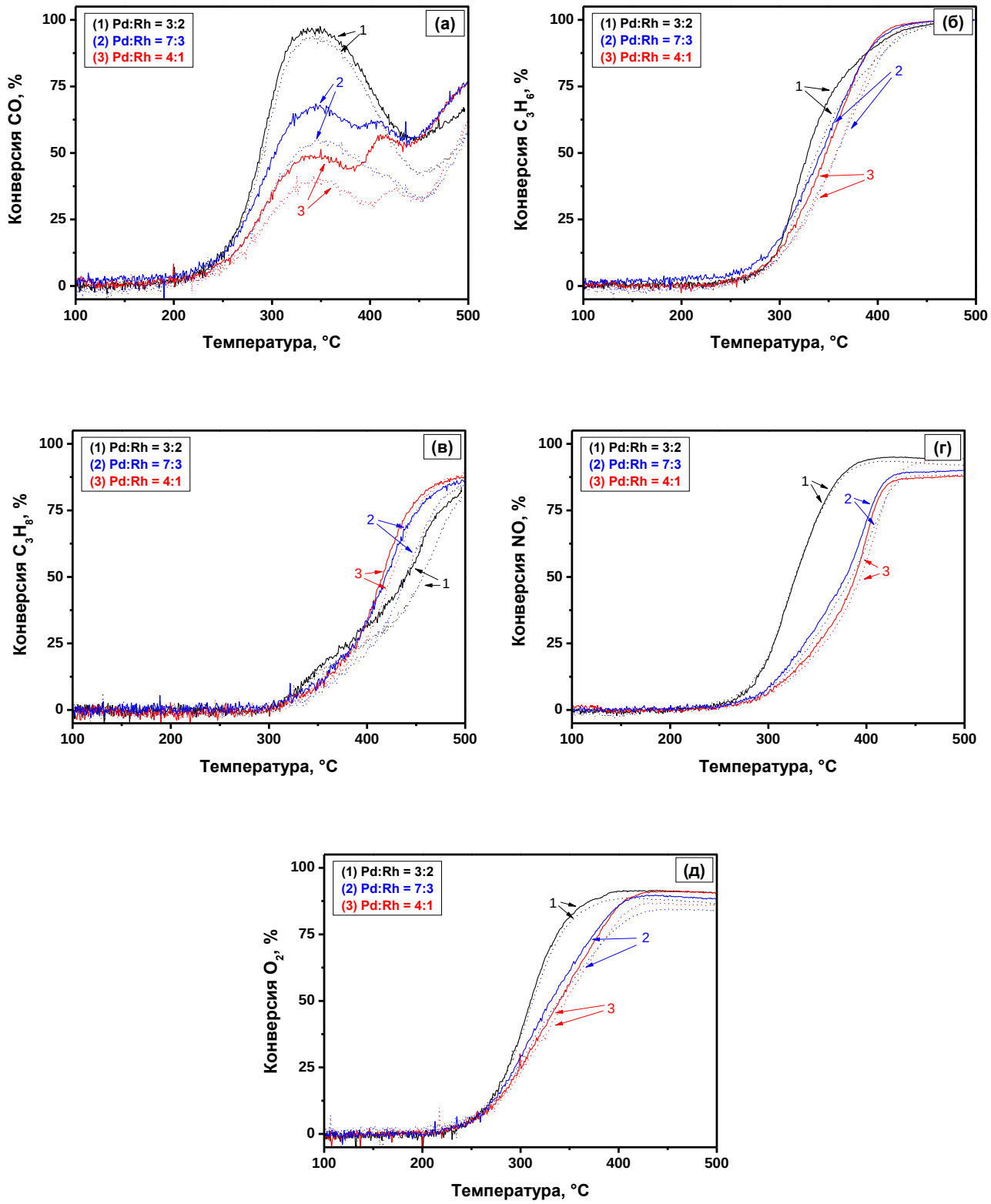


Рисунок 5.17. Температурные зависимости конверсии CO (*а*), пропилена (*б*), пропана (*в*), NO (*г*) и кислорода (*д*) для образцов катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1. Реакционные условия: обогащенная смесь (сплошные линии); обедненная смесь (пунктирные линии).

Форма кривой окисления CO (рисунок 5.17*а*) свидетельствует о сложном характере процессов, протекающих на катализаторе. Видно, что окисление начинается при температуре около 200 °C вне зависимости от соотношения металлов в сплаве. Далее, с увеличением температуры кривые для разных образцов имеют различный угол наклона, что указывает на различие в скоростях реакции. На основе данных о конверсии CO образцы можно расположить в следующий ряд активности: Pd:Rh(3:2) > Pd:Rh(7:3) > Pd:Rh(4:1). При температуре 340-350 °C все кривые проходят через максимум, после чего конверсия монооксида углерода снижается. Для образцов с соотношением металлов 7:3 и 4:1 также наблюдается второй максимум на кривой при 410-420 °C. В этом случае, кривые для обедненных реакционных условий лежат значительно ниже кривых для обогащенных условий. В то же время, расходование кислорода наблюдается только при температуре 240 °C и выше (рисунок 5.17*д*). Таким образом, поскольку ни кислород, ни NO не расходуются в интервале температур 200-240 °C, конверсия CO может происходить только по реакции сдвига водяного газа (уравнение 6) [48, 49]. При более высоких температурах также начинает протекать реакция окисления CO (1). Расходование оксида азота начинается при 250-260 °C, причем наиболее активным в реакциях с участием NO является образец Pd:Rh(3:2). Соответствующие кривые для двух других образцов смещены на 70 °C в сторону больших температур. Следует также отметить, что кривые конверсии NO и пропилена для образца Pd:Rh(3:2) практически совпадают, что подтверждает определяющий вклад реакций (4) и (14). Наблюдаемое при соответствующих температурах снижение конверсии CO (рисунок 5.17*а*), что может быть объяснено образованием дополнительного количества CO, позволяет отдать предпочтение реакции (14). Изменение соотношения металлов практически не влияет на конверсию пропилена (рисунок 5.17*б*). Поскольку кривые конверсии NO при изменении соотношения металлов сдвигаются в сторону больших температур, можно предположить, что в случае образцов Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1), окисление пропилена происходит с участием реакций (2), (7) и (13). Известно, что пропан окисляется труднее, чем

пропилен, поэтому окислительные реакции с его участием протекают при более высоких температурах [51]. В частности, пропан начинает превращаться при 300 °С (рисунок 5.17*в*), что на 100 °С выше по сравнению с конверсией пропилена (рисунок 5.17*б*). Относительно конверсии пропана, образец Pd:Rh(3:2) проявляет наихудшую активность. Более высокая активность образцов Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1) в реакциях окисления пропана (2), (4), (7) и особенно (13) и (14) объясняет появление второго максимума на соответствующих кривых конверсии CO в районе 440-450 °С (рисунок 5.17*а*), когда конверсия пропана достигает значений 70-75%. Снижение конверсии CO при температурах, когда наблюдается конверсия углеводородов, также может быть связано с ингибирующим эффектом углеводородов на окисление CO, описанным в литературе [51]. Подводя итоги, можно заключить, что соотношение Pd:Rh существенно влияет на каталитические свойства биметаллических Pd-Rh/γ-Al_2O_3 трехмаршрутных катализаторов, меняя механизм протекающих реакций. Более высокая активность образца Pd:Rh(3:2) обусловлена большей степенью вовлеченности NO в каталитический процесс в соответствии с реакциями (3), (4), (13) и (14) ввиду большего содержания родия в катализаторе, основной функцией которого, как известно, является восстановление оксидов азота [413].

5.3.2. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов в условиях ФТС

Особый интерес представляет термическая стабильность образцов с варьируемым содержанием металлов. С этой целью, образцы были протестированы в стандартных условиях форсированного термического старения. На рисунке 5.18 сопоставлены температурные зависимости конверсии CO для третьего, пятого и седьмого каталитических циклов. Положение кривой для третьего цикла характеризует исходное рабочее низкотемпературное состояние катализатора после первых двух циклов с конечной температурой 320 °С. Положение кривых для пятого и седьмого циклов позволяет выявить изменения, происходящие с катализатором в результате обработки в реакционной смеси при

600 и 800 °C соответственно. Видно, что во всех случаях, положение кривых для пятого и седьмого циклов совпадают. Смещения кривых в результате термической обработки при 600 °C (различие между значениями T_{50} для третьего и пятого циклов) также схожи для всех трех образцов и составляют порядка 15 °C. Основываясь на начальной активности (T_{50} для третьего цикла), образцы можно расположить в следующий ряд: Pd:Rh(7:3) > Pd:Rh(4:1) >> Pd:Rh(3:2).

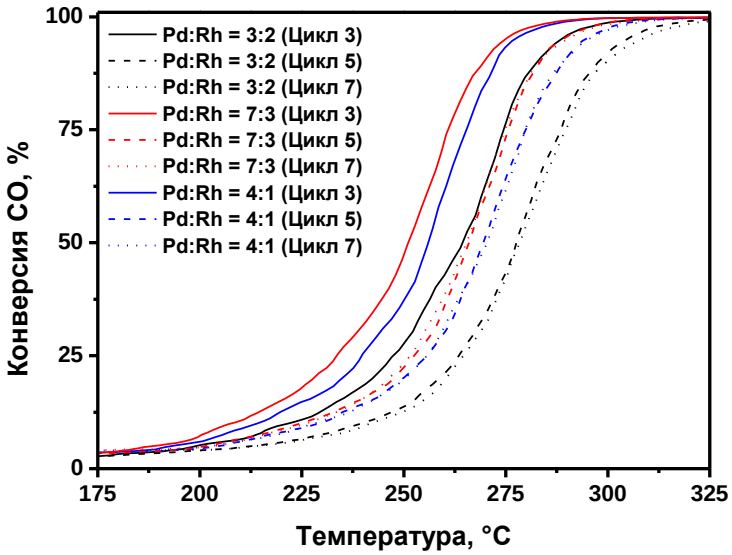


Рисунок 5.18. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатора с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1. Представлены кривые для третьего, пятого и седьмого каталитических циклов.

Следует отметить, что условия ФТС предполагают существенный избыток кислорода по отношению к стехиометрии. Таким образом, более высокая активность образцов Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1) в окислении CO при избыточном содержании кислорода приближает их по свойствам к монометаллическим палладиевым катализаторам, свидетельствуя об ослаблении взаимодействия «металл-металл» и соответствующем усилении окислительной функции. Следует отметить, что температуры зажигания для монометаллических родиевых катализаторов при данных условиях превосходят 300 °C [473, 474]. Следовательно, наиболее сильное взаимодействие между металлами проявляется именно в случае образца Pd:Rh(3:2). Данное заключение становится более

очевидным при рассмотрении результатов тестирования образцов в реакции гидрогенолиза этана. Как уже было рассмотрено в предыдущих разделах, данная реакция рассматривается в качестве метода определения концентрации поверхностных атомов металлов, альтернативного методу хемосорбции CO [323, 397, 419]. Преимуществом метода является возможность определения малых количеств атомов родия в присутствии большого количества атомов палладия [473]. Более того, сопоставление активности исходных и предварительно восстановленных катализаторов позволяет оценить долю окисленных поверхностных форм металлов в образцах в исходном состоянии.

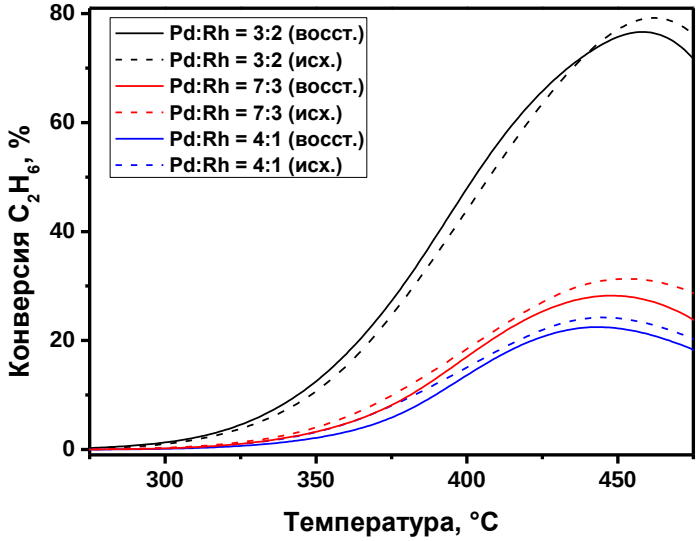


Рисунок 5.19. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для исходных и предварительно восстановленных при 500 °C образцах Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатора с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1.

Результаты тестирования образцов в реакции гидрогенолиза этана представлены на рисунке 5.19. Температурные зависимости имеют типичный для биметаллических Pd-Rh катализаторов вид [473]. Снижение содержания родия в образце и соответствующее увеличение содержания палладия приводит к смещению кривых в область более высоких температур, характерную для монометаллических палладиевых систем. Угол наклона кривых также снижается. Исследование предварительно восстановленных образцов позволило установить, что исходно в образце Pd:Rh(3:2) порядка 10% родия находится в окисленном

состоянии. В случае Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1) образцов, процедура восстановительной предобработки приводит к снижению поверхностной концентрации родия на 12-15%, что можно объяснить более слабым взаимодействием металлов и более значимой диффузией родия в объем носителя.

5.3.3. Физико-химические свойства биметаллических Pd-Rh катализаторов

С целью детального исследования состояния биметаллических Pd-Rh катализаторов с варьируемым соотношением металлов, образцы были прокалены при температурах 400, 600 и 1000 °C, после чего исследованы методом ЭСДО. На рисунке 5.20 сопоставлены полученные спектры. Следует подчеркнуть, что основной вклад в спектрах вносит линия d-d перехода Pd^{2+} при 450 нм и линия переноса заряда палладий-кислород при 250 нм [295, 339]. Также известно, что в равновесном состоянии на воздухе происходит частичное замещение кислородного окружения Pd^{2+} на OH^-. В особых случаях могут образовываться структуры типа $Pd(OH)_4^{2-}$, для которых характерен сдвиг d-d полосы поглощения в сторону длин волн 405-420 нм. С другой стороны, ионы Rh^{3+} характеризуются разрешенными переходами $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ при 440 и 340 нм соответственно и линией переноса заряда с краем при 200 нм [419]. В случае биметаллических катализаторов, интенсивность линий, соответствующих Rh^{3+} уменьшена на порядок по сравнению с линией d-d перехода Pd^{2+}. Как видно на рисунке 5.20, характер изменений в спектрах для образцов с варьируемым соотношением металлов, прокаленных при различных температурах, весьма различен. Как уже отмечалось ранее, подъем спектра в области больших длин волн может быть объяснен двумя причинами. Во-первых, для образцов, прокаленных при температурах ниже 600 °C, наблюдается эффект замещения кислорода в окружении палладия, в том числе остаточными лигандами. Для образцов, прокаленных при более высоких температурах, подъем может быть связан с появлением агломерированных Pd^0 частиц. Следовательно, согласно спектрам для образца Pd:Rh(3:2) можно заключить, что исходно палладий имеет сильное взаимодействие с окружением, а в результате высокотемпературной обработки

(600-1000 °C) формируются высокодисперсные частицы. Противоположная картина наблюдается для образцов Pd:Rh(7:3) и Pd:Rh(4:1). Данные образцы характеризуются существенно меньшей стабильностью. После высокотемпературной обработки палладий регистрируется в агломерированном состоянии.

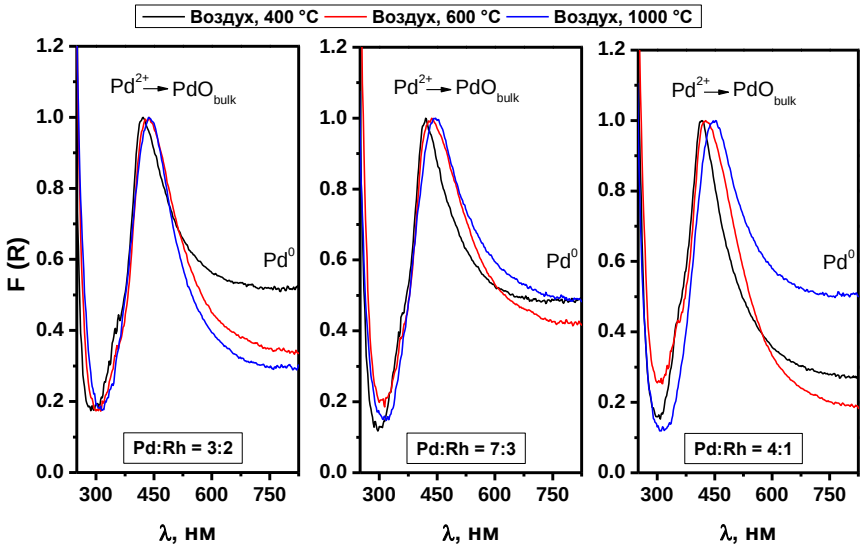


Рисунок 5.20. ЭСДО спектры для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатора с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1. Образцы были прокалены на воздухе при 400, 600 и 1000 °C. Все спектры были нормализованы к 1 в области максимума полосы d-d перехода для Pd^{2+} ионов.

Для оценки количества родия, диффундировавшего в объем носителя, образцы были исследованы методом люминесцентной спектроскопии. Относительные интенсивности люминесценции ионов родия представлены на рисунке 5.21. Видно, что интенсивность линий, соответствующих люминесценции ионов Rh^{3+}, имеет тенденцию к увеличению в следующем ряду: Pd:Rh(3:2) < Pd:Rh(7:3) << Pd:Rh(4:1). Таким образом, несмотря на уменьшение содержания родия в образце, количество ионов Rh^{3+}, диффундировавших в объем оксида алюминия и инкапсулированных в фазе корунда, увеличилось. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами, описанными выше, и подтверждают высказанные предположения о более сильной взаимосвязи металлов и более выраженном стабилизирующем эффекте в случае

образца Pd:Rh(3:2). Для образца Pd:Rh(4:1), слабое взаимодействие «металл-металл» приводит более интенсивной диффузии родия в объем носителя, а также к агломерации частиц палладия, согласно данным ЭСДО.

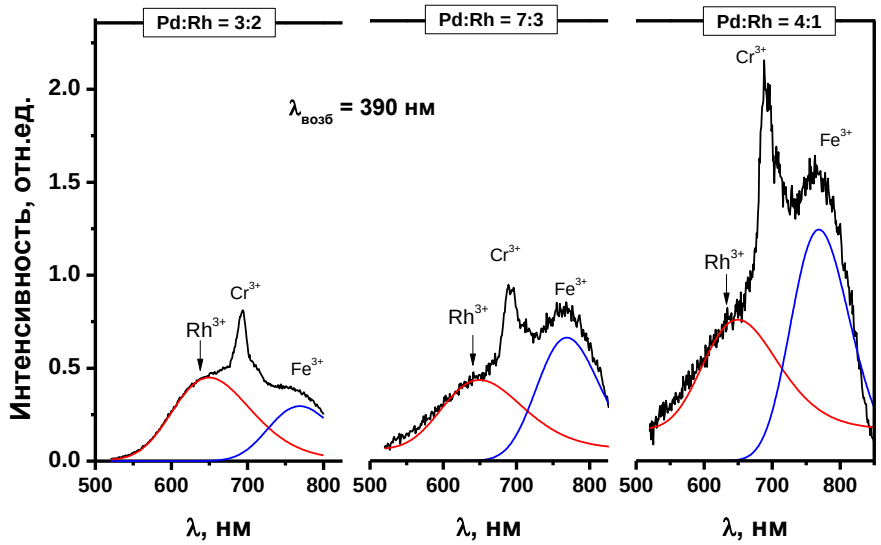


Рисунок 5.21. Относительная интенсивность люминесценции ионов Rh^{3+} для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатора с соотношением металлов 3:2, 7:3 и 4:1 после прокалки на воздухе при 1000 °C.

5.3.4. Заключение

В настоящем разделе были представлены результаты исследования образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатора с варьируемым соотношением металлов (3:2, 7:3 и 4:1). Все три соотношения соответствуют области несмешиваемости металлов в соответствии с фазовой диаграммой. Установлено, что соотношение металлов в сплаве существенно влияет на силу их взаимодействия. Для образца 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. Большее содержание родия в образце позволяет более интенсивно вовлечь оксид азота в реакции окисления углеводородов и CO. 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 °C происходит их дезактивация, связанная с агломерацией частиц палладия и объемной диффузией ионов родия.

Результаты, представленные в разделе 5.3, опубликованы в совместной статье [482].

5.4. Влияние природы предшественника на стабильность биметаллической Pd-Rh системы

В предыдущих разделах в качестве предшественника активных компонентов была использована двойная комплексная соль, содержащая только неорганические лиганды во внешней и внутренней координационных сферах. Хорошо известно, что в зависимости от лигандов, используемых в координационном соединении, меняется их пространственная ориентация, что может сказываться на характере взаимодействия металлов после разложения предшественника. В связи с этим, особый интерес представляло изучение особенностей формирования биметаллических Pd-Rh частиц при разложении ДКС, содержащей органический лиганд. В качестве такого соединения была использована двойная комплексная соль $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$. В настоящем разделе будут представлены результаты сравнительных исследований Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов, полученных с использованием органической и неорганической ДКС.

5.4.1. Особенности синтеза биметаллических Pd-Rh катализаторов из ДКС с органическим лигандом

На рисунке 5.22 представлены результаты термического анализа координационного соединения $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$. Разложение соли проводили в атмосфере водорода при скорости подъема температуры 10 °C/мин. Первый этап разложения приходится на температурный интервал 130-150 °C. В соответствии с данными масс-спектрометрического анализа, основными газофазными продуктами на данном этапе являются H_2O (m/z = 18, 17), NH_3 (m/z = 17, 15), а

также незначительные количества N_2 (m/z = 28), NO (m/z = 30) и CO_2 (m/z = 44). Далее, процесс разложения протекает через несколько трудноразделимых стадий в рамках температурного интервала 150-300 °C. В этом случае, продуктами являются NO (m/z = 30), N_2 (m/z = 28), CO_2 (m/z=44), NH_3 (m/z=17, 15) и C_xH_y (m/z=29, 43). Полученный состав газового потока на выходе из аналитической ячейки свидетельствует о том, что разложение катионной и анионной частей ДКС происходит одновременно, что приводит к образованию твердого раствора Pd-Rh. Следует заметить, что окончательное формирование твердого раствора происходит при температурах около 300 °C. Потеря массы, наблюдаемая при более высоких температурах, соответствует разложению углеродсодержащих промежуточных соединений.

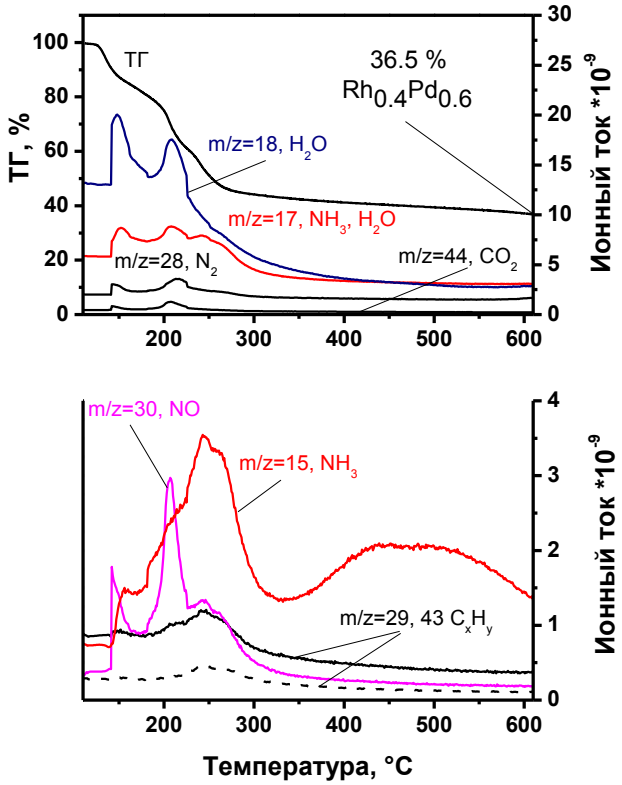


Рисунок 5.22. Данные термического анализа для разложения координационного соединения $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$ в восстановительной атмосфере при скорости нагрева 10 °C/мин.

С целью снижения размера частиц сплава, конечная температура разложения ДКС и скорость нагрева были проварьированы. Наилучший результат

был получен, когда предшественник был исходно нагрет до 100 °C со скоростью 10 °C/мин, а затем до 180 °C со скоростью 1 °C/мин и выдержан при этой температуре в течение 4 часов.

Согласно данным метода ПЭМ, представленным на рисунке 5.23, полученный Pd-Rh сплав состоит из частиц нерегулярной формы. Типичный размер кристаллитов составляет 5-9 нм. Межплоскостные расстояния, оцененные из данных ПЭМ, соответствуют интервалам 2.22–2.23 Å (111) и 1.92-1.93 Å (200). Полученные значения являются промежуточными относительно межплоскостных расстояний, характерных для палладия (Pd PDF# 46-1043: 2.2458 Å (111), 1.9451 Å (200)) и родия (Rh JCPDS-PDF# 05-0685: 2.1960 Å (111), 1.9020 Å (200)), что подтверждает образование Pd-Rh твердого раствора. Дополнительно, образование сплава $Pd_{0.6}Pd_{0.4}$ было подтверждено результатами локального энерго-дисперсионного анализа (рисунок 5.23*б*), в соответствии с которыми атомное соотношение металлов (Pd:Rh) в синтезированных частицах составило 62:38.

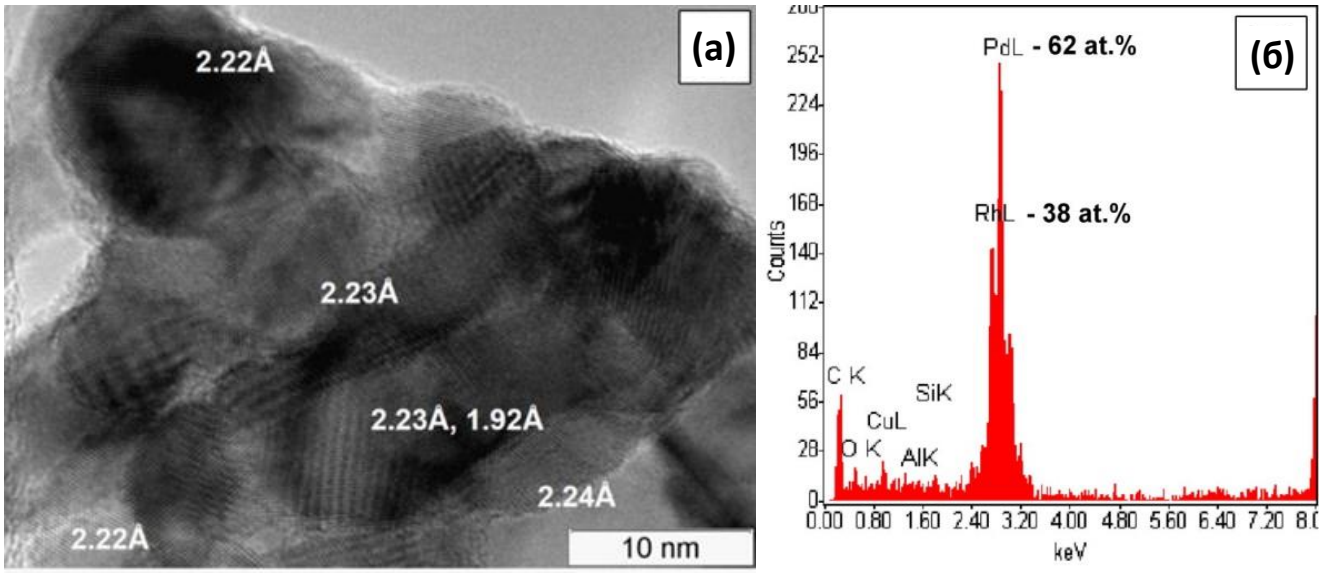


Рисунок 5.23. Микроснимок ПЭМ (*а*) и спектр ЭДА (*б*) свежеприготовленного твердого раствора Pd-Rh, полученного разложением органической ДКС в восстановительной атмосфере при 180 °C.

Далее, органическая ($[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$) и неорганичекая ($[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$) ДКС были нанесены на оксид алюминия γ-Al_2O_3 методом пропитки по влагоемкости. Результаты определения реального содержания

металлов в образцах методом атомно-абсорбционной спектроскопии приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Содержание благородных металлов в исследуемых биметаллических образцах, согласно методу ААС.

№	Образец	Содержание Pd, мас.%		Содержание Rh, мас.%	
		Расчетное	Измеренное	Расчетное	Измеренное
1	Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг)*	1.500	1.493	1.000	0.981
2	Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг)	0.300	0.299	0.200	0.198
3	Pd/γ-Al_2O_3	0.300	0.295	–	–
4	Rh/γ-Al_2O_3	–	–	0.200	0.199
5	Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг)	0.300	0.298	0.200	0.198

* Образец сравнения, приготовленный для исследования методом РФА.

На рисунке 5.24 представлены данные рентгенофазового анализа для массивного Pd-Rh сплава, чистого носителя γ-Al_2O_3, катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг)* с содержанием металлов 2.5 мас.%, а также разностная кривая. Согласно дифрактограммам, на поверхности носителя родий и палладий присутствуют в виде твердого раствора, что наиболее отчетливо видно в области дальних углов (рисунок 5.24*б*). На дифрактограммах отсутствуют какие-либо неидентифицированные рефлексы, принадлижащие фазам промежуточных соединений или побочных продуктов. Положение максимумов интенсивности широких пиков соответствуют рефлексам твердого раствора $Pd_{0.65}Rh_{0.35}$ (a = 3.863 Å), что очень близко к ожидаемому составу сплава $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ (a = 3.858 Å). Дифракционная картина, полученная на этой стадии, подтверждает предположение, что атомы Pd и Rh, получаемые при разложении единого предшественника, образуют частицы твердого раствора, состав которых приблизительно соответствует атомному соотношению металлов в предшественнике – Pd:Rh = 3:2. Следует также отметить, что увеличения частиц

сплава не наблюдалось даже после длительного выдерживания при 600 °C. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уширению пика на дифрактограмме, составляет 6 нм, что хорошо согласуются с данными метода ПЭМ.

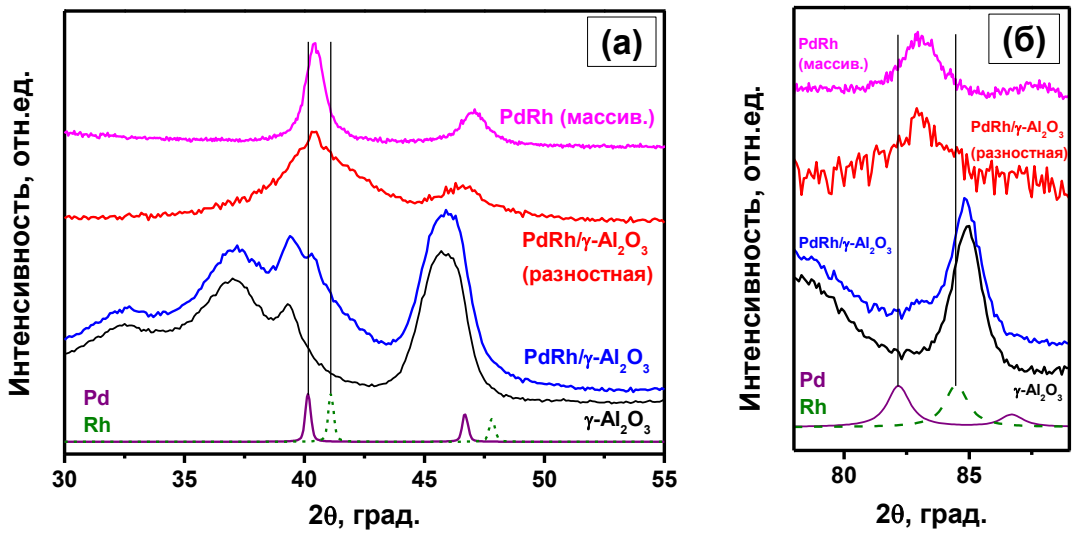


Рисунок 5.24. Дифрактограммы РФА чистого носителя γ-Al_2O_3, катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3, их разностная кривая и дифрактограмма массивного Pd-Rh сплава в диапазонах углов 2θ 30-55 ° (*а*) и 78-89 ° (*б*). Положения рефлексов палладия и родия, взятые из базы данных JCPDS-PDF, приведены для сравнения.

Катализатор Pd-Rh/γ-Al_2O_3 с низким содержанием металлов (0.5 мас.%) был исследован методом ЭПР спиновых зондов в сравнении с монометаллическим образцом Pd/γ-Al_2O_3. Как уже было показано, концентрация анион-радикалов, регистрируемых методом ЭПР, хорошо коррелирует с количеством нанесенного палладия и каталитической активностью в окислении CO [323]. Палладий, при его содержании до 0.8 мас.%, прочно связывается с поверхностными электронодонорными центрами оксида алюминия в виде отдельных атомов или небольших кластеров. В случае биметаллических Pd-Rh образцов, сильное взаимодействие «металл-носитель» дополняется сильным взаимодействием «металл-металл», что приводит к появлению эффекта взаимной стабилизации [473, 474]. Как следует из спектров ЭПР, представленных на рисунке 5.25, концентрация активных палладий-содержащих центров значительно отличается, и

максимальное значение соответствует биметаллическому Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализатору, полученному с использованием органической ДКС. С другой стороны, поскольку содержание палладия в образцах одинаково, разница в концентрациях анионных радикалов, измеренных методом ЭПР, связана с сильным взаимодействием палладия и родия в биметаллической системе при термообработке.

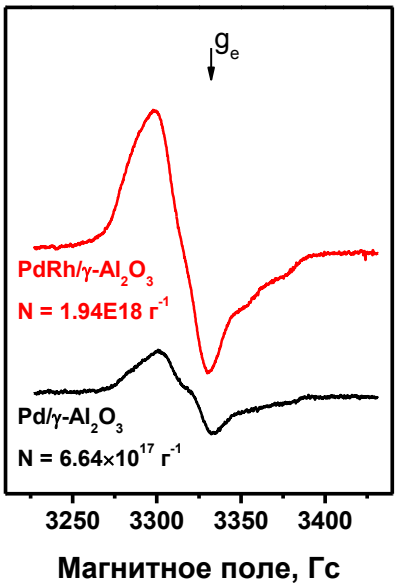


Рисунок 5.25. Спектры ЭПР спиновых зондов для исследуемого образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) и монометаллического образца сравнения Pd/γ-Al_2O_3.

5.4.2. Исследование каталитической активности и термической стабильности образцов

С точки зрения каталитической активности, исследуемые образцы существенно отличались (рисунок 5.26). В таблице 5.5 приведены значения T_{50} (температура 50% конверсии) для CO, пропана, пропилена и NO. Видно, что монометаллический образец Pd/γ-Al_2O_3 демонстрирует худшую активность по отношению к большинству загрязняющих веществ, как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Единственным исключением является окисление пропана, наблюдаемое при более низких температурах в сравнении с остальными образцами. В отличие от палладиевого образца, монометаллический катализатор Rh/γ-Al_2O_3 был наиболее активным в окислении CO и пропилена, а также в восстановлении оксида азота.

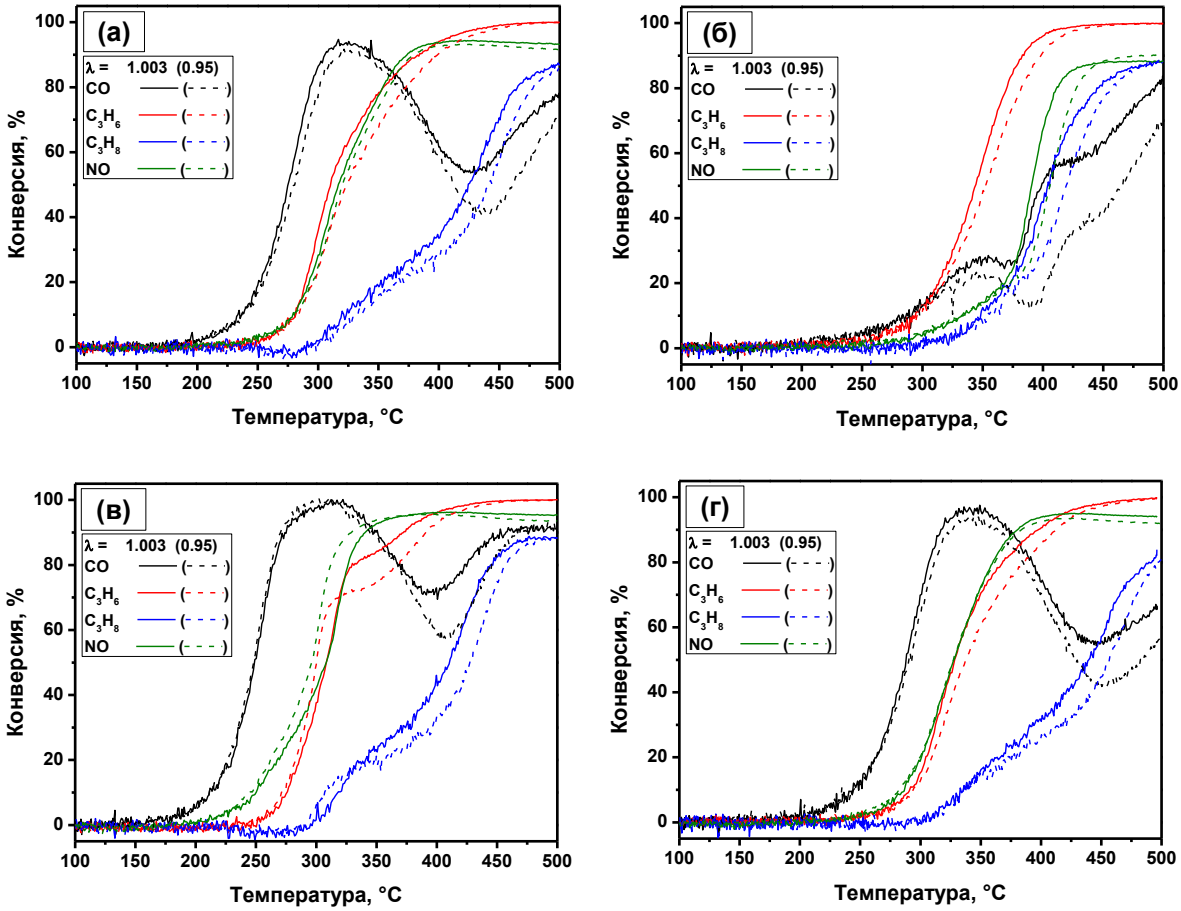


Рисунок 5.26. Температурные зависимости конверсии CO, NO, пропилена и пропана в окислительных (λ = 1.003) и восстановительных (λ = 0.95) условиях для образцов катализаторов: (*а*) Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг); (*б*) Pd/γ-Al_2O_3; (*в*) Rh/γ-Al_2O_3; (*г*) Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг).

Таблица 5.5. Значения температуры 50% превращения (T_{50}) компонентов в третьем (λ = 1.003) / четвертом (λ = 0.95) каталитических циклах.

Образец	T_{50} (CO), °C	T_{50} (C_3H_6), °C	T_{50} (C_3H_8), °C	T_{50} (NO), °C
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг)	276 / 281	311 / 324	424 / 443	316 / 320
Pd/γ-Al_2O_3	399 / 465	344 / 352	404 / 419	390 / 406
Rh/γ-Al_2O_3	249 / 248	308 / 301	411 / 427	308 / 296
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг)	288 / 290	328 / 338	439 / 457	328 / 327

Оба биметаллических катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 сплавного типа были заметно более активными по сравнению с образцом Pd/γ-Al_2O_3, но хуже по активности в сравнении с Rh/γ-Al_2O_3. Среди биметаллических катализаторов, образец Pd-Rh/γ-Al_2O_3, полученный с использованием органической ДКС, демонстрирует лучшие каталитические характеристики.

Термическую стабильность образцов исследовали в режиме форсированного термического старения. Значения T_{50} для окисления CO в третьем, пятом и седьмом циклах для всех исследованных образцов сопоставлены в таблице 5.6. Параметр T_{50} для третьего цикла характеризует исходное рабочее состояние катализаторов. Данные для пятого и седьмого циклов указывают на состояние образцов, стабилизированных после термической обработки при 600 и 800 °C соответственно. Таким образом, различия в значениях T_{50} для упомянутых циклов позволяют делать вывод о термической стабильности катализаторов. Из представленных данных видно, что монометаллический образец Rh/γ-Al_2O_3 показывает наихудший результат, в то время как катализатор Pd-Rh/γ-Al_2O_3, приготовленный с использованием органической ДКС, демонстрирует превосходную стабильность. Значения T_{50} для третьего, пятого и седьмого циклов отличаются незначительно (таблица 5.6), а обработка при 800 °C не приводит к дезактивации катализатора.

Таблица 5.6. Каталитические свойства исследуемых образцов в условиях ФТС.

Образец	T_{50} (CO), °C		
	Цикл 3	Цикл 5	Цикл 7
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг)	245	251	249
Pd/γ-Al_2O_3	265	278	278
Rh/γ-Al_2O_3	355	385	401
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг)	260	271	275

5.4.3. Физико-химические свойства катализаторов

Состояние исследуемых катализаторов после термического старения изучали методом электронной спектроскопии диффузного отражения. На рисунке 5.27 представлены соответствующие спектры для образцов сравнения Pd/γ-Al_2O_3 и Rh/γ-Al_2O_3, прокаленных при 800 °С, а также для биметаллического катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг), прокаленного при 800 и 1000 °С.

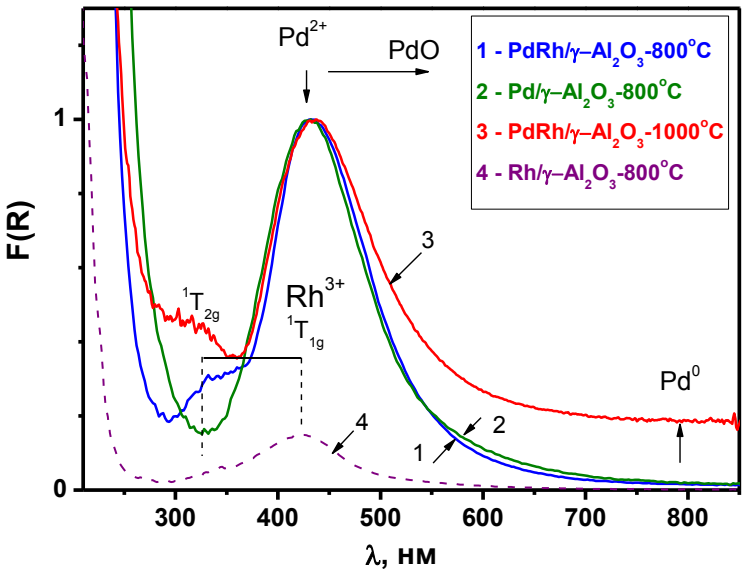


Рисунок 5.27. Спектры ЭСДО для образцов катализаторов: (1) Pd-Rh/γ-Al_2O_3-800 (ДКС-орг); (2) Pd/γ-Al_2O_3-800; (3) Pd-Rh/γ-Al_2O_3-1000 (ДКС-орг); (4) Rh/γ-Al_2O_3-800. Спектры нормировались на 1 в области максимума для полосы d-d перехода ионов Pd^{2+}. В случае образца Rh/γ- Al_2O_3-800, соотношение интенсивностей по отношению к палладий-содержащим образцам сохранялось.

Как видно из рисунка 5.27, состояние палладий-содержащих катализаторов, обработанных при 800 °С (спектры 1 и 2), характеризуется полосами переноса заряда металл-лиганд при 280 нм и d-d перехода при 415 нм. Это соответствует изолированным ионам Pd^{2+} и небольшим оксидным кластерам, гидроксилированным в условиях атмосферы [295, 339]. Спектр поглощения для образца Rh/γ-Al_2O_3 (спектр 4) представлен d-d переходами $^1T_{2g}$ при 320 нм, $^1T_{1g}$ при 436 нм и полосой переноса заряда при 220 нм [419]. Следует отметить, что в случае биметаллических Pd-Rh катализаторов, как в исходном, так и в состаренном состоянии, спектр поглощения родия всегда маскируется палладием.

На рисунке 5.27 также представлен ЭСДО спектр для образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг), прокаленного при 1000 °С. Ранее было показано, что такая высокотемпературная обработка приводит к агломерации частиц палладия. В данном случае, этот процесс незначителен, и основная часть палладия представлена оксидными кластерами небольшого размера со спектром, характерным для изолированных форм Pd^{2+}. Доля образовавшихся частиц Pd^0 (полоса при 750-800 нм) оценивается как относительно небольшая (менее 18%).

Образцы Pd-Rh/γ-Al_2O_3 и Rh/γ-Al_2O_3, прокаленные при 1000 °С, были также исследованы методом фотолюминесценции, что позволило нам контролировать количество ионов Rh^{3+}, ушедших в объем носителя и инкапсулированных в фазе α-Al_2O_3 [419]. Как уже было показано в главе 4, ионы Rh^{3+}, присутствующие в объеме оксида алюминия, инициируют фазовый переход оксида алюминия и образование фазы корунда при относительно более низких температурах, чем это происходит в случае чистого носителя. Например, в случае чистого γ-Al_2O_3 (Pural SB1-720, SASOL, Германия), промотированное ионами родия образование корунда происходит уже при температурах 900-950 °С. Для носителей с улучшенной термостойкостью (Puralox TH 100/150, SASOL, Германия) эти температуры сдвигаются до 1000-1050 °С. В последнем случае, процесс образования корундовой фазы протекает медленнее, и для применения метода люминесценции требуется более длительное время прокаливания (10-12 ч).

Ионы Rh^{3+} ($4d^6$) в структуре α-Al_2O_3 занимают низкоспиновые октаэдрические позиции. Они характеризуются полосой фосфоресценции при 642 нм при времени затухания 0.5 мс (Т = 300 К). Спектр возбуждения состоит из четко определенных полос при 394 нм (25390 $см^{-1}$) и 320 нм (31200 $см^{-1}$), соответствующих разрешенным переходам $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$, и полосы переноса заряда с краем при 200 нм [445].

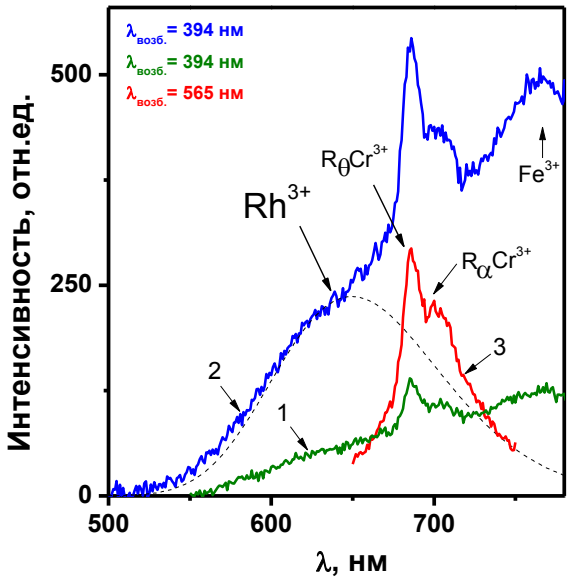


Рисунок 5.28. Спектры фотолюминесценции для образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) (1) и образца сравнения Rh/γ-Al_2O_3 (2), возбуждение при λ = 394 нм, и спектр люминесценции примесных ионов Cr^{3+} (3) для образца Rh/γ-Al_2O_3, возбуждение при λ = 565 нм.

На рисунке 5.28 приведены соответствующие спектры для катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (1), образца сравнения Rh/γ-Al_2O_3 (2), а также спектр люминесценции примесных ионов Cr^{3+} (3) для образца Rh/γ-Al_2O_3 после возбуждения при длине волны 565 нм (полоса поглощения $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$), являющийся характерным в случае образования фазы корунда. Интенсивность люминесценции для биметаллического образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 сплавного типа примерно в пять раз ниже, чем для монометаллического образца сравнения, что свидетельствует о значительно меньшей диффузии ионов родия в объем носителя. Таким образом, использование органической двойной комплексной соли в качестве предшественника дает преимущество для приготовления активного катализатора окисления CO с улучшенной стабильностью при повышенных температурах (до 1000 °C).

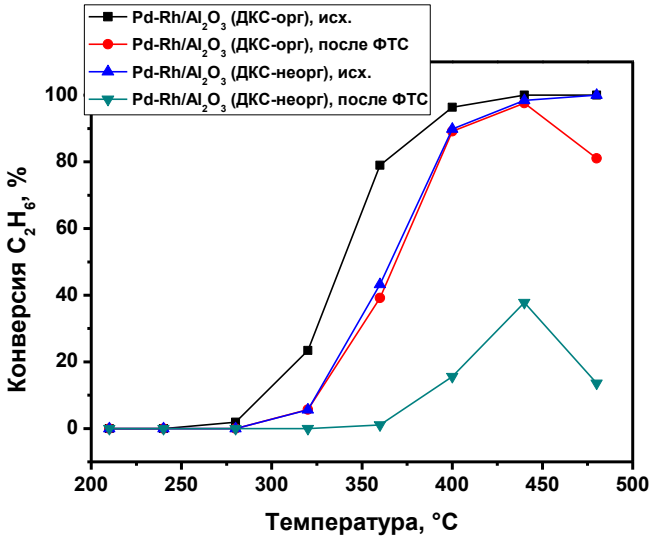


Рисунок 5.29. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для биметаллических катализаторов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) и Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг) в исходном состоянии и после тестирования в условиях ФТС.

Дополнительно, оба биметаллических образца, приготовленных с использованием неорганической и органической двойных комплексных солей, были исследованы в реакции гидрогенолиза этана. На рисунке 5.29 приведены результаты экспериментов для биметаллических катализаторов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) и Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг) в исходном состоянии и после тестирования в условиях ФТС. Как видно, образец Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) проявляет лучшую активность, что указывает на более высокую концентрацию металлического родия на поверхности катализатора по сравнению с образцом Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг). Оценочные значения поверхностной концентрации родия составили 0.14 и 0.12 мас.% для исходных катализаторов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) и Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг) соответственно. После испытания образцов в условиях ФТС в обоих случаях детектируется значительно более низкая концентрация родия на поверхности. Следует отметить, что для образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-орг) после ФТС пониженное значение концентрации соответствует 0.12 мас.%, т.е. совпадает с исходным значением для образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (ДКС-неорг). Для образца, приготовленного из неорганической двойной комплексной соли, оценочная концентрация родия составила всего

0.08 мас.%. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными люминесцентной спектроскопии, представленными выше.

5.4.4. Заключение

В настоящем разделе, в рамках концепции мульти-металлического предшественника были синтезированы образцы биметаллического катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 с использованием комплексных координационных соединений $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ и $[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$, 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 фотолюминесцентной спектроскопии, а также тестированием исходных и состаренных образцов в реакции гидрогенолиза этана.

Результаты, представленные в разделе 5.4, опубликованы в совместной статье [483].

5.5. Изучение роли фазовых превращений носителя в процессах дезактивации катализаторов

Одним из параметров, определяющих термическую стабильность катализаторов, является способность сохранять каталитическую активность на допустимом уровне после процедур термического старения. Температура таких процедур может варьироваться в зависимости от условий старения и исследуемых факторов, однако, как правило, она находится в диапазоне 800-1300 °C. Особый

интерес представляет поведение каталитических систем при температурах до 1000-1050 °С [30, 471, 484]. Как уже было подробно рассмотрено в разделе 3.4, при таких высоких температурах носитель претерпевает фазовые превращения. В частности, γ-модификация оксида алюминия переходит в δ-фазу при температурах около 800 °С, а при 1000 °С – в θ-Al_2O_3 [361]. Литературные данные относительно влияния природы оксида алюминия, его фазовой модификации на дезактивацию биметаллических Pd-Rh катализаторов практически отсутствуют. В настоящем разделе будет представлены результаты исследования данного влияния, а также установления роли фазовых превращений носителя в дезактивационных процессах при высоких температурах.

5.5.1. Сравнительное исследование термической стабильности Pd-Rh/δ-Al_2O_3 катализаторов

Основной отличительной чертой δ-фазы оксида алюминия является ее фазовая стабильность при температурах термического старения. Это означает, что в процессах эволюции активных центров катализаторов на основе данной фазы не будут задействованы какие-либо эффекты, связанные со структурными изменениями носителя в результате его фазовых превращений. Как уже отмечалось, фазовый переход γ-Al_2O_3 фазы в δ-Al_2O_3 в ходе высокотемпературного старения начинается при температурах свыше 900 °С, а при 1000 °С фазовый переход практически заканчивается. Удельная поверхность носителя при этом существенно снижается – от 190 $м^2/г$ до 110 $м^2/г$ (рисунок 3.24). Ввиду высоких температур эксплуатации трехмаршрутных катализаторов, подобные структурные изменения практически неизбежны. С целью исследования вклада фазовых переходов носителя в общий процесс дезактивации катализаторов были приготовлены две серии биметаллических и монометаллических образцов на основе γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 фаз, содержащие абсолютно идентичные количества нанесенных металлов. Результаты испытания данных катализаторов в условиях ФТС представлены в таблице 5.7 в виде значений T_{50} окисления CO. Дополнительно в таблице представлены разностные

значения $\Delta_{4,3}$ и $\Delta_{6,5}$, характеризующие термическую стабильность образцов после старения при 600 и 800 °C соответственно.

Таблица 5.7. Каталитические свойства исследуемых образцов в условиях ФТС.

Образец	T_{50} (CO), °C, в каталитических циклах							Стабильность	
	1	2	3	4	5	6	7	$\Delta_{4,3}$	$\Delta_{6,5}$
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2)	249.5	260.9	264.7	276.3	277.4	278.9	278.5	11.6	1.5
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 7:3)	231.5	246.9	251.1	264.7	265.9	266.1	265.9	13.6	0.2
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 4:1)	232.6	253.8	256.1	267.7	270.0	271.2	270.6	11.6	1.2
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 3:2)	250.5	254.9	255.8	256.4	259.5	260.0	261.2	0.6	0.5
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 7:3)	214.5	244.1	246.4	252.3	253.5	248.2	248.6	5.9	-5.3
Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 4:1)	214.8	240.9	244.6	251.5	255.2	254.1	253.8	6.9	-1.1
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2)	206.9	232.6	240.8	255.1	256.8	257.9	259.0	14.3	1.1
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 7:3)	204.1	233.1	239.2	249.4	251.5	247.3	245.6	10.2	-4.2
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 4:1)	199.9	228.3	236.1	247.8	249.8	236.2	234.1	11.7	-13.6
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 3:2)	213.3	232.3	238.8	255.4	258.9	248.3	246.7	16.6	-10.6
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 7:3)	209.8	240.2	245.0	253.7	256.1	244.1	239.8	8.7	-12.0
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 4:1)	211.3	236.8	240.0	249.9	253.2	248.1	243.4	9.9	-5.1

Как следует из представленных данных, биметаллические Pd-Rh/γ-Al_2O_3 катализаторы с варьируемым соотношением металлов характеризуются весьма схожей начальной активностью. В то же время, образцы Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 7:3) и Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 4:1) проявляют несколько более высокую активность, чем образец Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2), что, как уже обсуждалось в разделе 5.3, связано с большим содержанием палладия в образце. С точки зрения стабильности образцы проявляют себя абсолютно идентично, показывая одинаковые смещения кривых конверсии CO в сторону более высоких температур после старения при 600 °C. Старение при 800 °C не оказывает значимого эффекта на состояние данных катализаторов.

Аналогичные образцы, приготовленные механическим смешением монометаллических компонент и для которых полностью отсутствует взаимодействие «металл-металл», показали сопоставимую или несколько лучшую активность и стабильность. Из этих образцов, Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 3:2) является несколько менее активным, но более стабильным. Увеличение содержания палладия в образце приводит более явному проявлению нестабильности в ходе термического старения при 600 °C. С другой стороны, после прогрева при 800 °C, образцы Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 7:3) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь, 4:1) продемонстрировали улучшение активности. Подобное повышение активности, как правило, связано с процессами разложения крупных частиц PdO и редиспергирования частиц металлического палладия, хорошо известными для монометаллических палладий-содержащих систем [6, 31, 97, 124, 485, 486].

Для серии образцов на основе δ-Al_2O_3, полученная картина несколько отличается. По сравнению с образцами на основе γ-Al_2O_3, данные катализаторы демонстрируют более высокую каталитическую активность. Следует отметить, что все образцы немного дезактивируются после старения при 600 °C, однако потом существенно реактивируются после прогрева до 800 °C. Подобное поведение можно предположительно объяснить слабым взаимодействием «металл-носитель», а также «металл-металл», даже в случае биметаллических систем сплавного типа.

5.5.2. Активность Pd-Rh/δ-Al_2O_3 катализаторов в условиях трехмаршрутного катализа

Серия образцов на основе δ-Al_2O_3 была испытана в окислительных и восстановительных условиях трехмаршрутного катализа. На рисунке 5.30, в качестве примера, показаны температурные зависимости конверсии компонентов реакционной смеси для образца Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2). Видно, что как и в случае ранее исследованных образцов, кривые конверсии, полученные в окислительных и восстановительных условиях, практически повторяют друг друга. Поскольку активность в восстановительных условиях все же несколько уступает таковой в окислительных условиях, именно восстановительные условия были использованы для сопоставления образцов. Значения температур 50% превращения CO, NO, пропана и пропилена для биметаллических Pd-Rh/δ-Al_2O_3 катализаторов и монометаллических образцов сравнения представлены в таблице 5.8. Как следует из представленных данных, в случае образцов Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл), увеличение содержания палладия в катализаторе ухудшает его активность в окислении CO и пропилена, а также в восстановлении оксида азота. При этом, активность в окислении пропана несколько увеличивается и стабилизируется на уровне 430 °C для образцов Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 7:3) и Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 4:1). Для биметаллических образцов сравнения, полученных механическим смешением, наблюдаются схожие тенденции. С увеличением содержания палладия также наблюдается снижение активности, но не по трем, а по всем четырем компонентам реакционной смеси, включая пропан. Активность монометаллического палладий-содержащего образца была наихудшей, вне зависимости от содержания палладия в образце. Монометаллические родий-содержание образцы сравнения, наоборот, проявляли лучшую активность почти по всем компонентам реакционной смеси, однако при снижении содержания родия в катализаторе активность заметно снижалась. Различные значения T_{50} для Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл) и Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл) образцов еще раз доказывает наличие значимого взаимодействия «металл-металл» в последнем случае.

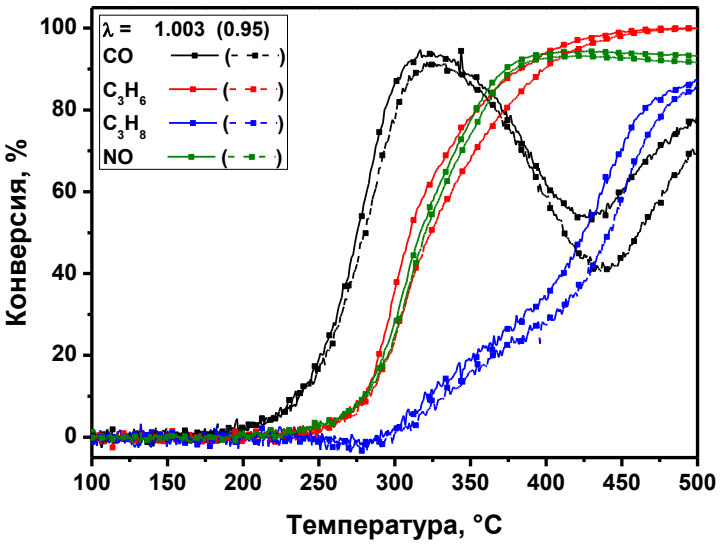


Рисунок 5.30. Температурные зависимости конверсии CO, NO, пропана и пропилена для биметаллических катализаторов Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2) в окислительных и восстановительных условиях.

Таблица 5.8. Каталитические свойства исследуемых образцов (конверсия CO, NO, пропана и пропилена) в восстановительных условиях.

Образец	T_{50}, °C			
	CO	C_3H_6	C_3H_8	NO
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 3:2)	281	324	441	320
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 7:3)	292	343	430	360
Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл, 4:1)	306	347	432	375
Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 3:2)	251	289	423	286
Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 7:3)	260	302	437	298
Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь, 4:1)	269	316	448	306
Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл, 3:2)	480	355	430	414
Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл, 7:3)	483	354	429	416
Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл, 4:1)	471	350	423	405
Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл, 3:2)	250	301	427	296
Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл, 7:3)	253	304	433	299
Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл, 4:1)	264	313	449	305

5.5.3. Исследование катализаторов физико-химическими методами

Поскольку наилучшие результаты с точки зрения активности и стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 были получены при соотношении металлов 3:2, именно эти образцы были детально исследованы физико-химическими методами. Для изучения характера взаимодействия «металл-носитель» в исследуемых образцах был использован метод ЭПР спиновых зондов, который, как уже неоднократно было продемонстрировано в предыдущих разделах, весьма чувствителен к концентрации электрон-донорных центров на поверхности оксида алюминия, что позволяет качественно и количественно оценивать взаимодействие данных центров с наносимыми металлами. На рисунке 5.31 представлены соответствующие спектры ЭПР спиновых зондов, концентрация которых отображает концентрацию активных центров катализаторов. Видно, что в исходном состоянии концентрация детектируемых центров для γ-Al_2O_3 (рисунок 5.31*а*) и δ-Al_2O_3 (рисунок 5.31*в*) весьма близка и коррелирует с содержанием палладия в образце. В случае монометаллических родий-содержащих образцов, концентрация образующихся анион-радикалов минимальна и находится на уровне соответствующего значения для чистого носителя.

Наблюдаемая картина является вполне ожидаемой, поскольку при малом содержании нанесенных металлов (0.2 мас.% и менее) количество донорных центов на поверхности носителя, способных стабилизировать палладий в виде изолированных ионов или небольших кластеров, существенно превосходит количество наносимых атомов палладия.

Состояние палладий-содержащих активных центров на поверхности γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 носителей меняется кардинально после термического старения в условиях ФТС при 1000 °С (рисунок 5.31*в,г*). Хорошо видно, что в результате такой обработки концентрация центров на поверхности образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) практически не меняется, для образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) наблюдается незначительное снижение количества центров, а в случае образца

Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) концентрация центров уменьшается существенно (рисунок 5.31*в*). В то же время, на всех образцах на основе δ-Al_2O_3 концентрация таких центров снижается практически на порядок (рисунок 5.32). Таким образом, несмотря на отсутствие фазовых переходов носителя δ-Al_2O_3 при температурах термического старения (800-1000 °C), дезактивация палладий-содержащих центров происходит гораздо интенсивнее, чем в случае носителя γ-Al_2O_3, что может быть связано с более слабым взаимодействием «металл-носитель» в случае δ-фазы. В результате ослабления такого взаимодействия, исчезает стабилизирующий эффект и облегчается поверхностная миграция металлов, что должно приводить к появлению агломерированных форм металлов на поверхности носителя.

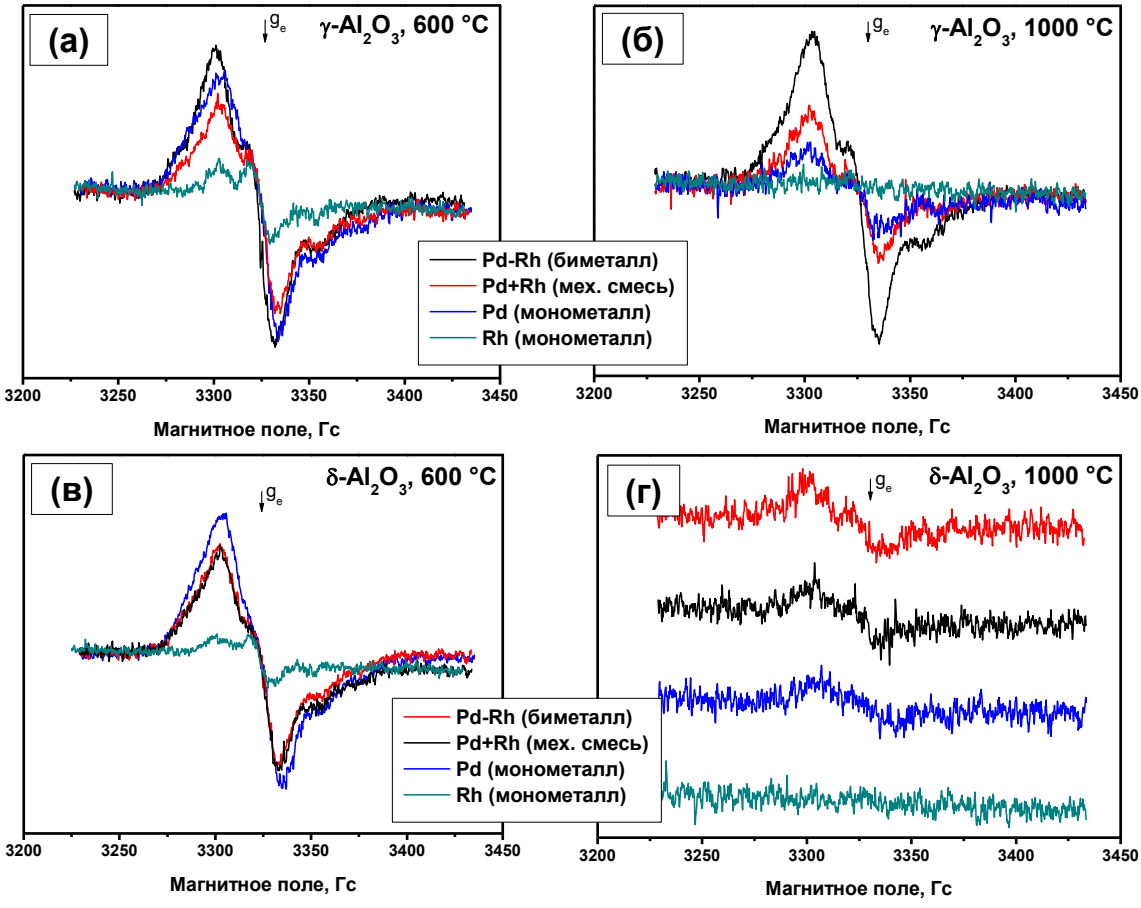


Рисунок 5.31. Спектры ЭПР спиновых зондов (анион-радикалы ТНБ): для серии образцов на основе γ-Al_2O_3, прокаленных при 600 °C (*а*), и после ФТС при 1000 °C (*б*); для серии образцов на основе δ-Al_2O_3, прокаленных при 600 °C (*в*), и после ФТС при 1000 °C (*г*).

Важным результатом проведенного исследования является установление факта высокотемпературной стабилизации активных центров катализатора Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) в условиях ФТС благодаря наличию сильных взаимодействий типа «металл-носитель» и «металл-металл». Исключение взаимодействия «металл-металл» за счет раздельного нанесения металлов, на примере образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь), приводит к существенному снижению стабилизирующего эффекта. Ослабление взаимодействия «металл-носитель», наблюдаемое в случае всех образцов на основе δ-Al_2O_3 и, в частности, для образца Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл), приводит к существенному падению термической стабильности исследуемых катализаторов.

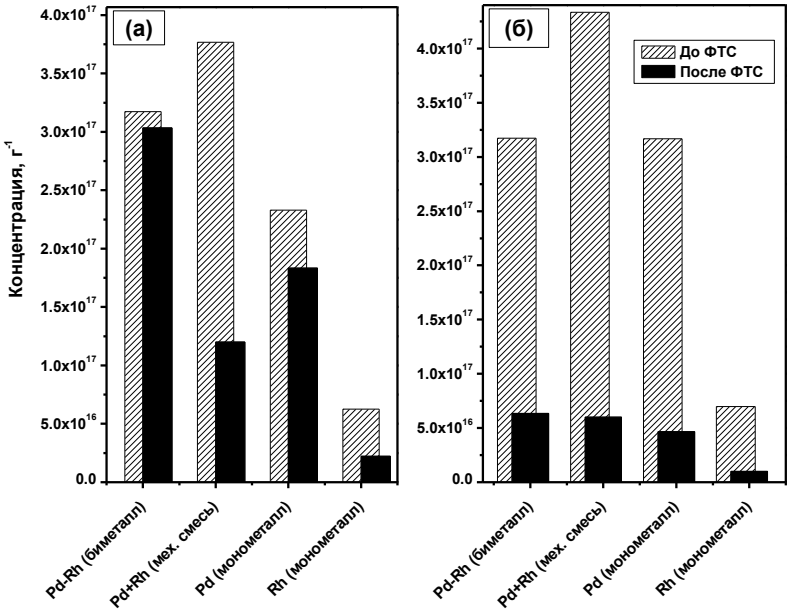


Рисунок 5.32. Концентрация анион-радикалов ТНБ до и после ФТС при 1000 °С для образцов на основе γ-Al_2O_3 (*а*) и δ-Al_2O_3 (*б*).

Обе серии катализаторов были исследованы методом ЭСДО. Изначально, во всех палладий-содержащих образцах палладий находится в виде изолированных Pd^{2+} ионов и мелких оксидных частиц PdO с соответствующей шириной запрещенной зоны ~1.6-1.7 эВ. Следует отметить, что монометаллические образцы Pd/γ-Al_2O_3 и Pd/δ-Al_2O_3 характеризуются очень близкими значениями среднего размера частиц PdO (E_g ~ 1.75 эВ). Спектры ЭСДО для исходных образцов на основе δ-Al_2O_3, прокаленных при 600 °С, представлены на

рисунке 5.33. Спектры образцов Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл), Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь) и Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл) представлены полосой d-d перехода для ионов Pd^{2+} при 450 нм полосой переноса заряда палладий-кислород при 250 нм [295, 339]. Для наглядности сопоставления этих образцов, их спектры были нормированы к 1 в области максимума полосы d-d перехода для ионов Pd^{2+}. На рисунке также представлен спектр эталонного образца сравнения 0.125%Pd/γ-Al_2O_3, приготовленного из H_2PdCl_4 и прокаленного при 630 °C, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса. В данном эталонном образце весь палладий представлен изолированными ионами Pd^{2+} (ширина запрещенной зоны ~1.88 эВ).

Образование оксидных частиц PdO приводит к появлению запрещенной зоны, ширина которой уменьшается с увеличением размера частиц от ~ 1.9 эВ для изолированных ионов Pd^{2+} [340] до 0.8 эВ для массивного оксида PdO [341].

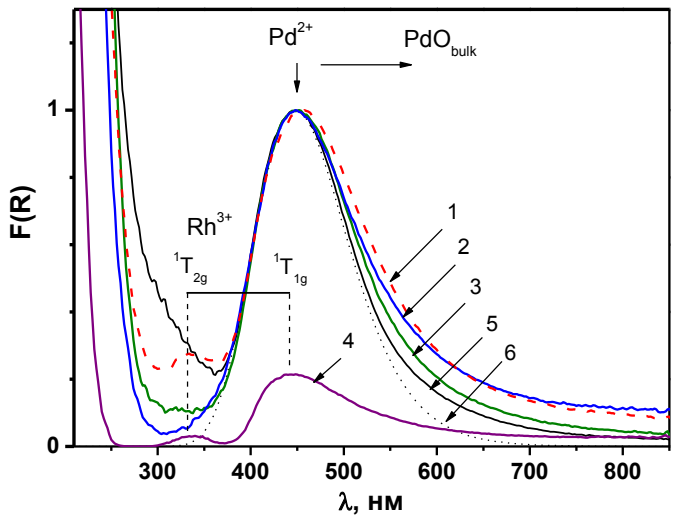


Рисунок 5.33. Спектры ЭСДО для исходных образцов на основе δ-Al_2O_3: (1) Pd-Rh (биметалл); (2) Pd+Rh (мех. смесь); (3) Pd (монометалл); (4) Rh (монометалл). Спектры 1-3 были нормализованы к 1 в области максимума полосы d-d перехода для ионов Pd^{2+}. Спектр (5) для образца 0.125%Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °C, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса (6) даны для сравнения.

Спектр ЭСДО для образца Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл) соответствует поверхностным комплексам Rh^{3+} с разрешенными переходами $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$

при 440 и 340 нм, а также содержит полосу переноса заряда с краем при 200 нм [419]. Следует отметить, что в случае образцов Rh/δ-Al_2O_3 (монометалл) и Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь), родий уходит с поверхности носителя в ходе высокотемпературной обработки (600 °C и выше) на воздухе или в условиях ФТС. В результате этого, интенсивность линии $^1T_{1g}$ снижается на порядок относительно полосы d-d перехода для Pd^{2+} из-за декорирования ионов Rh^{3+} носителем, приводящего к уменьшению коэффициента экстинкции.

На рисунке 5.34 сопоставлены спектры ЭСДО для монометаллических палладий-содержащих образцов на основе γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 носителей после ФТС при 1000 °C. В случае обоих образцов наблюдается смещение полосы d-d поглощения для ионов Pd^{2+} до 380 нм, что очень близко к эталонному значению 378 нм, характерному для $Pd(H_2O)_4^{2+}$ [487, 488]. Как уже отмечалось ранее, в состоянии равновесия на воздухе кислород из окружения ионов Pd^{2+} может частично замещаться на OH^-, что приводит к формированию структур типа $Pd(OH)_4^{2-}$ с полосой d-d поглощения при 405-420 нм, поскольку OH^- является более слабым лигандом, чем H_2O.

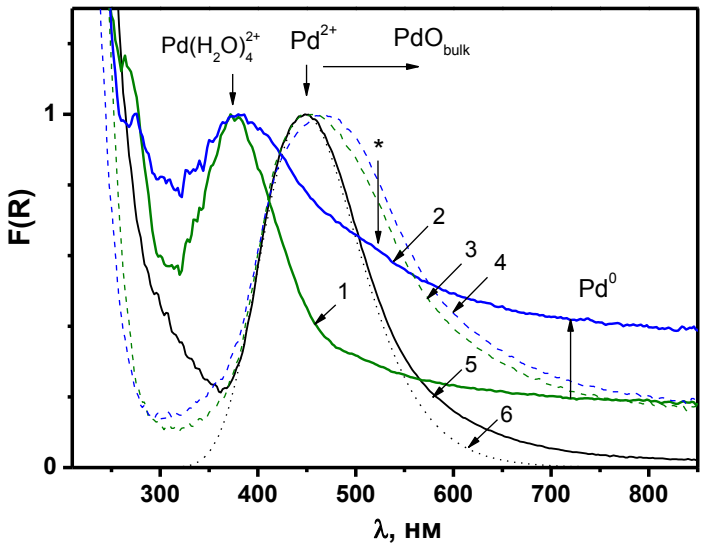


Рисунок 5.34. Спектры ЭСДО для образцов катализаторов: (1, 3) Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) и (2, 4) Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл) после ФТС при 1000 °C (1, 2) и последующей прокалки на воздухе при 700 °C (3, 4). Спектр (5) для образца 0.125%Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °C, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса (6) даны для сравнения.

Как следует из рисунка 5.34, образец Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) после ФТС при 1000 °С качественно отличается от остальных меньшей шириной полосы d-d поглощения для ионов Pd^{2+} при 380 нм. Аналогичный спектр для образца Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл) характеризуется более широкой полосой при 380 нм и полосой бесструктурного поглощения при 650-850 нм, что характерно для агломерированных частиц металлического палладия Pd^0 [347]. Появление плеча при 490-520 нм указывает на наличие относительно больших частиц PdO, а также на отсутствие частичного замещения лигандов в условиях ФТС. Дополнительное прокаливание образцов Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) и Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл), состаренных при 1000 °С в условиях ФТС, в муфельной печи при 700 °С в течение 6 часов приводит их в исходное состояние с кислородным окружением Pd^{2+}. Соответствующие спектры также представлены на рисунке 5.34. Следует заметить, что вторичная термическая обработка не приводит к дальнейшему спеканию частиц PdO. В то же время, их размер увеличен по сравнению с исходным состоянием (рисунок 5.33). Из двух рассматриваемых образцов, Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) характеризуется относительно малым средним размером частиц PdO и большей долей изолированных ионов Pd^{2+} (E_g ~ 1.51 эВ). Для образца Pd/δ-Al_2O_3 (монометалл) ширина запрещенной зоны составила ~ 1.46 эВ.

На рисунке 5.35 сопоставлены спектры для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 1000 °С. Видно, что спектр для биметаллического образца сплавного типа качественно совпадает со спектром для образца Pd/γ-Al_2O_3 (монометалл) и также характеризуется узкой полосой d-d поглощения для ионов Pd^{2+} при 380 нм. На спектре для образца Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) также присутствует плечо при 490-520 нм, указывающее на наличие крупных частиц PdO. Другое плечо при 405-420 нм соответствует структурам, схожим с $Pd(OH)_4^{2-}$. Более высокая интенсивность полосы поглощения указывает на наличие агломерированных частиц металлического палладия. Сопоставляя спектры для двух биметаллических образцов на основе γ-Al_2O_3 можно заключить, в случае образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3

(биметалл), палладий и родий взаимно стабилизируют друг друга, предотвращая тем самым поверхностную миграцию и спекание палладия.

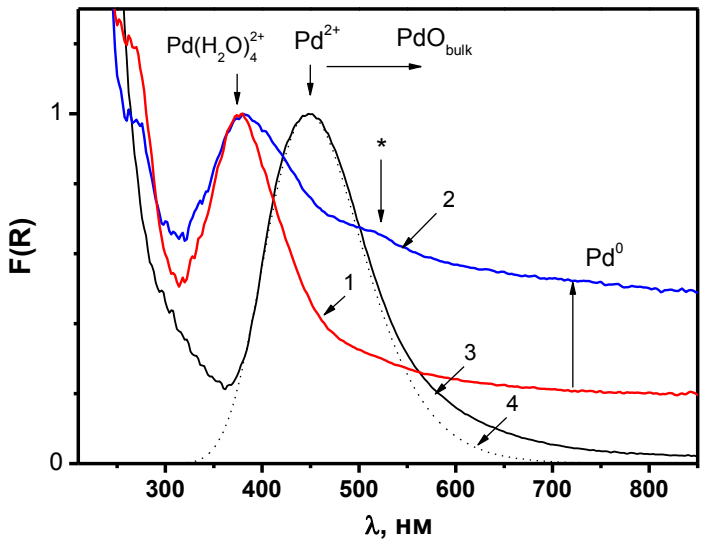


Рисунок 5.35. Спектры ЭСДО для образцов катализаторов (1) Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и (2) Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 1000 °С. Спектр (3) для образца 0.125%Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °С, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса (4) даны для сравнения.

Спектры для образцов аналогичного состава, нанесенных на δ-Al_2O_3, представлены на рисунке 5.36. Образцы также были подвергнуты термическому старению в условиях ФТС при 1000 °С. Согласно положению полосы d-d перехода для ионов Pd^{2+} в спектрах, оба образца содержат структуры типа $Pd(OH)_4^{2-}$, крупные частицы PdO и агломерированные частицы Pd^0. В данном случае, эффект взаимной стабилизации не наблюдается.

Помимо затруднения миграции поверхностных форм палладия, эффект взаимной стабилизации в биметаллической Pd-Rh системе связан со снижением количества родия, ушедшего в объем носителя при высокотемпературной обработке (800 °С и выше). Для количественной оценки родия, инкапсулированного в фазе корунда, где ионы Rh^{3+} ($4d^6$) занимают низко-спиновые октаэдрические позиции, образцы были изучены методом фотолюминесцентной спектроскопии.

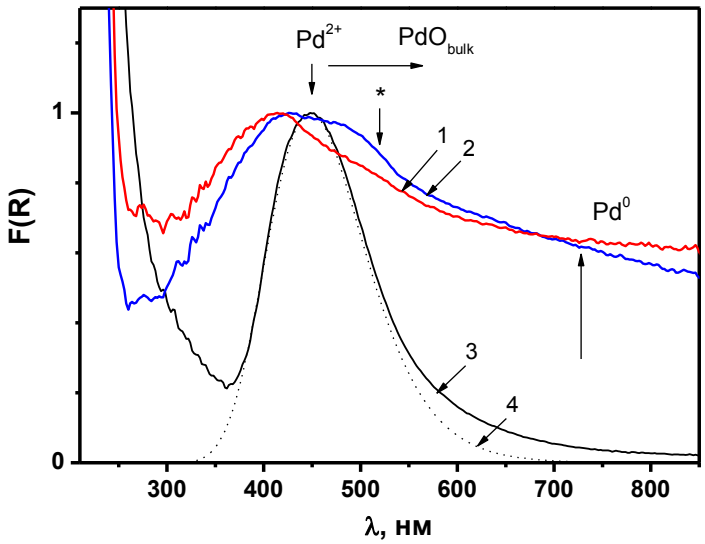


Рисунок 5.36. Спектры ЭСДО для образцов катализаторов (1) Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл) и (2) Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 1000 °С. Спектр (3) для образца 0.125%Pd/γ-Al_2O_3, прокаленного при 630 °С, а также его аппроксимация простой функцией Гаусса (4) даны для сравнения.

На рисунке 5.37 представлены спектры фотолюминесценции ионов Rh^{3+} (возбуждение при 390 нм) и Cr^{3+} (возбуждение при 565 нм) для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (мех. смесь) после ФТС при 1000 °С и последующего прокаливания при 700 °С. Для обоих образцов характерно наличие следов θ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 фаз. Полоса люминесценции Rh^{3+} ионов в фазе α-Al_2O_3 присутствует в обоих спектрах. При этом, концентрация родия в объеме носителя существенно ниже в случае образца Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (биметалл), что дополнительно подтверждает стабилизирующий эффект Pd-Rh сплава. Обратная картина наблюдается для δ-Al_2O_3 носителя (рисунок 5.38). Для образцов Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (биметалл) и Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (мех. смесь), интенсивности люминесценции ионов Rh^{3+}, инкапсулированных в фазе корунда, а также линий R_α Cr^{3+} (694 нм) и R_θ Cr^{3+} (685 нм), соответствующих фазам α-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3, очень близки, что свидетельствует об отсутствии взаимного стабилизирующего влияния родия и палладия, даже в случае биметаллической сплавной системы.

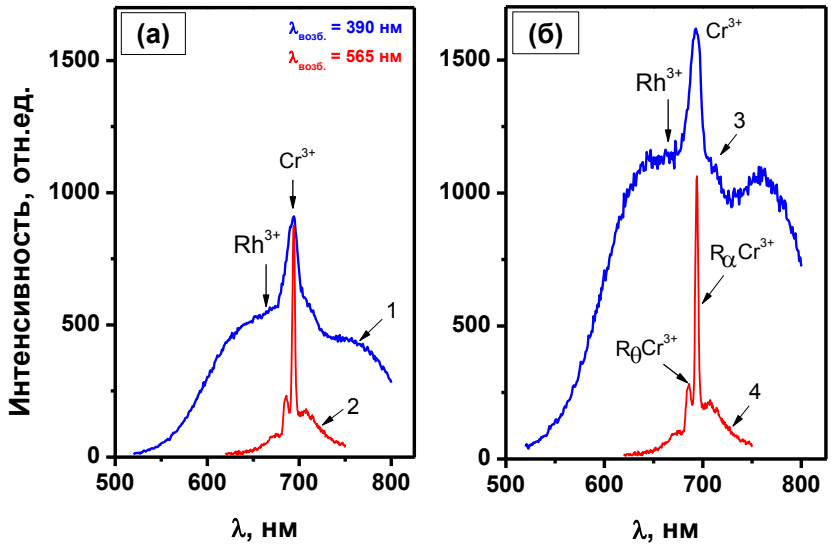


Рисунок 5.37. Спектры фотолюминесценции ионов Rh^{3+} (1, 3) и Cr^{3+} (2, 4) для образцов Pd-Rh/γ-Al_2O_3 (*а*) и Pd+Rh/γ-Al_2O_3 (*б*) после ФТС при 1000 °С и последующей прокалки на воздухе при 700 °С.

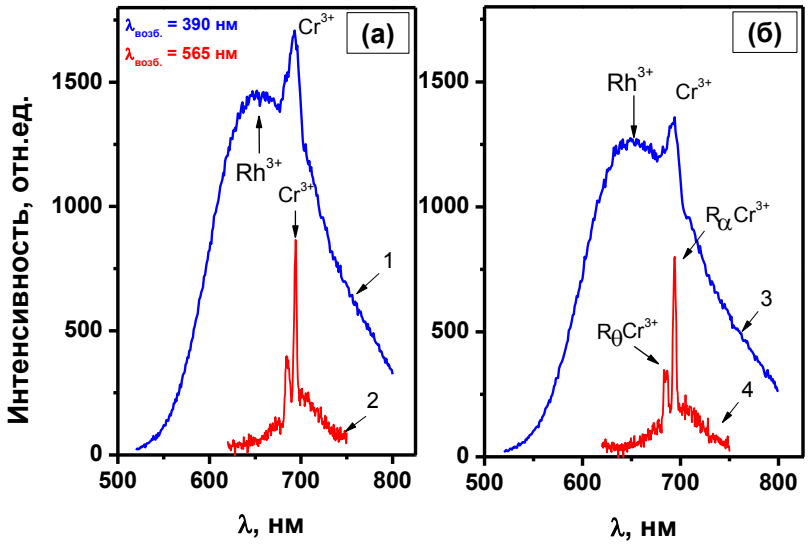


Рисунок 5.38. Спектры фотолюминесценции ионов Rh^{3+} (1, 3) и Cr^{3+} (2, 4) для образцов Pd-Rh/δ-Al_2O_3 (*а*) и Pd+Rh/δ-Al_2O_3 (*б*) после ФТС при 1000 °С и последующей прокалки на воздухе при 700 °С.

Наиболее интересный результат был получен для монометаллических образцов Rh/γ-Al_2O_3 и Rh/δ-Al_2O_3, прошедших процедуры старения в условиях ФТС при 1000 °С и последующей прокалки на воздухе при 700 °С. Как следует из данных, представленных на рисунке 5.39, количества α-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3 фаз, оцененные из интенсивностей люминесценции, очень близки для этих образцов.

При этом, интенсивность люминесценции ионов Rh^{3+} ($E_{возб.}$ = 390 нм) для образца Rh/δ-Al_2O_3 выше почти в два раза. Полученные результаты указывают на то, что механизм диффузии родия в объем носителя меняется для δ-Al_2O_3 фазы. Изначально, при температурах выше 600 °C, родий концентрируется вблизи межфазных границ δ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_3, а при дальнейшем нагреве образца до высоких температур, когда начинается формирование α-Al_2O_3 фазы, повышенная локальная концентрация ионов родия приводит к его более интенсивной инкапсуляции в фазу корунда.

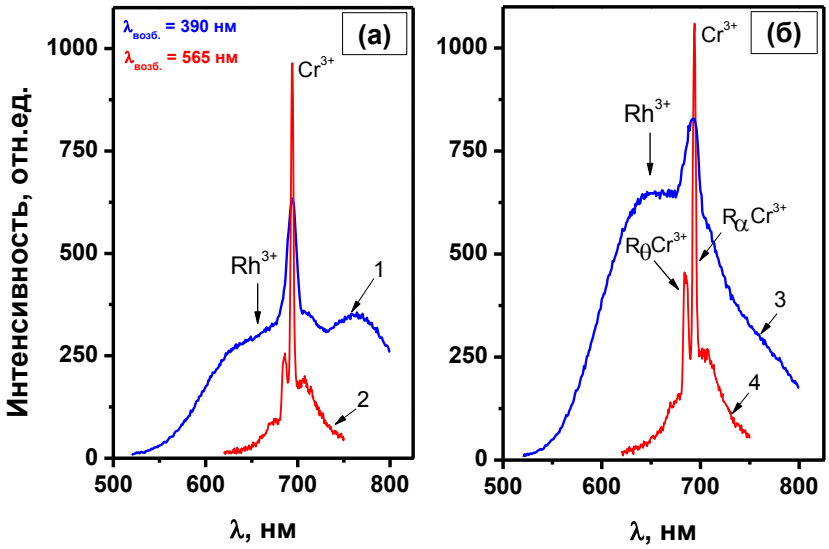


Рисунок 5.39. Спектры фотолюминесценции ионов Rh^{3+} (1, 3) и Cr^{3+} (2, 4) для образцов Rh/γ-Al_2O_3 (*а*) и Rh/δ-Al_2O_3 (*б*) после ФТС при 1000 °C и последующей прокалки на воздухе при 700 °C.

5.5.4. Заключение

Сравнительные исследования биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 носителей и образцов сравнения позволили установить, что фазовые превращения γ-Al_2O_3, происходящие при температурах 800 °C 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). При температурах старения катализаторов 800 °C и менее, каталитические свойства и стабильность образцов на основе γ-Al_2O_3 и δ-Al_2O_3 очень близки. Биметаллический катализатор Pd-Rh/δ-Al_2O_3 сплавного типа даже немного превосходит свой аналог Pd-Rh/γ-Al_2O_3 по основным характеристикам. Характер влияния соотношения металлов в сплаве на активность и стабильность также имеет схожие тенденции. В обоих случаях, соотношение Pd:Rh = 3:2 является оптимальным. После высокотемпературного старения образцов при 1000 °C в условиях ФТС картина меняется кардинально. Образец Pd-Rh/γ-Al_2O_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%). В случае δ-Al_2O_3, наоборот, наблюдается быстрая дезактивация катализатора. Обнаружено, что меняется механизм диффузии родия в объем оксида алюминия. Исходно, при температурах 600-800 °C, родий локализуется на межфазных границах δ-Al_2O_3 и θ-Al_2O_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 δ-Al_2O_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.

Результаты, представленные в разделе 5.5, опубликованы в совместных статьях [489-491].

5.6. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе оксида алюминия можно заключить следующее:

1. Для синтеза метастабильных твердых растворов Pd-Rh с заданным соотношением металлов эффективно использование в качестве предшественника координационных соединений, содержащих металлы в требуемом соотношении.

Атмосфера и температурный режим термолиза двойной комплексной соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ оказывают существенное влияние на размер формирующихся наночастиц Pd-Rh твердого раствора и его конечный состав. Термолиз в окислительной среде при температурах, не превышающих 400 °C, гарантировано приводит к образованию твердого раствора, что было зафиксировано методом РФА и оптическими методами, а также подтверждено испытаниями в тестовой реакции гидрогенолиза этана.

2. Сильное взаимодействие «металл-металл» при сохранении характера взаимодействия «металл-носитель» между палладием и электронно-донорными центрами оксида алюминия обусловливает улучшенные эксплуатационные характеристики биметаллических Pd-Rh катализаторов. В результате взаимодействий такого типа существенно затрудняются процессы поверхностной миграции и агломерации частиц палладия, а также диффузия ионов родия в объем носителя с последующей инкапсуляцией в фазе корунда.

3. Соотношение металлов в сплаве существенно влияет на силу взаимодействия «металл-металл», активность и термическую стабильность катализаторов, а также на механизм протекающих каталитических процессов. При соотношении Pd:Rh = 3:2 стабилизирующий эффект проявляется наиболее сильно, агломерация частиц палладия и диффузия ионов родия в объем носителя не происходят. Увеличение содержания родия в катализаторе интенсифицирует вовлечение оксида азота в реакции окисления углеводородов и CO.

4. Природа комплексного соединения, используемого в качестве предшественника активного компонента, влияет на активность и термическую стабильность биметаллических Pd-Rh 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 фотолюминесцентной спектроскопии, а также тестированием исходных и состаренных образцов в реакции гидрогенолиза этана.

5. Фазовые превращения γ-Al_2O_3, происходящие при температурах 800 °C 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. Исходная модификация оксида алюминия играет более важную роль в стабилизационных процессах. Использование δ-Al_2O_3 в качестве носителя приводит к ускоренной дезактивации катализатора, что связано с изменением механизма диффузии родия, а также со снижением концентрации донорных центров на поверхности δ-Al_2O_3, ответственных за стабилизацию палладия.

ГЛАВА 6. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОММЕРЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ

6.1. Введение

Исследования, направленные на разработку методов стабилизации и продления срока эксплуатации трехмаршрутных катализаторов, представляют, в первую очередь, практический интерес. На практике, с целью гарантированного удовлетворения жестким требованиям, предъявляемым к остаточному содержанию загрязняющих веществ в отходящих газах двигателей внутреннего сгорания, производители катализаторов вынуждены многократно превышать загрузку благородных металлов, что невыгодно с экономической точки зрения. Внедрение каталитических композиций, характеризующихся повышенной термической стабильностью и увеличенным сроком службы, позволит существенно снизить суммарное содержание дорогостоящих благородных металлов в составе каталитического блока, что, в свою очередь, приведет к значимому экономическому выигрышу.

В настоящее время, в качестве основных активных компонентов реальных трехмаршрутных катализаторов используются палладий и родий. Высокая эффективность использования таких биметаллических систем в условиях трехмаршрутного катализа связана, в первую очередь, с проявлением синергического эффекта между этими металлами [52, 53, 64, 83, 173, 174, 471]. В частности, сплавление палладия и родия в определенном соотношении позволяет повысить устойчивость палладия к поверхностной миграции и агломерации при высокотемпературных обработках, а для родия – существенно ослабить его взаимодействие с носителем, проявляющееся в объемной диффузии ионов Rh^{3+} с последующей необратимой инкапсуляцией в фазе корунда [410, 419, 445, 492]. Следует отметить, что преобладающая часть исследований, опубликованных в литературе, а также результаты, полученные в рамках настоящей диссертационной работы и представленные в предшествующих главах, связаны с модельными системами [472-474, 483, 489-491]. В таких системах, как правило, используются чистые (модельные) носители, что позволяет детально изучать те

или иные закономерности. В то же время, реальные каталитические композиции, наносимые на внутренние стенки каналов кордиеритных блоков сотовой структуры, представляют собой сложные по составу смеси, включающие, помимо оксида алюминия, различные модификаторы и оксиды редкоземельных элементов (как правило, на основе CeO_2-ZrO_2 твердого раствора) [83, 493, 494]. В качестве модификаторов, улучшающих эксплуатационные характеристики носителя или катализатора, часто применяются лантан, цирконий и барий [30, 72, 73, 148, 258, 271, 290, 397, 423, 428, 495]. Настоящая глава посвящена исследованию возможности применения разработанного подхода стабилизации биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе коммерческих носителей, используемых при производстве реальных катализаторов на ООО «Экоальянс», г. Новоуральск. В качестве предшественника активного компонента были использованы органическая и неорганическая ДКС, описанные в разделе 5.4, а также растворы нитратов родия и палладия. Полученные опытные образцы катализаторов были протестированы в условиях ФТС, а также исследованы физико-химическими методами, информативность которых была продемонстрирована в предыдущих разделах.

6.2. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3, допированного оксидом лантана

Использование оксида лантана в качестве модификатора γ-Al_2O_3, как уже было рассмотрено в разделе 4.3, позволяет существенно повысить термическую стабильность последнего за счет смещения температур его фазовых переходов в сторону более высоких значений. Модифицирующий эффект, как правило, связан с локализацией допанта на межзеренных границах оксидной матрицы и формированием вторичной фазы, препятствующей спеканию зерен и последующему фазовому переходу [72-74, 423]. Благодаря повышенной термической стабильности, оксид алюминия, допированный оксидом лантана, находит широкое применение как носитель катализаторов различных высокотемпературных процессов. При этом, особое внимание уделяется взаимодействию «металл-носитель», поскольку введение модификатора может

существенно повлиять на характер такого взаимодействия. Для монометаллических Rh/γ-Al_2O_3 катализаторов (глава 4) уже было показано, что термическая стабилизация носителя введением оксида лантана изменяет механизм диффузии ионов родия в объем носителя и характер его распределения. В настоящем разделе основное внимание будет сфокусировано на особенностях взаимодействия биметаллических Pd-Rh частиц с носителем Puralox TM 100/150 L4. Данный носитель производится компанией Sasol (Германия) и содержит 4 мас.% La_2O_3 в структуре γ-Al_2O_3. Удельная поверхность исходного носителя составляет 162 $м^2$/г. Для удобства, этот носитель будет обозначен как L4.

6.2.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе L4

Дифрактограммы исходного и прокаленного образцов носителя L4 представлены на рисунке 6.1. Видно, что они одинаковы и имеют форму, характерную для γ-Al_2O_3.

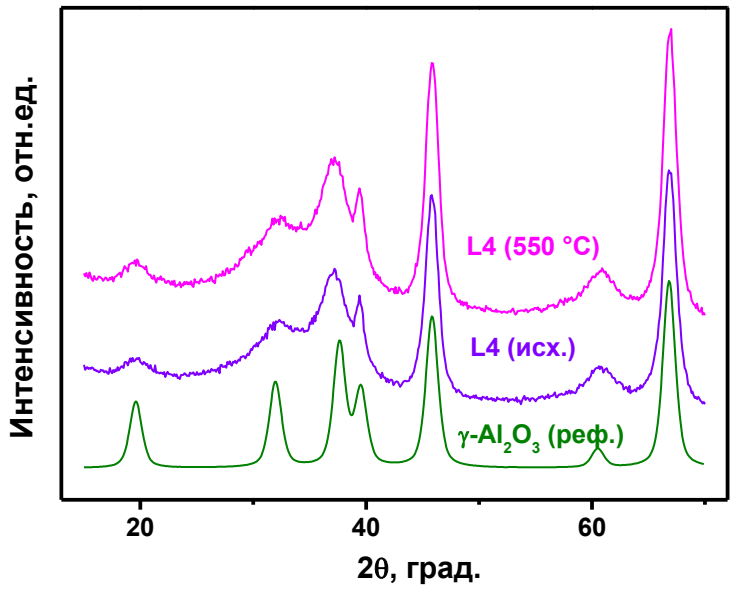


Рисунок 6.1. Дифрактограммы исходного и прокаленного на воздухе при 550 °C в течение 1 ч образцов носителя L4. Дифрактограмма гамма оксида алюминия (γ-Al_2O_3) из картотеки рентгенографических данных JCPDS-ICDD (карточка № 29-63) представлена для сравнения.

Исследование текстурных свойств образцов катализаторов, полученных пропиткой носителя L4 растворами предшественников, проводили методом

низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Результаты измерений представлены в таблице 6.1. Общее содержание металлов во всех образцах составляет 0.35 мас.%.

Анализ результатов БЭТ показывает, что удельная поверхность образцов катализаторов определяется значением $S_{БЭТ}$ исходного носителя, использованного для синтеза образцов. В результате нанесения активного компонента удельная поверхность исходного носителя изменяется в незначительных пределах (2-15 %). При этом видно, что природа используемого предшественника влияет на данный параметр, что может быть связано с различием в pH растворов на стадии пропитки носителя.

Таблица 6.1. Текстурные характеристики образцов биметаллических катализаторов, определенные по методу Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ).

№	Образец	Предшественник	Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), $м^2/г$
1	Pd-Rh/L4 (нитр)	Растворы нитратов Pd и Rh	159
2	Pd-Rh/L4 (ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$	136
3	Pd-Rh/L4 (ДКС-орг)	$[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$	148

Исследования вторичной структуры и морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Характерный набор микроснимков СЭМ для образца Pd-Rh/L4 (нитр) представлен на рисунке 6.2. Видно, что образец представлен глобулами размером от 10 до 50 мкм, состоящими из первичных частиц размером 50-100 нм.

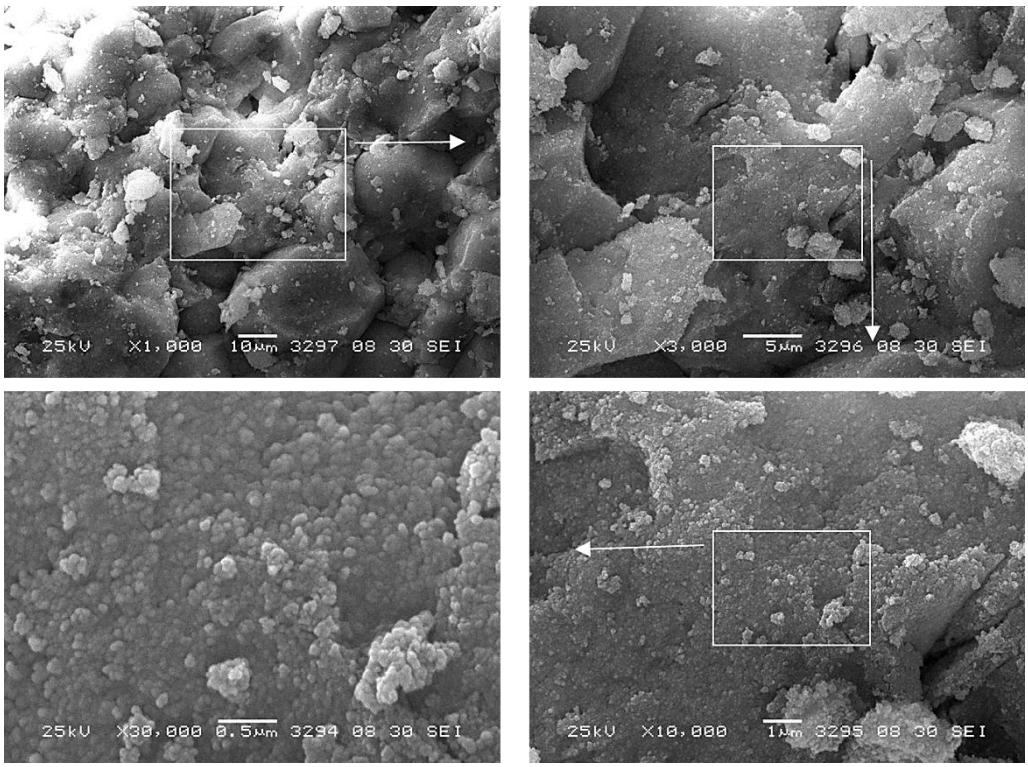


Рисунок 6.2. Микрофотографии СЭМ для образца Pd-Rh/L4 (нитр).

6.2.2. Активность и термическая стабильность катализаторов на основе L4

Результаты исследования образцов катализаторов в реакции окисления CO в условиях ФТС представлены в таблице 6.2. В случае катализаторов, приготовленных из неорганических ДКС, активность в реакции окисления CO механических смесей и биметаллических систем оказалась примерно одинакова. Во втором и третьем циклах наибольшую активность показал биметаллический образец Pd-Rh/L4 (биметалл), а в последующих циклах – образец Pd+Rh/L4 (мех. смесь). Большей стабильностью в третьем и пятом циклах также обладает образец Pd+Rh/L4 (мех. смесь). Для обоих биметаллических катализаторов дезактивация наблюдается только после прогрева при 600 °C, в то время как в случае монометаллических образов, потеря активности происходит также и после старения при 800 °C.

По данным метода гидрогенолиза этана (рисунок 6.3), большее количество родия на поверхности катализатора содержится в образце Pd+Rh/L4 (мех. смесь). Скорость реакции гидрогенолиза этана на данном образце даже превосходит таковую для монометаллического родий-содержащего образца Rh/L4

(монометалл). Наблюдаемое несовпадение кривых конверсии этана является нехарактерным, и может быть связано с особенностями взаимодействия родия с La-промотированном оксидом алюминия, описанными в разделе 4.3. Смещение кривой конверсии этана для биметаллического образца Pd-Rh/L4 (биметалл) в сторону более высоких температур свидетельствует о наличии взаимодействия между палладием и родием.

Таблица 6.2. Каталитические свойства исследуемых образцов на основе носителя L4 в условиях ФТС.

№	Образец	Предшественник	T_{50}, °C						
			Номер цикла						
			1	2	3	4	5	6	7
1.	Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_3$	156	183	186	216	226	224	224
2.	Pd+Rh/L4 (мех. смесь, ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ $Na_3[Rh(NO_2)_6]$	168	188	191	212	217	216	218
3.	Pd/L4 (монометалл, ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$	158	187	193	221	231	236	237
4.	Rh/L4 (монометалл, ДКС-неорг)	$Na_3[Rh(NO_2)_6]$	-	-	324	344	349	372	376
5.	Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-орг)	$[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$	212	242	242	251	255	261	261
6.	Pd+Rh/L4 (мех. смесь, ДКС-орг)	$K_2[Pd(NO_2)_4]$ $[RhEn_3](NO_3)_3$	227	247	252	271	282	291	277

№	Образец	Предшественник	T_{50}, °C						
			Номер цикла						
			1	2	3	4	5	6	7
7.	Pd/L4 (монометалл, ДКС-орг)	$K_2[Pd(NO_2)_4]$	235	257	260	288	299	291	283
8.	Rh/L4 (монометалл, ДКС-орг)	$[RhEn_3](NO_3)_3$	-	-	354	368	369	381	388
9.	Pd-Rh/L4 (биметалл, нитр)	$Pd(NO_3)_2$ $Rh(NO_3)_3$ Совместная пропитка	152	180	183	204	211	206	206
10.	Pd+Rh/L4 (мех. смесь, нитр)	$Pd(NO_3)_2$ $Rh(NO_3)_3$	157	177	179	187	192	197	200
11.	Pd/L4 (монометалл, нитр)	$Pd(NO_3)_2$	164	197	200	225	231	229	232
12.	Rh/L4 (монометалл, нитр)	$Rh(NO_3)_3$	294	295	294	296	299	313	315

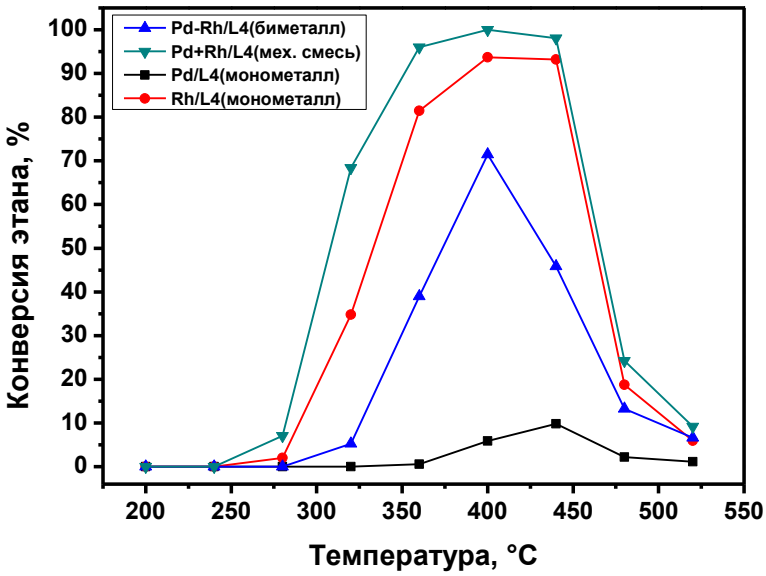


Рисунок 6.3. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из неорганических комплексных солей.

Сходным образом ведут себя образцы, приготовленные из растворов нитратов родия и палладия (таблица 6.2). Образец Pd+Rh/L4 (мех. смесь) проявляет более высокую активность, чем биметаллический Pd-Rh/L4 (биметалл). Различие в значениях T_{50} составляет примерно 4-5 °C. При этом, именно биметаллический образец является более стабильным. Более того, для него наблюдается эффект реактивации в шестом и седьмом каталитических циклах. Данные метода тестовой реакции гидрогенолиза этана подтверждают наличие взаимодействия палладия и родия в биметаллическом образце, однако доля взаимодействующих металлов не так велика (рисунок 6.4). В частности, на рисунке видно, что смещение кривой конверсии этана для образца Pd-Rh/L4 (биметалл) относительно образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь) составляет около 25 °C, тогда как в предыдущем случае (рисунок 6.3), различие в положении кривых превышало 50 °C. Практически полное совпадении кривых для образцов Pd+Rh/L4 (мех. смесь) и Rh/L4 (монометалл) указывает на то, что при использовании нитратов характер взаимодействия родия с носителем мало зависит от локальной концентрации металла.

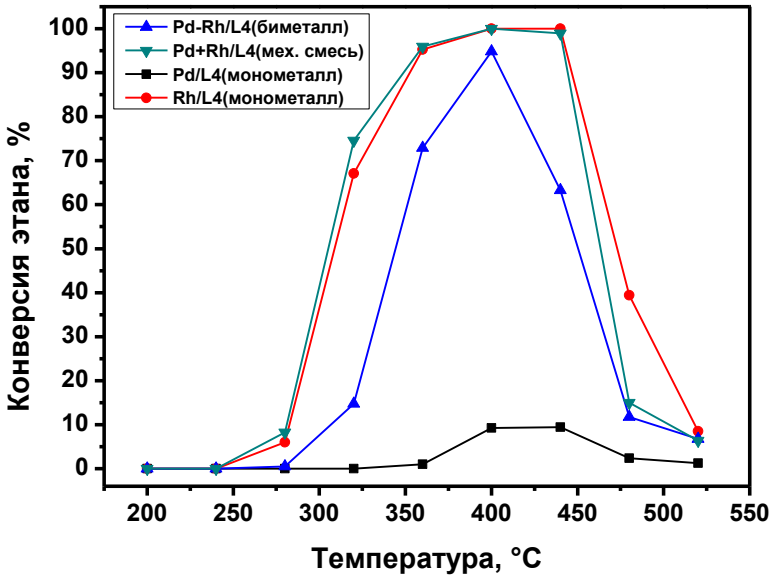


Рисунок 6.4. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из растворов нитратов.

Наиболее необычным является поведение образцов, приготовленных из органических комплексных солей (рисунок 6.5). В соответствии с результатами тестирования в условиях ФТС, образец Pd-Rh/L4 (биметалл) существенно более активен и стабилен, чем образец сравнения Pd+Rh/L4 (мех. смесь). Разница в значениях T_{50} между третьим и седьмым циклами составила 19 и 25 градусов соответственно. При этом, кривые окисления CO для монометаллического образца Pd/L4 (монометалл) практически совпадают с таковыми для механической смеси Pd+Rh/L4 (мех. смесь). По данным метода тестовой реакции гидрогенолиза этана, образец Pd+Rh/L4 (мех. смесь) содержит большее количество металлического родия на поверхности, чем монометаллический образец Rh/L4 (монометалл), что совпадает с аналогичными данными для образцов, приготовленных с использованием неорганических комплексных солей (рисунок 6.3). Сравнивая эти две серии образцов, также можно отметить, что состояние катализаторов (поверхностная концентрация родия, связанного с палладием) в случае биметаллических образцов Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-неорг) и Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-орг) очень близко. Различия наблюдаются для

образцов сравнения Pd+Rh/L4 (мех. смесь) и Rh/L4 (монометалл), которые в случае органического предшественника демонстрируют более интенсивное взаимодействие с носителем.

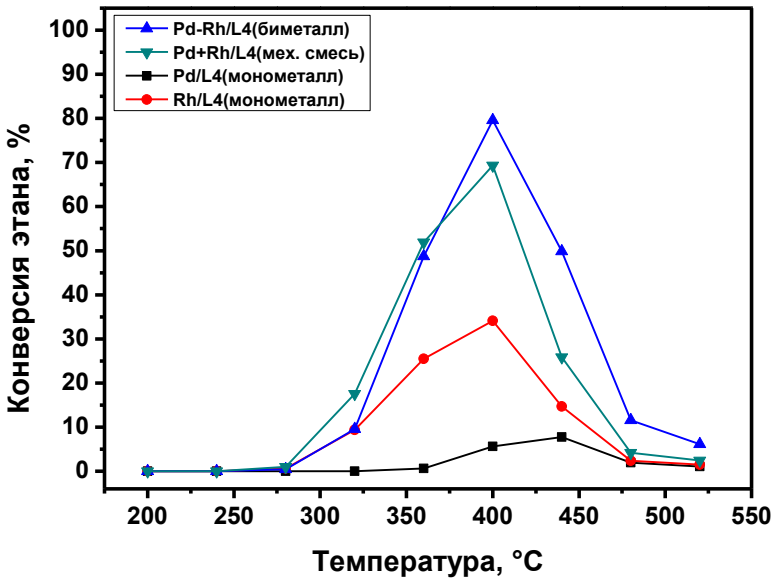


Рисунок 6.5. Температурные зависимости конверсии этана в реакции гидрогенолиза для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из органических комплексных солей.

В целом, при сопоставлении данных для трех серий катализаторов можно заключить следующее. Тестирование биметаллических катализаторов в условиях ФТС показало, что наибольшей активностью и стабильностью в реакции окисления CO обладает образец Pd-Rh/L4 (биметалл, нитр), приготовленный из растворов нитратов, а наименьшей – образец Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-орг), приготовленный из органической ДКС. Причем, различие в значениях T_{50} между соответствующими циклами для этих образцов составила 50-60 °C. Положение кривых окисления CO в первых трёх циклах для образца Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-неорг), приготовленного из неорганической ДКС, практически совпадают с таковыми для образца Pd-Rh/L4 (биметалл, нитр). В то же время, активность образца Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-неорг) в последних циклах несколько хуже (кривые окисления смещены в область более высоких температур на 15-20 °C), при этом стабильность катализаторов в циклах практически одинакова.

6.2.3. Исследование образцов катализаторов на основе L4 оптическими методами

В данном разделе представлены результаты исследования образцов катализаторов методом ЭСДО. С целью изучения эволюции состояния катализаторов, образцы были исследованы в трех точках: в исходном активном состоянии (формирование оксидного кластера); в промежуточном активном состоянии в самом начале процессов спекания и дезактивации при температурах порядка 800 °C; и после прокаливания при 1000 °C. Поскольку для протекания процессов поверхностной миграции и объемной диффузии металлов требуется большее время экспозиции, чем может быть реализовано в условиях ФТС, образцы катализаторов были прокалены на воздухе в муфеле в течение 6 часов.

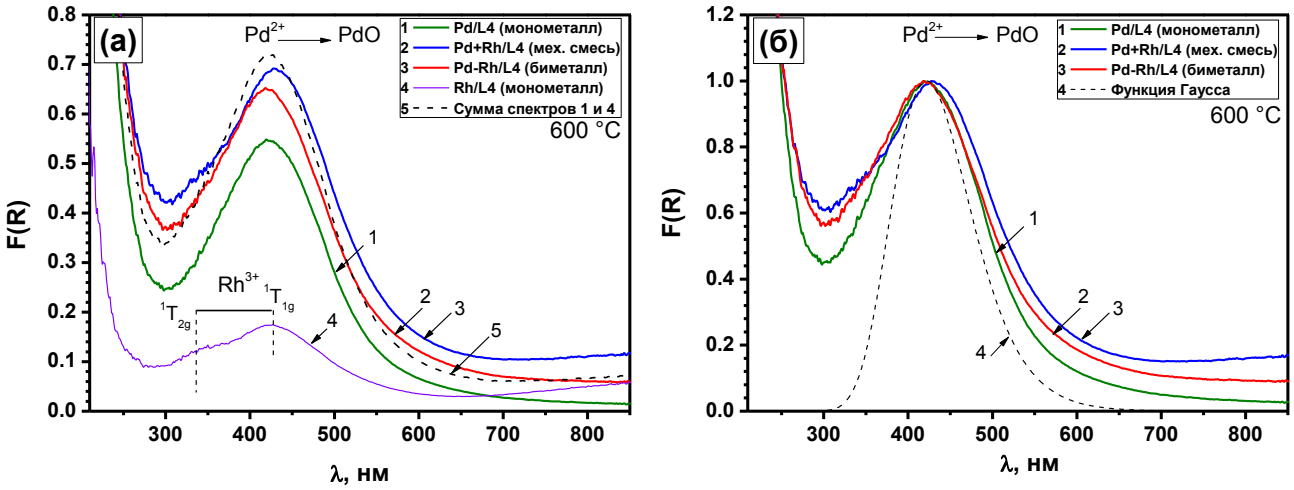


Рисунок 6.6. Исходные (*а*) и нормализованные по амплитуде на 1.0 в области d-d переходов Pd^{2+} (*б*) спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из растворов нитратов и прокаленных при 600 °C.

На рисунке 6.6*а* представлены спектры ЭСДО для образцов катализаторов, приготовленных из растворов нитратов и прокаленных при 600 °C. Как уже упоминалось в предыдущих разделах, спектры образцов Pd/Al_2O_3, снятые в условиях атмосферы, для оксидных кластеров и небольших частиц PdO,

гидроксилированных в стационарных условиях атмосферы, дают завышенные значения ширины запрещенной зоны E_g, определяемые по методике Тауца. По этой причине в данном разделе мы будем качественно анализировать исходное состояние катализаторов путем сравнения формы полосы d-d переходов с нормировочной функцией Гаусса с характерным значением полуширины FWHM = 0.71 эВ, которая описывает форму полосы d-d переходов для изолированных форм Pd^{2+}. Для удобства сравнения спектры были нормализованы по амплитуде на 1.0 в области d-d переходов Pd^{2+}. Как видно из нормализованных спектров, представленных на рисунке 6.6*б*, для всех образцов наблюдается уширение полосы d-d переходов по сравнению с нормировочной функцией Гаусса, что говорит о формировании небольших частиц PdO.

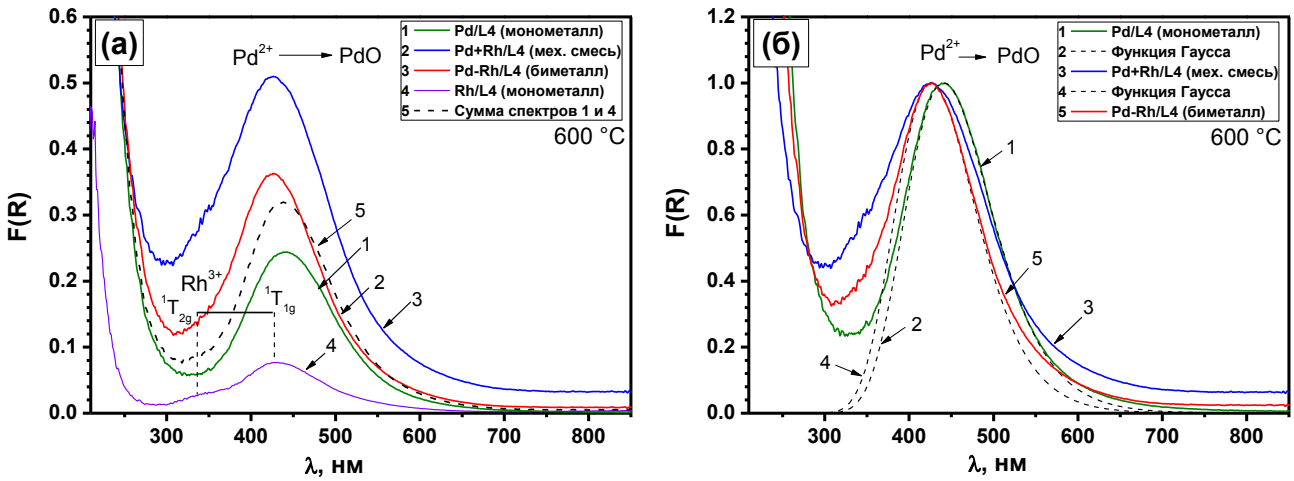


Рисунок 6.7. Исходные (*а*) и нормализованные по амплитуде на 1.0 в области d-d переходов Pd^{2+} (*б*) спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из неорганических комплексных солей и прокаленных при 600 °C.

На рисунке 6.7*а* представлены спектры ЭСДО для образцов катализаторов, приготовленных из неорганических комплексных солей и прокаленных при температуре 600 °C. Следует отметить небольшое смещение положения полосы d-d переходов для монометаллического образца Pd/L4 (рисунок 6.7*б*, спектр 1), что указывает на меньшую степень гидроксилирования по сравнению с другими

образцами. При этом спектры образцов Rh/L4 (монометалл) и Pd-Rh/L4 (биметалл) хорошо описываются аппроксимирующей функцией Гаусса. Заметное уширение полосы d-d переходов, указывающее на формирование небольших частиц PdO, наблюдается только для образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь). Приготовление механической смеси предполагает использование для каждой компоненты удвоенной концентрации Pd и Rh по отношению к биметаллическим образцам. В таком случае возможно превышение локальной концентрации наносимого металла над количеством донорных центров носителя, что приводит к формированию палладия в виде оксидных частиц.

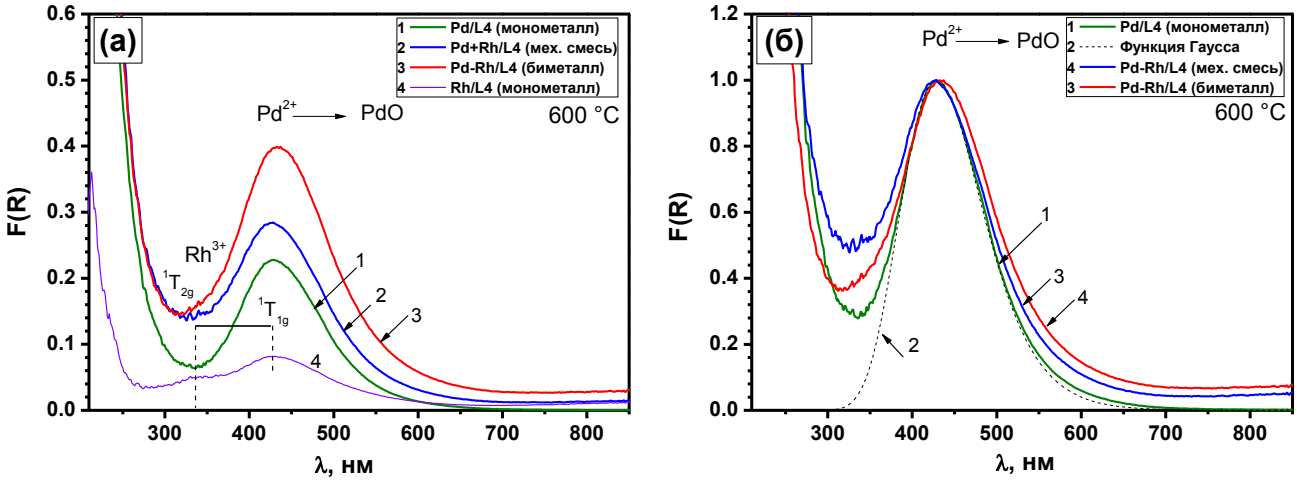


Рисунок 6.8. Исходные (*а*) и нормализованные по амплитуде на 1.0 в области d-d переходов Pd^{2+} (*б*) спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из органических комплексных солей и прокаленных при 600 °C.

Спектры ЭСДО для образцов катализаторов, приготовленных из органических комплексных солей и прокаленных при температуре 600 °C, представлены на рисунке 6.8*а*. Для данной группы образцов спектр образца Pd/L4 (монометалл) хорошо описывается аппроксимирующей функцией Гаусса. Небольшое уширение полосы d-d переходов для биметаллических образцов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь) может указывать как на

формирование небольших частиц PdO, так и на неполное удаление органической комплексной соли.

Прокаливание образцов при температуре 800 °C, как правило, сопровождается поверхностной миграцией и спеканием частиц палладия в случае слабого взаимодействия «металл-носитель», что приводит к образованию частиц PdO и Pd^0. В противном случае, когда данное взаимодействие является сильным, палладий преимущественно находится в виде изолированных форм Pd^{2+}, стабилизированных на донорных центрах носителя. Таким образом, образование частиц оксида палладия или металлического палладия при этих температурах может свидетельствовать о наличии некоторой доли металла, который изначально был локализован вне донорных центров.

На рисунке 6.9 представлены спектры ЭСДО для образцов катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл), Pd+Rh/L4 (мех. смесь), Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из растворов нитратов, после прокаливания при 800 °C. Следует отметить качественное отсутствие различий в спектрах 2 и 3 для биметаллических образцов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь).

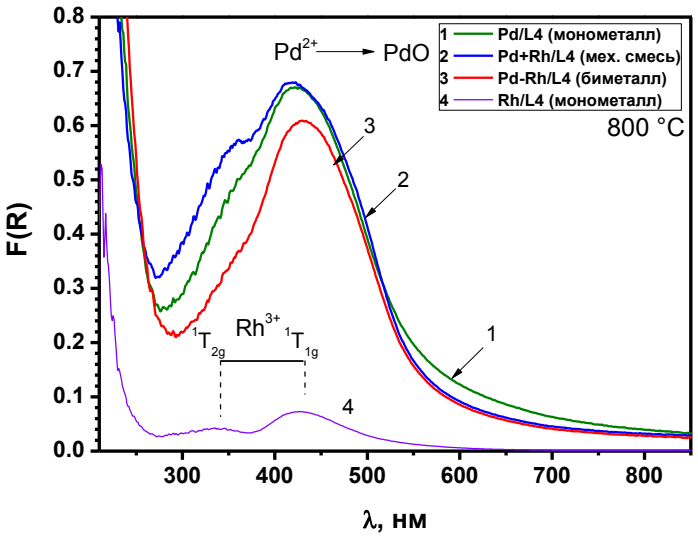


Рисунок 6.9. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из растворов нитратов и прокаленных при 800 °C.

Несмотря на то, что характерные значения F(R) ~ 0.7 в области d-d переходов Pd^{2+} для этой группы образцов (рисунок 6.9) остались такими же, что и после прокаливания при 600 °C (рисунок 6.6), произошла перестройка длинноволнового края полосы поглощения, характерная для частиц PdO. В этом случае средний размер частиц PdO может быть охарактеризован величиной ширины запрещенной зоны E_g, определяемой по методу Тауца из спектральной зависимости F(R). Этот метод сравнения был выборочно применен к образцам, для которых регистрируется образование достаточно крупных частиц PdO, а ошибка определения E_g, вносимая гидроксилированием поверхности, не является существенной.

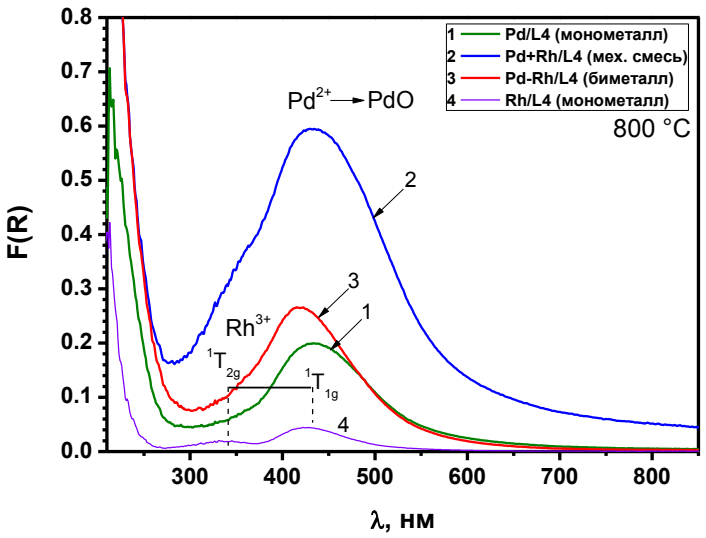


Рисунок 6.10. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из неорганических комплексных солей и прокаленных при 800 °C.

По сравнению с группой образцов, приготовленных из растворов нитратов, образцы, нанесенные из ДКС неорганической природы (рисунок 6.10), демонстрируют качественно различное поведение, зависящее от состава образца. Так, если спектры образцов Pd/L4 (монометалл) и Pd-Rh/L4 (биметалл) качественно не отличаются от аналогичных спектров после прокаливания при 600 °C, то для образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь) существенно возрастает

интенсивность полосы d-d переходов (рисунок 6.10, спектр 2). Одновременно с этим наблюдается перестройка длинноволнового края полосы поглощения, что характерно для частиц PdO со значением E_g = 2.26 эВ (спектр 1, рисунок 6.11*а*). При этом спектр образца Pd-Rh/L4 (биметалл), представленный на рисунке 6.11*б*, показывает хорошее совпадение с аппроксимирующей функцией Гаусса, что соответствует изолированным формам Pd^{2+} или небольшим оксидным кластерам.

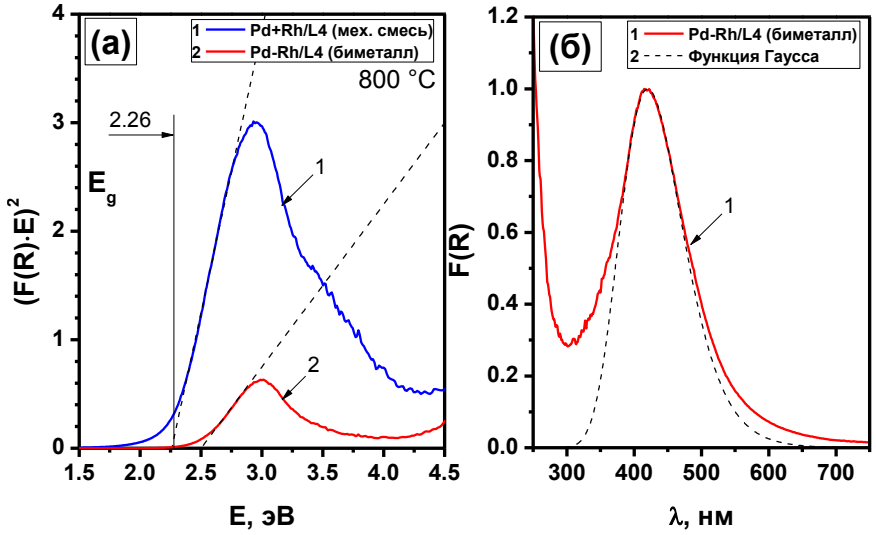


Рисунок 6.11. Спектры ЭСДО для образцов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь) в координатах $(F(R)\cdot E)^2$ и E, эВ (*а*); Спектр ЭСДО, нормализованный в области d-d переходов Pd^{2+}, для образца Pd-Rh/L4 (биметалл) и аппроксимирующая функция Гаусса с FWHM = 0.71 эВ (*б*). Образцы были прокалены при 800 °C.

Аналогичные закономерности наблюдаются в случае образцов, нанесенных из органических комплексных солей (рисунок 6.12). Например, для образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь), спектр 1 на рисунке 6.13*а*, значение E_g составляет 2.15 эВ. При этом спектр 1 на рисунке 6.13*б* для образца Pd-Rh/L4 (биметалл) демонстрирует хорошее совпадение с аппроксимирующей функцией Гаусса, что указывает на присутствие изолированных форм Pd^{2+} или небольших кластеров оксида палладия. В то же время, монометаллический образец Pd/L4 (монометалл), спектр 2 на рисунке 6.13*б*, показывает значительное отклонение от аппроксимирующей функции.

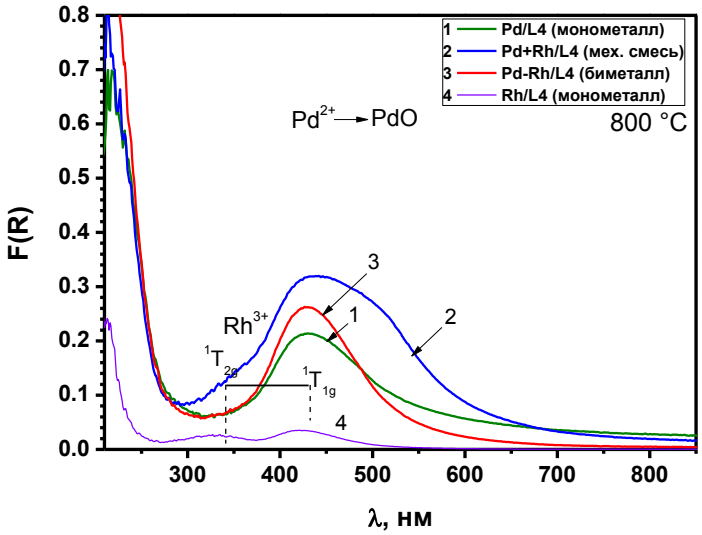


Рисунок 6.12. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из органических комплексных солей и прокаленных при 800 °C.

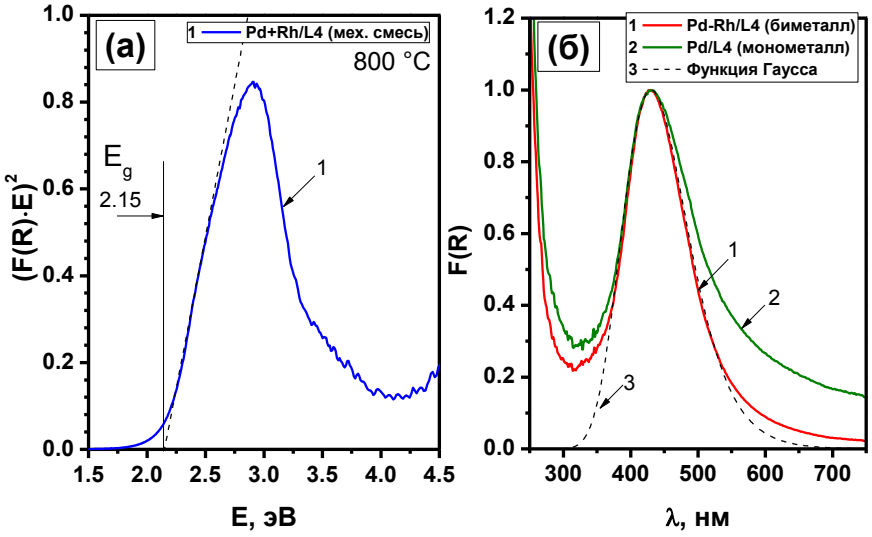


Рисунок 6.13. Спектр ЭСДО для образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь) в координатах $(F(R)\cdot E)^2$ и E, эВ (*а*); Спектры ЭСДО, нормализованные в области d-d переходов Pd^{2+}, для образцов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd/L4 (монометалл), и аппроксимирующая функция Гаусса с FWHM = 0.71 эВ (*б*). Образцы были прокалены при 800 °C.

Далее рассмотрим состояние катализаторов, прошедших термическую обработку при 1000 °С. Спектры ЭСДО для образцов, приготовленных из растворов нитратов, представлены на рисунке 6.14. По сравнению с предыдущим циклом прокаливания при 800 °С, для данной серии образцов наблюдается дальнейшее увеличение размеров частиц с характерными значениями E_g = 2.05-2.13 эВ (рисунок 6.15).

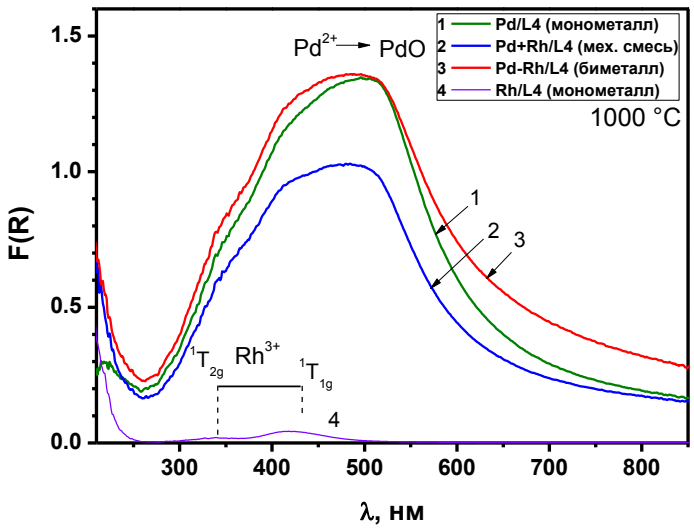


Рисунок 6.14. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из растворов нитратов и прокаленных при 1000 °С.

Для образцов катализаторов, синтезированных путем нанесения неорганических (рисунок 6.16) и органических комплексных солей (рисунок 6.17) на носитель L4, характерно близкое качественное поведение. Во всех спектрах появляется широкая бесструктурная полоса поглощения в области 750-850 нм, характерная для крупных агломерированных частиц Pd^0, образующихся при разложении части оксида палладия при высоких температурах. Для образцов Pd+Rh/L4 (мех. смесь, ДКС-неорг) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь, ДКС-орг), продолжается дальнейшее укрупнение размеров частиц до значений E_g, равных 1.95 и 1.9 эВ соответственно. При этом отметим, что образец Pd+Rh/L4 (мех. смесь, ДКС-орг) был дополнительно прокален на воздухе при температуре 600 °С

для доокисления частиц Pd^0. Соответствующий спектр представлен на рисунке 6.17 (спектр 5).

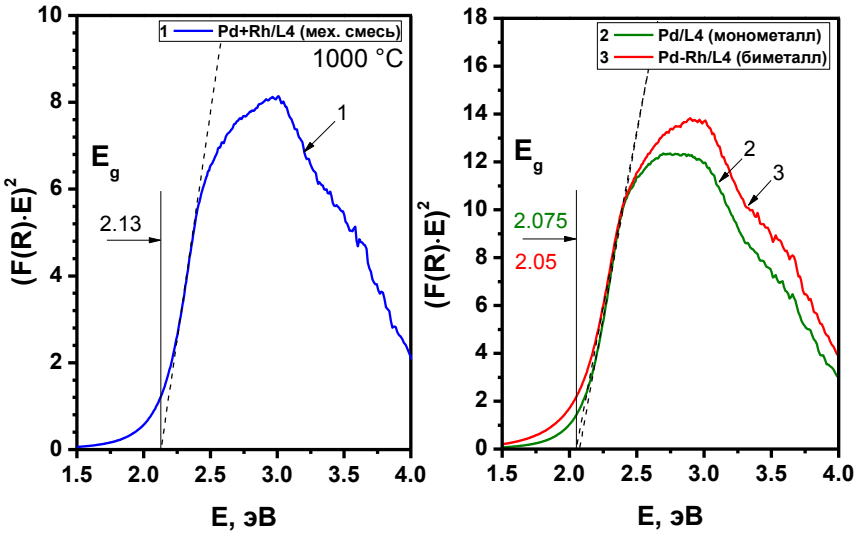


Рисунок 6.15. Спектры ЭСДО для образца Pd+Rh/L4 (мех. смесь), Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd/L4 (монометалл) в координатах $(F(R)\cdot E)^2$ и E, эВ. Образцы были прокалены при 1000 °C.

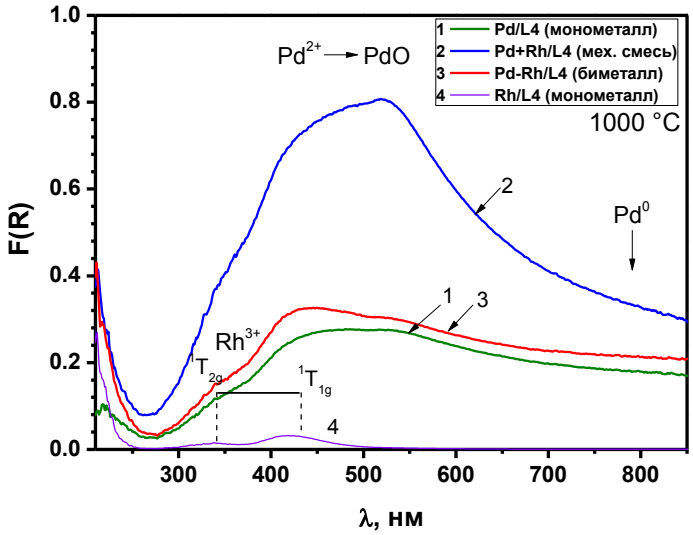


Рисунок 6.16. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из неорганических комплексных солей и прокаленных при 1000 °C.

Биметаллические образцы Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-неорг) и Pd-Rh/L4 (биметалл, ДКС-орг) имеют качественное сходство с монометаллическими палладий-содержащими образцами Pd/L4 (монометалл, ДКС-неорг) и Pd/L4 (монометалл, ДКС-орг), с несколько большей интенсивностью в области d-d переходов, соответствующих изолированным ионам Pd^{2+} или небольшим оксидным кластерам. Для этих образцов невозможно оценить размер частиц PdO вследствие относительно большого вклада полосы, характерной для крупных агломерированных частиц металлического палладия Pd^0.

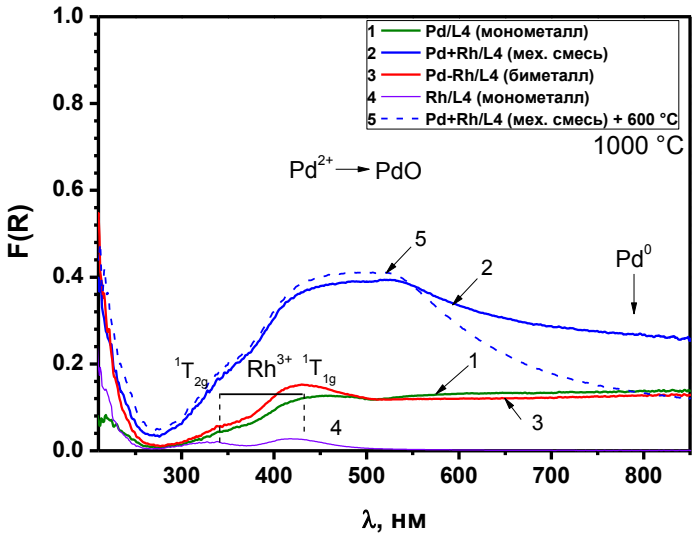


Рисунок 6.17. Спектры ЭСДО для биметаллических катализаторов Pd-Rh/L4 (биметалл) и Pd+Rh/L4 (мех. смесь), а также образцов сравнения Pd/L4 (монометалл) и Rh/L4 (монометалл), приготовленных из органических комплексных солей и прокаленных при 1000 °C.

6.2.4. Заключение

В настоящем разделе представлены результаты исследования серии трехмаршрутных катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного оксидом лантана. 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.

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов катализаторов определяется значением $S_{БЭТ}$ исходного носителя. Было обнаружено незначительное снижение удельной поверхности после нанесения активных компонентов, при этом установлено, что природа используемого предшественника влияет на данный параметр ввиду различия в pH растворов на стадии пропитки носителя.

Каталитическая активность и термическая стабильность синтезированных образцов была исследована в реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения. Дополнительно образцы были протестированы в реакции гидрогенолиза этана, а также исследованы методом электронной спектроскопии диффузного отражения. Установлено, что в случае оксида алюминия, промотированного лантаном, использование комплексных солей любой природы нецелесообразно, поскольку приводит к ухудшению каталитических свойств по отношению к образцам сравнения. Приемлемые значения активности после среднетемпературного (600 °C) и высокотемпературного (800 °C) 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.).

Результаты, представленные в разделе 6.2, опубликованы в совместных статьях [492, 496, 497].

6.3. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе γ-Al_2O_3, допированного оксидом циркония

Оксид циркония обладает уникальными поверхностными свойствами, что делает его весьма привлекательным для использования в качестве модифицирующей добавки других оксидов. Как уже было описано в разделе 3.5, концентрация электрон-донорных центров на его поверхности превышает таковую для оксида алюминия. К настоящему моменту достаточно много работ, опубликованных в литературе, посвящено двухкомпонентным системам на основе оксидов алюминия и циркония [498-503]. Не удивительно, что оксид алюминия, допированный оксидом циркония (SCFa-200Zr3, Sasol, Германия), активно

используется в составе трехмаршрутных катализаторов. В настоящем разделе будут представлены результаты исследования биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе данного носителя, который будет обозначен как Zr3. Удельная поверхность исходного носителя Zr3 составляет 198 $м^2/г$ (таблица 6.3).

6.3.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе Zr3

Дифрактограммы исходного и прокаленного образцов носителя Zr3 представлены на рисунке 6.18. Видно, что они представляют собой суперпозицию рефлексов фаз γ-Al_2O_3 и $Al_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$.

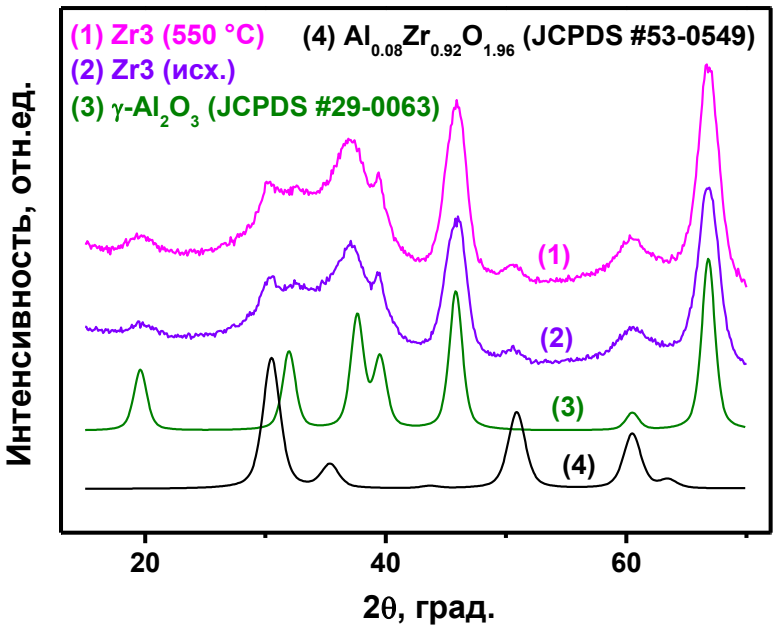


Рисунок 6.18. Дифрактограммы исходного и прокаленного на воздухе при 550 °C в течение 1 ч образцов носителя Zr3. Дифрактограммы гамма оксида алюминия (γ-Al_2O_3) и фазы $Al_{0.08}Zr_{0.92}O_{1.96}$ из картотеки рентгенографических данных JCPDS-ICDD (карточки № 29-0063 и № 53-0549) представлены для сравнения.

Текстурные свойства исходного носителя Zr3 и образцов катализаторов, полученных пропиткой носителя Zr3 растворами предшественников, исследовали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Результаты измерений представлены в таблице 6.3. Общее содержание металлов во всех образцах составляет 0.35 мас.%.

Таблица 6.3. Текстурные характеристики исходного носителя Zr3 и образцов биметаллических катализаторов на его основе, определенные по методу Брунауэра-Эметта-Теллера (БЭТ).

№	Образец	Предшественник	Способ приготовления	Удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), $м^2/г$
1	Zr3	Исходный носитель Zr3 (3 wt% ZrO_2-Al_2O_3)		198
2	Pd-Rh/Zr3 (нитр.)	$Pd(NO_3)_2$ и $Rh(NO_3)_3$	Совместная пропитка	180
3	Pd+Rh/Zr3 (нитр.)	$Pd(NO_3)_2$ и $Rh(NO_3)_3$	Механическая смесь	163
4	Pd-Rh/Zr3 (ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_3$	Пропитка	185
5	Pd+Rh/Zr3 (ДКС-неорг)	$[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$	Механическая смесь	182
6	Pd-Rh/Zr3 (ДКС-орг)	$[RhEn_3]_2[Pd(NO_2)_4]_3$	Пропитка	190
7	Pd+Rh/Zr3 (ДКС-орг)	$K_2[Pd(NO_2)_4]$ и $[RhEn_3](NO_3)_3$	Механическая смесь	167

Как видно из представленных в таблице данных, нанесение активных компонентов на носитель приводит к уменьшению удельной поверхности на 4-18%. Наиболее существенное снижение удельной поверхности наблюдается в случае использования нитратов родия и палладия в качестве солей-предшественников, что можно объяснить повышенной кислотностью исходных растворов нитратов. Пропитка носителя такими растворами приводит к химическому взаимодействию нитрат-ионов с оксидом циркония, в результате чего образуются промежуточные поверхностные формы, имеющие тенденцию к формированию более грубых оксидных частиц на последующих стадиях сушки и прокалки. Схожие процессы имеют место при использовании двойных

комплексных солей (органической и неорганической), но в значительно меньшей степени. Другим важным фактором, влияющим на текстуру катализатора, является стадия механического смешивания монометаллических образцов путем их перетирания в агатовой ступке. Физическое воздействие на образцы также приводит к снижению удельной поверхности вне зависимости от использованных предшественников.

Вторичная структура и морфология образцов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунках 6.19 и 6.20, в качестве примера, представлены микроснимки монометаллического образца Pd/Zr3 и биметаллического образца Pd+Rh/Zr3, полученного механическим смешением. Видно, что образец Pd/Zr3 представляет собой плотную матрицу, состоящую из глобулярных агломератов размером 1-50 мкм, составленных из наночастиц размером 20 нм (рисунок 6.19). Аналогичная вторичная структура наблюдается и в случае биметаллического образца Pd+Rh/Zr3 (рисунок 6.20). В общем, можно заключить, что для всей серии образцов их вторичная структура определяется топологией частиц исходного носителя.

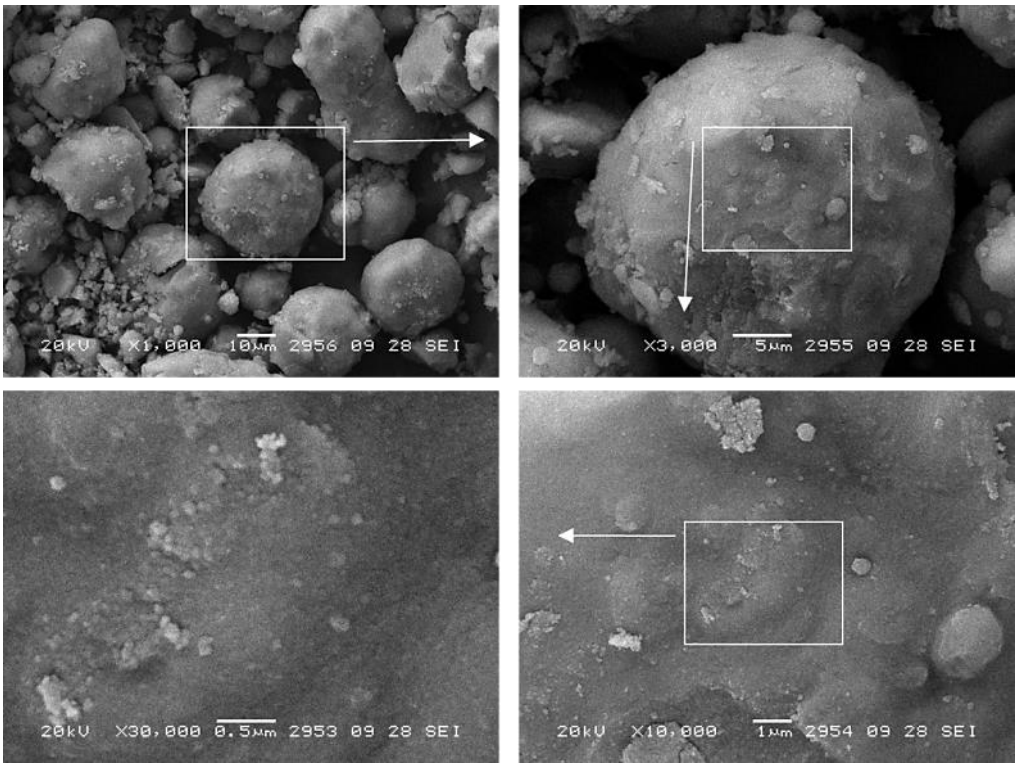


Рисунок 6.19. Микрофотографии СЭМ для образца Pd/Zr3 (нитр).

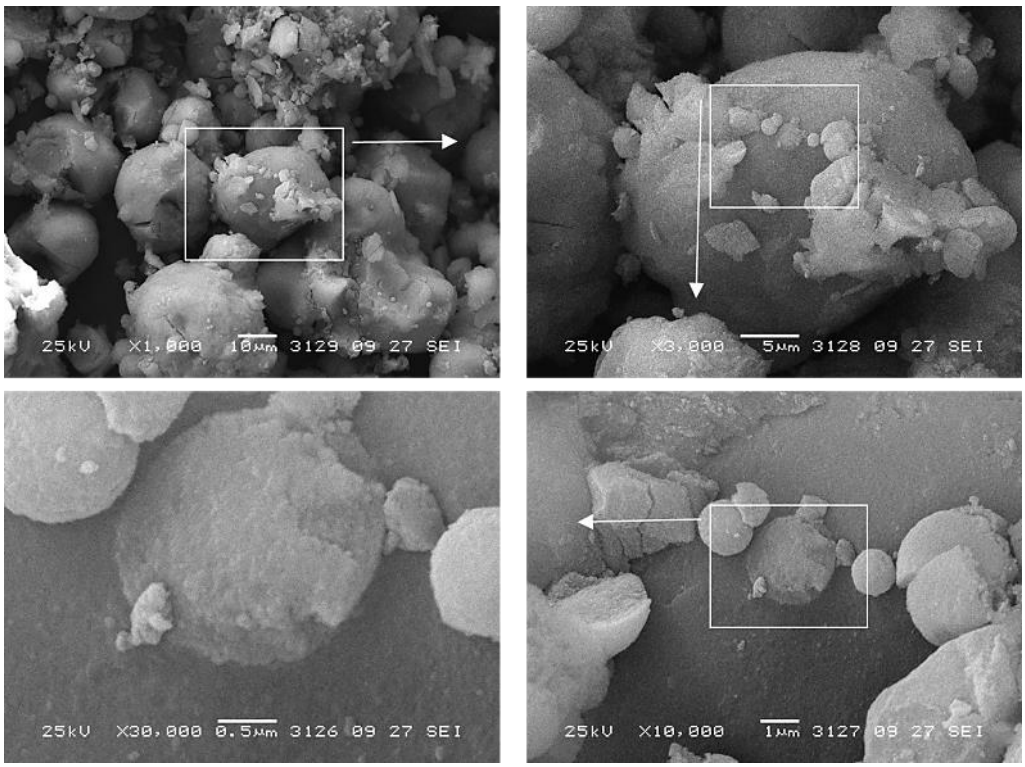


Рисунок 6.20. Микрофотографии СЭМ для образца Pd+Rh/Zr3 (нитр).

6.3.2. Активность и термическая стабильность катализаторов на основе Z3

Каталитические свойства и термическая стабильность приготовленных образцов были исследованы в условиях форсированного термического старения. Типичные температурные зависимости конверсии CO для образца Pd-Rh/Zr3 (нитр.), взятого в качестве примера, представлены на рисунке 6.21*а*. Активность в первом цикле соответствует исходному состоянию катализатора. Второй и третий цикл отражают активность катализатора после его взаимодействия с реакционной средой при 320 °C, а четвертый-пятый и шестой-седьмой циклы показывают состояние катализатора после 600 и 800 °C соответственно. Значения температуры 50% конверсии CO (T_{50}) в зависимости от номера цикла приведены на рисунках 6.21*б-г* для серий катализаторов, приготовленных с использованием органических комплексных солей, неорганических комплексных солей и нитратов соответственно. В случае серии катализаторов ДКС-орг (рисунок 6.21*б*), биметаллический образец Pd-Rh/Zr3 показывает лучшую активность и стабильность по сравнению с двумя другими палладий-содержащими образцами Pd+Rh/Zr3 и Pd/Zr3. Монометаллический Rh/Zr3 образец продемонстрировал

худшую активность, что было вполне ожидаемо. Следует отметить, что значения конверсии CO в первом и втором циклах для данного образца не достигают 50%. Также видно, что для всех палладий-содержащих образцов наблюдается реактивация при нагревании до 800 °C. Значения T_{50} для биметаллического образца Pd-Rh/Zr3 и монометаллического образца Pd/Zr3 совпадают в седьмом цикле, что свидетельствует о довольно близком состоянии палладия. Наблюдаемое явление предположительно вызвано редиспергированием металлических частиц на более мелкие частицы [234-236, 241, 249, 254].

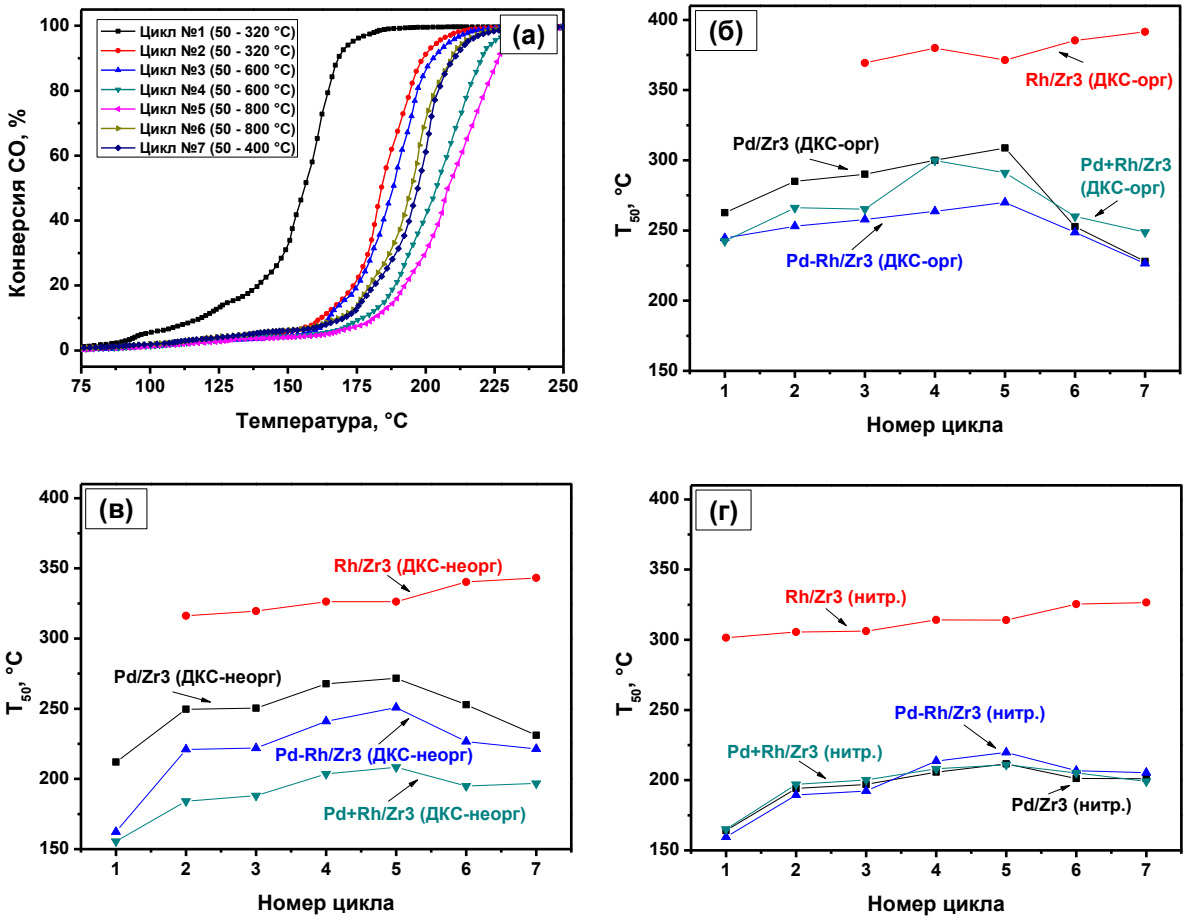


Рисунок 6.21. Температурные зависимости конверсии CO для образца Pd-Rh/Zr3 (нитр) (*а*) и значения T_{50} в зависимости от номера каталитического цикла для серий образцов, полученных с использованием ДКС-орг (*б*), ДКС-неорг (*в*) и нитратов (*г*).

Катализаторы, приготовленные из неорганических комплексных солей (серия ДКС-неорг, рисунок 6.21*в*), более активны в сравнении с образцами серии

ДКС-орг: значения T_{50} для них ниже на 50–100 °C. В то же время, образец Pd+Rh/Zr3, полученный механическим смешением, является наиболее активным в серии ДКС-неорг. Небольшая реактивация после нагрева при 800 °C также характерна для палладий-содержащих образцов этой серии, в то время как для монометаллического Rh/Zr3 образца наблюдается монотонная дезактивация.

Третья серия катализаторов, синтезированная с использованием нитратов родия и палладия (рисунок 6.21*г*), в целом демонстрирует лучшие каталитические характеристики. Значения T_{50} практически совпадают для трех образцов, содержащих палладий, во всех каталитических циклах. Следует отметить, что эти значения очень близки к значению T_{50} для образца Pd+Rh/Zr3, который был наиболее активным в серии ДКС-неорг. Для палладий-содержащих образцов нитратной серии также наблюдается высокотемпературная реактивация. Совпадение значений T_{50} для образцов Pd-Rh/Zr3, Pd+Rh/Zr3 и Pd/Zr3 указывает на то, что существенное взаимодействие типа «металл-металл» не проявляется даже в случае биметаллического образца Pd-Rh/Zr3, и активность в основном определяется палладием. На основании полученных результатов можно предположить, что в случае катализаторов, полученных пропиткой носителя Zr3 нитратами родия и палладия, взаимодействия типа «металл-металл» и «металл-носитель» отсутствуют, либо слабо выражены. При использовании комплексных солей, органических или неорганических, данные типы взаимодействия проявляются более существенно.

6.3.3. Исследование образцов катализаторов на основе Zr3 физико-химическими методами

Известно, что в случае биметаллических Pd-Rh катализаторов, палладий играет доминирующую роль в окислении CO, в то время как в тестовой реакции гидрогенолиза этана родий проявляет значительно более высокую активность [323, 419]. Ранее было показано, что эта реакция, предложенная в работах Sinfelt [222-225], успешно применяется для определения концентрации (дисперсности) металла на поверхности различных носителей в качестве альтернативы методике

хемосорбции CO. В случае биметаллических систем методика, основанная на тестовой реакции гидрогенолиза этана, позволяет избирательно измерять количество поверхностных атомов одного активного металла в присутствии другого. Следует также отметить, что если существует сильное взаимодействие типа «металл-металл» (как в случае Pd-Rh сплава), то температурная зависимость конверсии этана будет смещена в сторону более высоких температур, где находится область активности палладия [473, 490].

Как следует из рисунка 6.22, на котором представлены температурные зависимости конверсии этана, состояние родия в трех исследованных сериях весьма различно. В случае серии ДКС-орг (рисунок 6.22*а*), сильное взаимодействие «металл-носитель» наблюдается для всех Rh-содержащих образцов, на что указывает следующие два фактора. Конверсия этана не достигает 100%, и начинает уменьшаться при 400 °C. Наблюдаемое уменьшение поверхностной концентрации родия позволяет говорить об его миграции в приповерхностный слой или в объем носителя. Для образца Pd+Rh/Zr3 наблюдается самая высокая степень миграции родия.

Для катализаторов серии ДКС-неорг, приготовленных с использованием неорганических комплексных солей, кривые конверсии этана имеют более типичную форму (рисунок 6.22*б*). В случае монометаллического образца Rh/Zr3 взаимодействие «металл-носитель» не проявляется вплоть до 450 °C. Весь родий изначально расположен на поверхности носителя в хорошо диспергированной форме. Биметаллический образец Pd+Rh/Zr3, полученный методом механического смешения, демонстрирует сходное по отношению к образцу Rh/Zr3 поведение с практически полным совпадением экспериментальных точек. Подобное совпадение свидетельствует о том, что в случае образца Pd+Rh/Zr3 взаимодействие «металл-металл» отсутствует, а состояние родия практически одинаково. В случае биметаллического образца Pd-Rh/Zr3 сплавного типа кривая конверсии этана смещена примерно на 50 °C в сторону более высоких температур, что подтверждает наличие сильного взаимодействия «металл-

металл». Снижение конверсии этана, наблюдаемое при 400 °С, указывает на усиление взаимодействия биметаллических частиц с носителем.

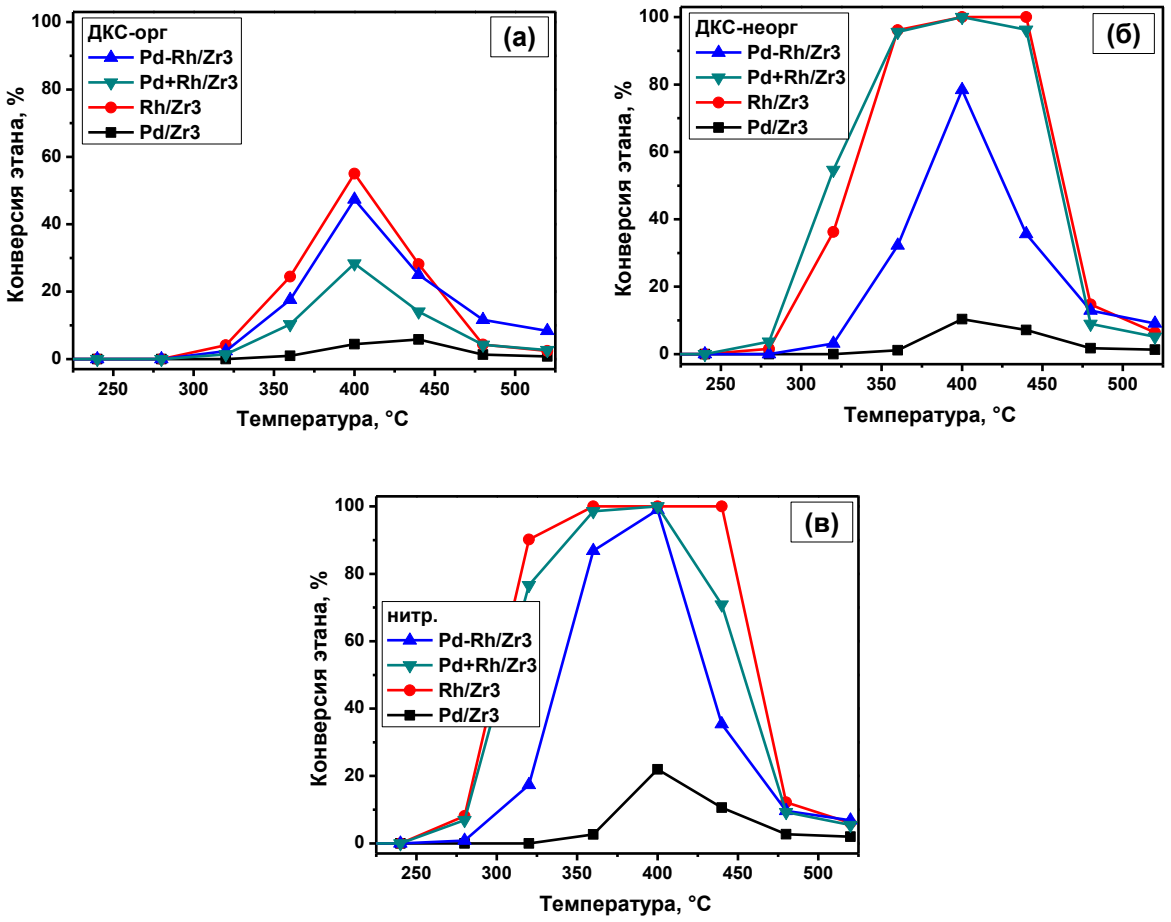


Рисунок 6.22. Температурные зависимости конверсии этана для образцов, приготовленных с использованием органических комплексных солей (*а*), неорганических комплексных солей (*б*) и нитратов (*в*).

Для серии образцов, полученных из нитратов (рисунок 6.22*в*), наблюдается аналогичная картина. Согласно представленным данным, родий не взаимодействует с палладием в случае образца Pd+Rh/Zr3. Для биметаллического образца Pd-Rh/Zr3 взаимодействие типа «металл-металл» проявляется слабее, чем в случае аналогичного образца из серии ДКС-неорг. Таким образом, можно заключить, что результаты исследования образцов в тестовой реакции гидрогенолиза этана хорошо согласуются с данными каталитических экспериментов, проведенных в режиме ФТС. Образцы, приготовленные из разных предшественников, заметно различаются по состоянию палладия и родия.

Использование нитратов металлов в качестве предшественников приводит к минимальному взаимодействию металлов между собой и с носителем, в то время как применение органических и неорганических комплексных солей существенно увеличивает взаимодействия «металл-носитель» и «металл-металл» соответственно.

Как уже было продемонстрировано ранее, методы оптической спектроскопии являются информативными для исследования термической стабильности монометаллических и биметаллических катализаторов [323, 419, 492]. Чтобы проследить эволюцию состояния активного компонента, все исследуемые образцы были прокалены на воздухе в течение 6 часов при температурах 600, 800 и 1000 °С, после чего были исследованы методом ЭСДО. Первая температура (600 °С) соответствует исходному состоянию катализаторов, когда активные компоненты должны существовать в виде кластеров. Старение при 800 °С моделирует промежуточное состояние, когда могут происходить процессы дезактивации и возможной реактивации катализатора. И, наконец, обработка при 1000 °С обеспечивает необходимые условия для более интенсивной миграции металлов и процессов их диффузии в приповерхностные слои и объем носителя. Подобные термические обработки довольно часто используются на практике разработчиками и производителями катализаторов [136, 143, 145, 235, 346, 465].

В случае образцов серии ДКС-неорг, спектры ЭСДО хорошо коррелируют с аппроксимирующей функцией Гаусса (рисунок 6.23). Данная форма спектра в области d-d перехода указывает на то, что палладий в основном представлен изолированными ионами Pd^{2+} или небольшими кластерами PdO. Прокаливание образцов данной серии при 800 и 1000 °С существенно не меняет ситуацию, и форма спектров остается прежней. При этом, хорошо видно уменьшение интенсивности спектров, что соответствует более низкой поверхностной концентрации палладия с сопоставимым уровнем дисперсности. Таким образом, органические предшественники позволяют стабилизировать активные металлы в хорошо диспергированном состоянии благодаря сильному взаимодействию

«металл-носитель». Углерод, остающийся в катализаторе после разложения предшественника, может играть роль дополнительного текстурного промотора, предотвращающего поверхностную миграцию частиц металла.

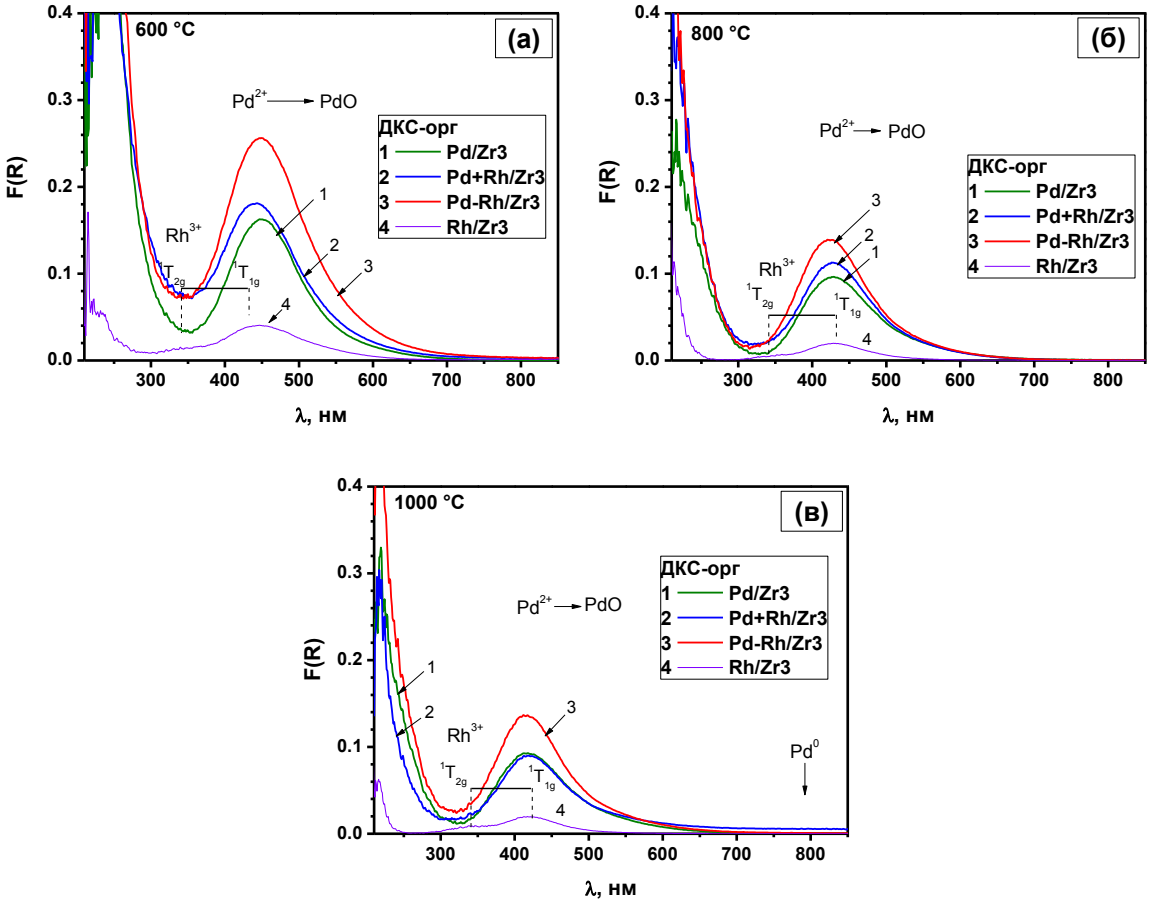


Рисунок 6.23. ЭСДО спектры для серии образцов, приготовленных из органической ДКС и прокаленных при 600 °C (*а*), 800 °C (*б*) и 1000 °C (*в*). Стрелками показаны линии, соответствующие d-d переходам Pd_s^{2+}, и спектральный регион, характеризующий появление металлического палладия Pd^0.

На рисунке 6.24 приведены ЭСДО спектры для образцов, приготовленных из неорганических комплексных солей. Следует отметить, что полученные спектры дают наилучшее совпадение с аппроксимирующей функцией Гаусса среди всех исследованных катализаторов (рисунок 6.24*а*). Таким образом, в исходном состоянии изолированные ионы Pd^{2+} и небольшие кластеры PdO являются доминирующими формами палладия. Для образцов, состаренных при 800 °C, наблюдаются очень схожие спектры (рисунок 6.24*б*). Небольшое снижение интенсивности d-d перехода свидетельствует об усилении

взаимодействия «металл-носитель». Термическая обработка образцов при 1000 °C приводит к заметным изменениям в соответствующих спектрах (рисунок 6.24*в*). В то время как биметаллический Pd-Rh/Zr3 и монометаллический Pd/Zr3 образцы сохраняли свою дисперсность и относительно сильное взаимодействие «металл-носитель», для биметаллического образца Pd+Rh/Zr3, полученного механическим смешиванием, наблюдается появление полосы в спектре, соответствующей образованию агломерированных частиц Pd^0. Сравнивая эти данные с результатами испытаний в режиме ФТС, можно обнаружить, что данный образец показал лучшую каталитическую активность (рисунок 6.21*в*).

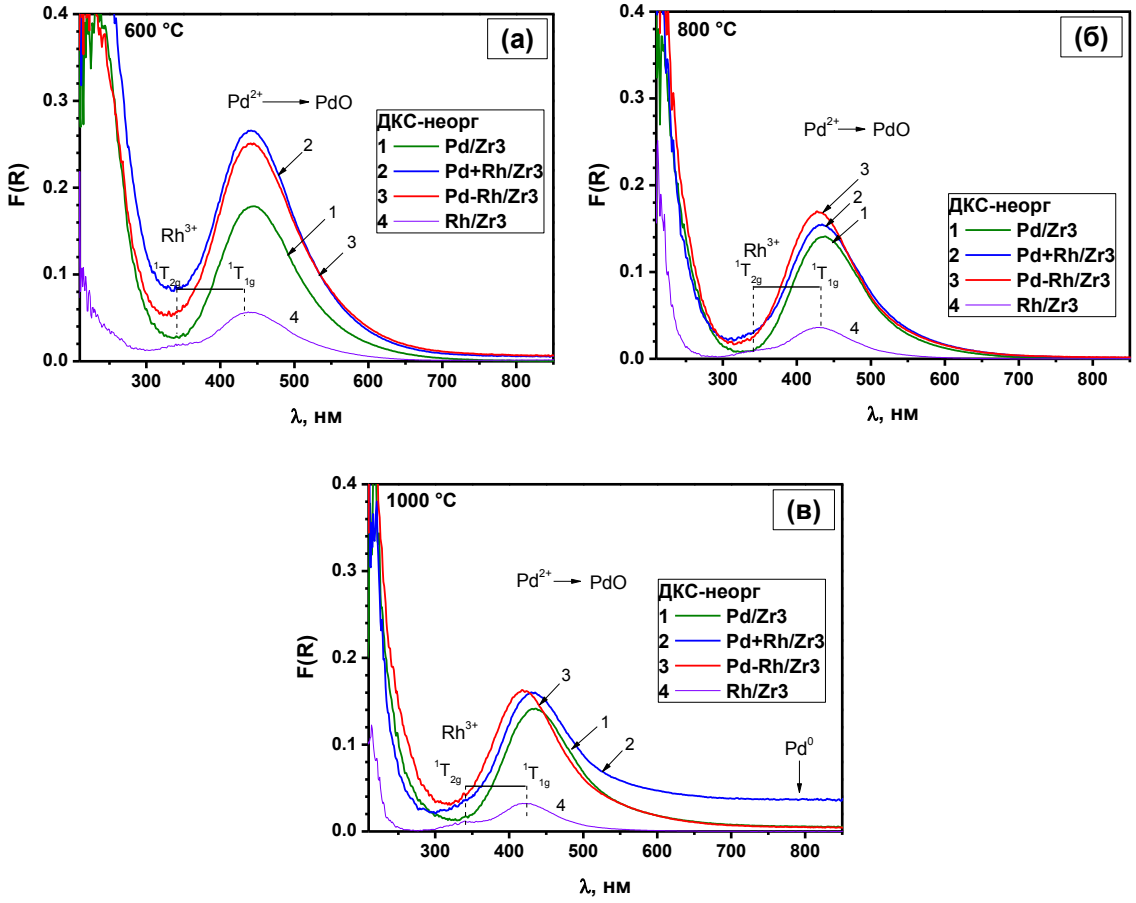


Рисунок 6.24. ЭСДО спектры для серии образцов, приготовленных из неорганической ДКС и прокаленных при 600 °C (*а*), 800 °C (*б*) и 1000 °C (*в*). Стрелками показаны линии, соответствующие d-d переходам Pd_s^{2+}, и спектральный регион, характеризующий появление металлического палладия Pd^0.

Ситуация является более сложной в случае серии катализаторов, приготовленных из нитратов металлов (рисунок 6.25). Как видно из ЭСДО

спектров, для образцов в исходном состоянии полосы d−d перехода уширены относительно аппроксимирующей функции Гаусса, что указывает на присутствие относительно крупных частиц PdO (рисунок 6.25*а*). Наиболее очевидно это уширение можно наблюдать для биметаллического образца Pd+Rh/Zr3, полученного механическим смешением. Термическое старение образцов при 800 °C, в отличие от образцов ранее рассмотренных серий, приводит к наиболее существенным изменениям (рисунок 6.25*б*). Спектры для всех палладий-содержащих образцов стали узкими и показали хорошее совпадение с аппроксимирующей функцией Гаусса. Таким образом, можно заключить, что палладий в катализаторах нитратной серии изначально находится в грубодисперсном состоянии, а затем редиспергируется в ходе высокотемпературной обработки при 800 °C, что способствует увеличению его каталитической активности. Прокаливание образцов при максимальной температуре (1000 °C) приводит к новым изменениям. Как следует из рисунка 6.25*в*, размер частиц PdO значительно увеличивается до значений, соответствующих ширине запрещенной зоны E_g = 1.95–2.05 эВ. Для всех образцов, содержащих палладий, вклад агломерированных форм Pd^0 увеличился и стал доминирующим.

В заключение следует отметить, что по результатам метода ЭСДО катализаторы, приготовленные из нитратов металлов, характеризуются достаточно низким или абсолютно отсутствующим взаимодействием «металл-металл» и «металл-носитель». Изначально палладий представлен крупными частицами оксида PdO, которые подвергаются редиспергированию в ходе прокаливания при 800 °C с образованием небольших кластеров PdO и даже изолированных ионов Pd^{2+}. Последующая термическая обработка при 1000 °C приводит к быстрой агломерации частиц палладия и образованию крупных агломератов PdO и Pd^0. Использование органических и неорганических комплексных солей в качестве предшественников способствует образованию достаточно стабильных систем с хорошо диспергированными активными компонентами. Высокотемпературная стабильность этих катализаторов

обусловлена сильным взаимодействием типа «металл-металл» и «металл-носитель».

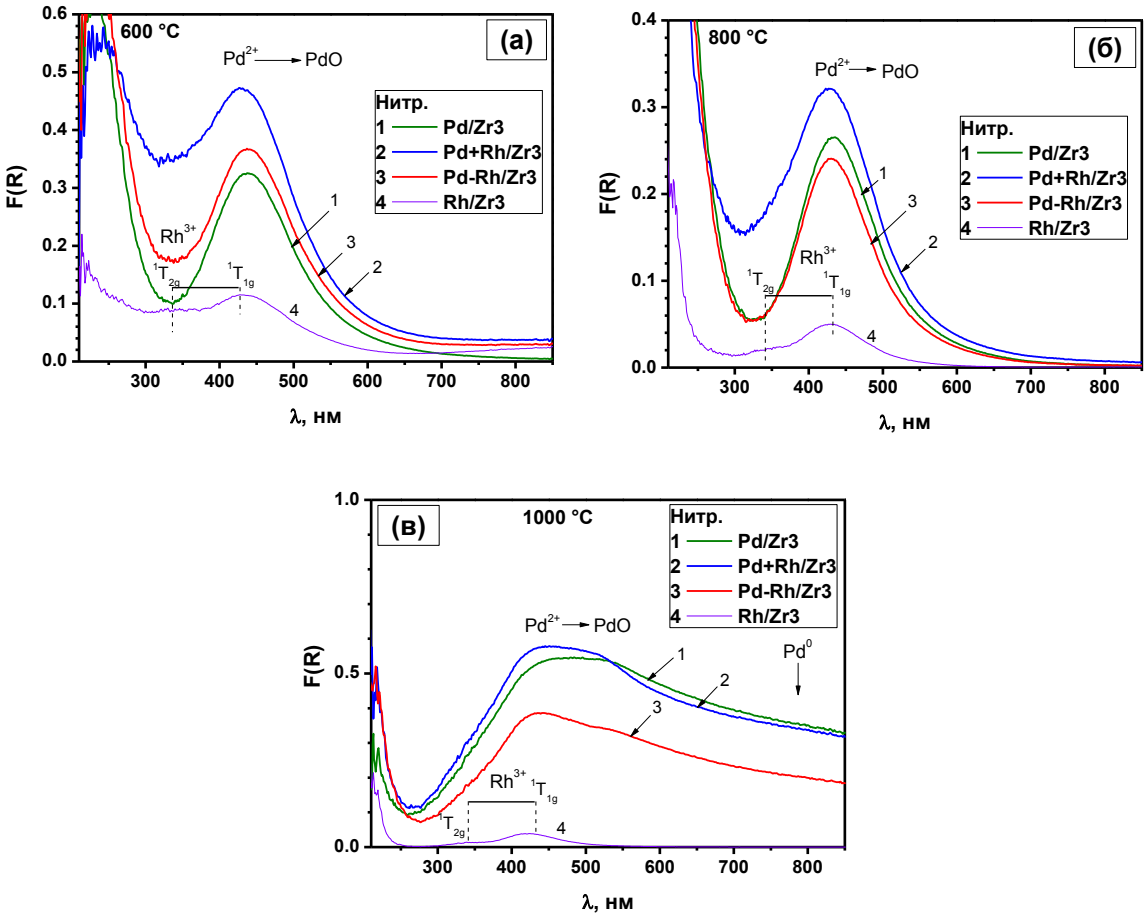


Рисунок 6.25. ЭСДО спектры для серии образцов, приготовленных из нитратов и прокаленных при 600 °C (*а*), 800 °C (*б*) и 1000 °C (*в*). Стрелками показаны линии, соответствующие d-d переходам Pd_s^{2+}, и спектральный регион, характеризующий появление металлического палладия Pd^0.

Образцы, синтезированные из неорганической ДКС и нитратов металлов, были дополнительно исследованы с помощью метода РФЭС. Значения энергии связи и количественные параметры химического состава поверхности образцов (атомные отношения) приведены в таблицах 6.4 и 6.5. На рисунках 6.26 и 6.27 показаны спектры для областей Zr3p, Pd3d и Rh3d вместе с их разложением на компоненты. Все спектры были нормированы относительно интегральной интенсивности соответствующих полос Al2p. Рентгеновские полосы-сателлиты были вычтены из основных полос там, где это было необходимо [218].

Таблица 6.4. Энергии связи фотоэмиссионных линий (эВ).

Образец	$Pd3d_{5/2}$	$Rh3d_{5/2}$	$Zr3d_{5/2}$	O1s
Pd-Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	335.8	307.0 309.5	182.4	531.6 533.8
Pd+Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	336.2	- 310.0	182.5	531.6 533.7
Pd/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	336.0	-	182.3	531.6 533.7
Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	-	308.2 310.1	182.5	531.6 533.8
Pd/Zr3–1000°C (нитр.)	336.4	-	182.6	531.6 534.0
Rh(i3)-1000°C (нитр.)	-	307.4 309.7	182.4	531.6 533.8
Pd-Rh/Zr3-550°C (нитр.)	336.1	308.1 310.0	182.3	531.6 534.1
Pd-Rh/Zr3-1000°C (нитр.)	336.0	307.7 309.9	182.5	531.6 533.8
Pd+Rh/Zr3-1000°C (нитр.)	336.3	308.0 310.0	182.5	531.6 533.7

Все спектры, зарегистрированные для области Al2p, содержат одну симметричную линию, энергия связи которой была приравнена к 74.5 эВ в соответствии с литературными данными для оксида алюминия [217, 218]. Поскольку оксид алюминия является основным компонентом в составе всех исследуемых образцов, линия Al2p использовалась в качестве эталонной для определения энергий связи других линий, а также для нормализации спектров. Таким образом, атомные соотношения элементов представлены в таблице 6.5 относительно концентрации алюминия.

Таблица 6.5. Количественный состав поверхности исследуемых образцов.

Образец	[Pd]/[Al]	[Rh]/[Al]	%RhO_x	[Zr]/[Al]	[O]/[Al]
Pd-Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	0.00076	0.00119	68.2	0.0123	2.02
Pd+Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	0.00062	0.00064	100.0	0.0127	2.17
Pd/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	0.00065	-	-	0.0127	2.13
Rh/Zr3-1000°C (ДКС-неорг)	-	0.00069	66.4	0.0132	2.16
Pd/Zr3–1000°C (нитр.)	0.00290	-	-	0.0138	2.22
Rh(i3)-1000°C (нитр.)	-	0.00147	73.9	0.0129	2.19
Pd-Rh/Zr3-550°C (нитр.)	0.00332	0.00670	56.3	0.0139	2.31
Pd-Rh/Zr3-1000°C (нитр.)	0.00215	0.00143	79.0	0.0134	2.19
Pd+Rh/Zr3-1000°C (нитр.)	0.00044	0.00112	69.1	0.0136	2.20

На рисунке 6.26 приведены спектры образцов, зарегистрированные в регионе Pd3d и Zr3p. Видно, что наряду с дублетной полосой $Pd3d_{5/2}$-$Pd3d_{3/2}$, которая традиционно используется для анализа состояния палладия, в спектре присутствует полоса $Zr3p_{3/2}$–$Zr3p_{1/2}$. Несмотря на относительно небольшое содержание палладия в исследуемых образцах, параметры полосы Pd3d были определены с хорошей степенью достоверности. Установлено, что значения энергии связи для линии $Pd3d_{5/2}$ находятся в интервале от 335.8 до 336.4 эВ (таблица 6.4), что соответствует промежуточным значениям между состояниями

металлического палладия (335.1–335.3 эВ [217]) и оксида палладия PdO (336.8-337.0 эВ [504-508]). Полосу с наблюдаемым значением энергии связи можно отнести к металлическим частицам палладия небольшого размера. Хорошо известно, что наноразмерные металлические частицы могут характеризоваться более высокими значениями энергии связи фотоэмиссионных полос по сравнению с объемными металлами. Это объясняется более медленной релаксацией состояния положительно заряженного иона, имеющей место в случае малых частиц [509]. Несмотря на одинаковое содержание палладия (0.21 мас.%) в образцах рассматриваемых серий, атомные отношения [Pd]/[Al] оказались весьма различными (таблица 6.5). Наиболее значительное различие в соотношении [Pd]/[Al] можно наблюдать для двух пар образцов, приготовленных из неорганических комплексных солей и нитратов и прокаленных при 1000 °C: Pd-Rh/Zr3 и Pd/Zr3. В случае как монометаллических, так и биметаллических образцов соотношение [Pd]/[Al] оказалось в 3–5 раз выше при использовании нитрата палладия в качестве предшественника. Это подтверждает сделанное выше предположение о наиболее слабом взаимодействии «металл-носитель» для этих катализаторов. В случае биметаллических Pd+Rh/Zr3 образцов, приготовленных механическим смешением, атомное соотношение [Pd]/[Al] было низким вне зависимости от используемого предшественника. Спектры для исходного и прокаленного при 1000 °C образцов катализатора Pd-Rh/Zr3 (нитр.) сопоставлены на рисунке 6.26*б*. Видно, что термическая обработка приводит к уменьшению соотношения [Pd]/[Al] в ~ 1.5 раза.

На рисунке 6.27 показаны РФЭ-спектры для региона Rh3d. Для всех образцов, кроме Pd+Rh/Zr3 (ДКС-неорг), спектры представлены двумя дублетными полосами с энергией связи ~307.5 и ~309.5–310.0 эВ (таблица 6.4). Спектр образца Pd+Rh/Zr3 (ДКС-неорг), прокаленного при 1000 °C, имеет только одну дублетную полосу с более высоким значением энергии. Первую полосу можно отнести к наноразмерным частицам родия в металлическом состоянии, несмотря на то, что полученное значение энергии превышает известное значение для объемного металлического родия (307.2 эВ [217, 218]). Энергия связи,

соответствующая второй полосе, находится в интервале 309.3–310.1 эВ, что характерно для оксида родия RhO_2 [418, 510]. Также известно, что полоса $Rh3d_{5/2}$ для оксида Rh_2O_3 регистрируется в интервале 307.9–308.6 эВ [418, 510-514].

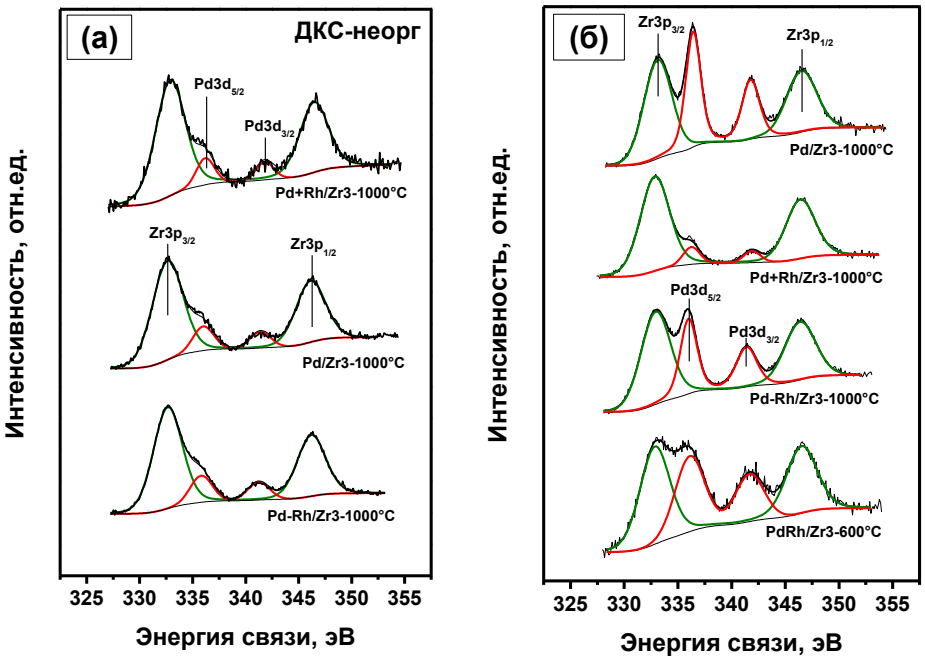


Рисунок 6.26. РФЭС спектры (регион Pd3d, Zr3p) для серий образцов, приготовленных из неорганической ДКС (*а*) и нитратов металлов (*б*).

В таблице 6.5 также приведены атомные отношения [Rh]/[Al], рассчитанные для общего количества родия, включая металлическое и окисленное состояния. Доля окисленного родия показана отдельно. Как видно, в большинстве случаев родий преимущественно представлен оксидом. Как и в случае с палладием, атомные соотношения [Rh]/[Al] значительно различаются для образцов, приготовленных из различных предшественников. Таким образом, если сравнивать монометаллические образцы Rh/Zr3 из неорганических комплексных солей и нитратов, то данное соотношение в 2 раза выше для нитратного образца. Для биметаллических образцов Pd-Rh/Zr3 различие также в пользу образцов, полученных из нитратов, но количественно оно не такое высокое (всего 20%). Для образцов Pd+Rh/Zr3, полученных механическим смешением, только образец из серии ДКС-неорг характеризуется очень низким соотношением [Rh]/[Al]. Исследование исходных и состаренных при 1000 °C образцов Pd-Rh/Zr3

(рисунок 6.25*б*) показало, что процедура старения уменьшает соотношение [Rh]/[Al] сильнее, чем это наблюдали в случае палладия – почти в 5 раз.

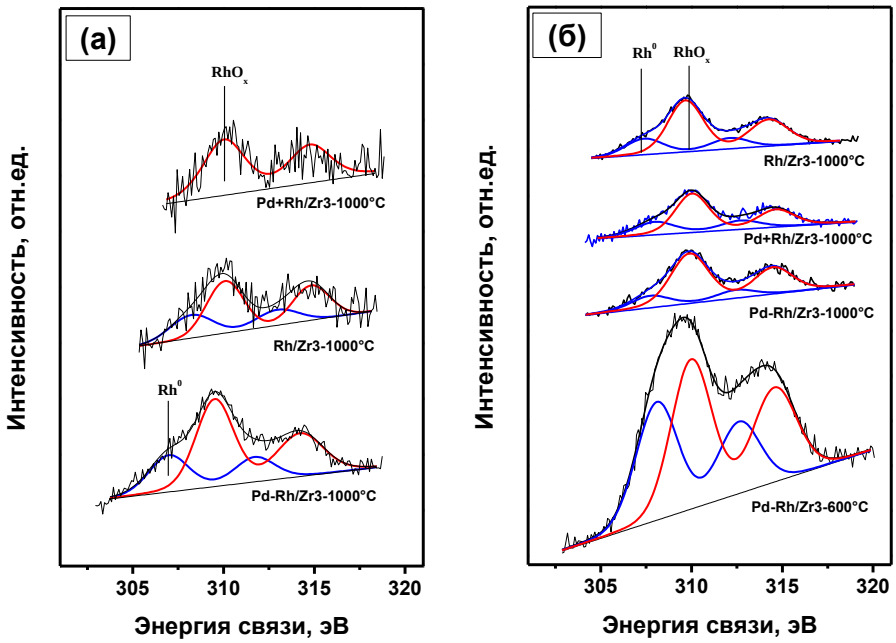


Рисунок 6.27. РФЭС спектры (регион Rh3d) для серий образцов, приготовленных из неорганической ДКС (*а*) и нитратов металлов (*б*).

Помимо указанных регионов РФЭ-спектров также были записаны регионы Zr3d и O1s. Спектры Zr3d содержат дублетную полосу, состоящую из двух симметричных компонент $Zr3d_{5/2}$ и $Zr3d_{3/2}$. Величина спин-орбитального расщепления и отношение интегральных интенсивностей компонентов достаточно близки к табличным значениям 2.4 эВ и 3:2 соответственно [217, 218]. Энергия связи для большинства исследованных образцов варьируется в интервале 182.3–182.6 эВ, что соответствует состоянию Zr^{4+} в оксиде ZrO_2. Атомное отношение [Zr]/[Al] незначительно изменяется от образца к образцу и составляет 0.012–0.014, что хорошо коррелирует с сертифицированным значением для используемого носителя. Таким образом, обогащение или обеднение поверхности цирконием не происходит. Спектры региона O1s представлены двумя симметричными линиями. Первая линия является более интенсивной с энергией связи 531.6 эВ (таблица 6.4), что типично для оксида алюминия [217, 218]. Вторая линия менее интенсивна и характеризуется энергией связи 533.4–534.1 эВ. Она может быть отнесена к поверхностным гидроксильным группам и

хемосорбированным молекулам воды. Атомное соотношение [O]/[Al] изменяется в интервале от 2.0 до 2.3, что превышает стехиометрические значения для оксида алюминия. Скорее всего, это связано с присутствием дополнительного кислорода на поверхности образцов. В целом, данные РФЭС хорошо согласуются с результатами других методов, описанных ранее, и подтверждают сделанное предположение о различном характере взаимодействий между палладием и родием, а также между металлами и носителем в зависимости от используемого предшественника.

6.3.4. Заключение

В настоящем разделе представлены результаты исследования серии трехмаршрутных катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного оксидом циркония. Детально изучено влияние природы используемых предшественников на физико-химические и каталитические свойства, а также термическую стабильность катализаторов на основе носителя Zr3.

Показано, что нанесение активного компонента (Pd, Rh) на носитель путем его пропитки растворами нитратов, органических и неорганических комплексных солей влияет на пористую структуру, уменьшая значение удельной поверхности. Этот эффект в наибольшей степени проявляется в случае нитратов из-за более высокой кислотности их растворов. Механическое смешивание отдельно пропитанных частей подложки также оказывает отрицательное влияние на удельную поверхность катализаторов.

Испытание каталитических свойств в окислении CO в условиях форсированного термического старения, а также тестирование в реакции гидрогенолиза этана и исследование методом ЭСДО показали, что прочность взаимодействия «металл-металл» и «металл-носитель» существенно зависит от условий приготовления образцов, включая природу предшественника. 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 °C. В случае 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 °C и конечной агломерации в ходе термической обработки при 1000 °C.

Методом РФЭС показано, что после термической обработки образцов, полученных из нитратов, палладий в основном представлен относительно крупными металлическими частицами. 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).

В целом, можно заключить, что ранее разработанный подход, основанный на концепции единого предшественника, применим для приготовления биметаллических катализаторов на основе носителей, используемых в промышленности.

Результаты, представленные в разделе 6.3, опубликованы в совместных статьях [496, 515].

6.4. Исследование термической стабильности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе носителя $ZrCeYLaO_2$

Как уже было рассмотрено в главе 4, церий-содержащие оксидные материалы представляют большой интерес вследствие уникальности их окислительно-восстановительных свойств и чрезвычайно высокой способности к накоплению кислорода, что является ключевым фактором в управлении эффективностью трехмаршрутных катализаторов в условиях осциллирующего режима при нейтрализации выхлопных газов бензинового двигателя [255, 287, 289, 291, 292, 294, 386, 422, 448, 452, 486]. В присутствии оксида церия в составе трехмаршрутного катализатора могут возникнуть такие явления как запасание кислорода и паровая конверсия CO. Эффективность катализаторов на основе CeO_2 может быть дополнительно улучшена путем их модифицирования различными

промоторами. Например, введение Zr, Y, La, Tb, Gd, Pb и Pr в решетку оксида церия приводит к появлению более высокой концентрации дефектов, которые способны стабилизировать церий, предотвращать его спекание, повышать термическую стабильность и эффективность катализатора в целом [86-88, 115, 256, 262, 282, 292, 386, 418, 458, 494]. Таким образом, весьма перспективно применять смешанные оксиды (например, CeO_2-ZrO_2), обладающие повышенной кислородной емкостью, что позволяет использовать минимальное отклонение соотношения воздух-топливо от стехиометрического значения и значительно увеличивает каталитическую активность каталитической системы [148, 287, 294, 387].

Как уже было продемонстрировано ранее, родий сильно взаимодействует с носителями. При взаимодействии с оксидом алюминия, он диффундирует в объем носителя и инициирует там локальное фазовое превращение гамма-фазы в фазу корунда [419]. Стоит отметить, что в зависимости от добавок в составе оксида алюминия, точный механизм указанного взаимодействия может существенно различаться [410, 445]. Не менее сильно родий взаимодействует с носителями на основе оксида церия, вызывая образование локальных уплотнений [427].

В настоящем разделе представлены результаты исследования взаимодействия палладия и родия со смешанными оксидами на основе CeO_2-ZrO_2 композиции, которые имеют практическое применение в коммерческих трехмаршрутных катализаторах. Применимость подхода, основанного на использовании биметаллических систем, для стабилизации активных компонентов на поверхности таких подложек ранее не изучалась.

Использованная в качестве носителя смешанная оксидная система ($ZrCeYLaO_2$, OPtalys™ 4, Solvay), состоящая из оксидов церия и циркония, допированных небольшими количествами оксидов лантана и иттрия, будет обозначена как LYZ4. В качестве предшественников активных компонентов были использованы органические комплексные соли.

6.4.1. Текстурные и структурные свойства катализаторов на основе LYZ4

По аналогии с предыдущими разделами настоящей главы, носитель LYZ4 был исследован методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Дифрактограммы исходного и прокаленного образцов носителя LYZ4 представлены на рисунке 6.28. В целом, образец носителя LYZ4 однофазен и представляет собой твердый раствор замещения с тетрагональной решеткой (пространственная группа P42/nmc). Следует отметить, что отнесение к данной группе симметрии нельзя считать однозначным, поскольку значительное уширение рефлексов не позволяет различить дифракционные картины присущие кубической (CeO_2, Y_2O_3 - пространственная группа Fm-3m, со смещением положения рефлексов) и тетрагональной ($Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$) модификациям.

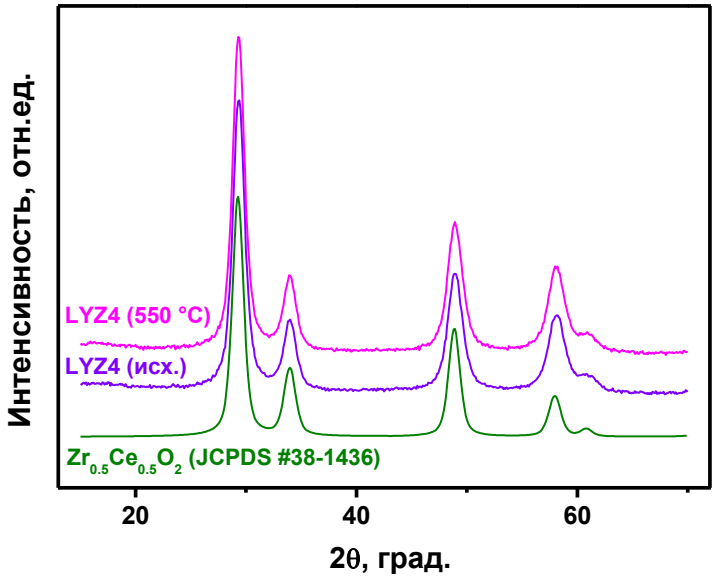


Рисунок 6.28. Дифрактограммы исходного и прокаленного на воздухе при 550 °C в течение 1 ч образцов носителя LYZ4. Дифрактограмма смешанного оксида $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ из картотеки рентгенографических данных JCPDS-ICDD (карточка № 38-1436) представлена для сравнения.

Вторичная структура и морфология монометаллических и биметаллических катализаторов была исследована с помощью метода СЭМ. Типичные снимки СЭМ представлены на рисунке 6.29. Для всех исследованных образцов вторичная

структура определяется топологией частиц носителя. Образцы представлены рыхлой пористой матрицей, состоящей из первичных частиц размером от 50 до 100 нм. Размер вторичных агломератов лежит в диапазоне 2-10 мкм.

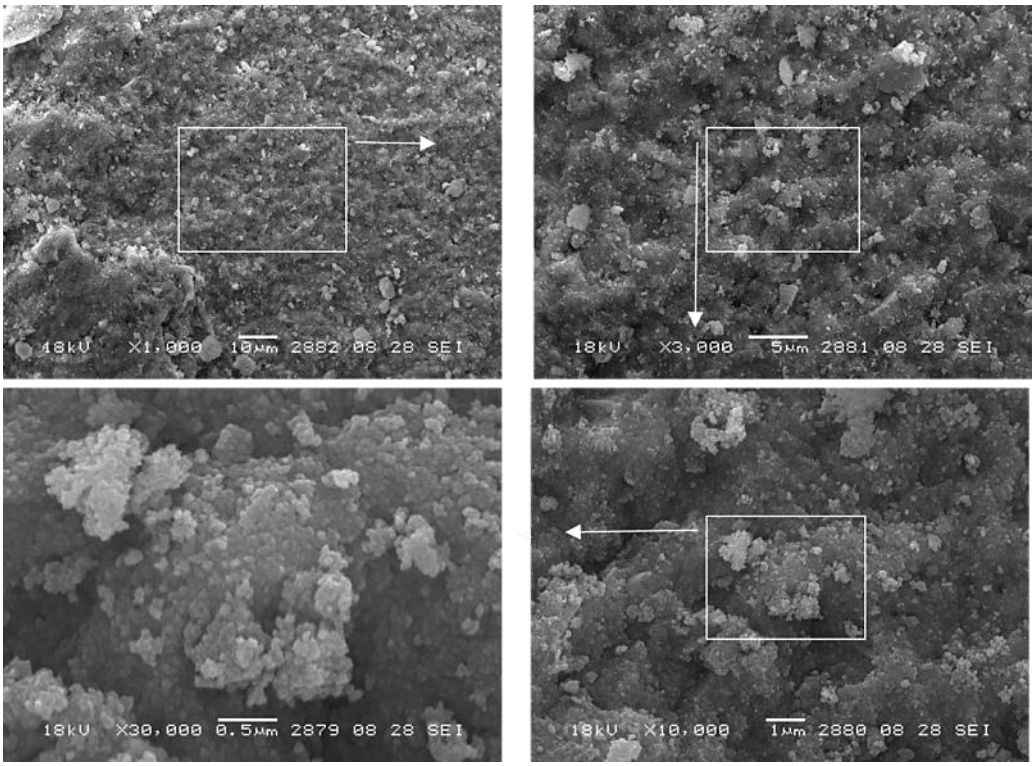


Рисунок 6.29. Микрофотографии СЭМ для образца Pd-Rh/LYZ4 (ДКС-орг).

Поскольку носители на основе церий-циркониевых оксидных композиций менее термически стабильны, чем оксиды алюминия, исследование их текстурных свойств в исходном состоянии (до термической обработки) представляется малоинформативным. Поэтому исходные образцы были подвергнуты термическому старению при 1000 °С в течение 4 ч в муфельной печи. Чтобы исключить возможное взаимодействие между металлами, были подготовлены и охарактеризованы монометаллические образцы с различной загрузкой металлов. На рисунке 6.30 показано влияние загрузки палладия и родия на текстурные свойства носителя LYZ4. Видно, что введение палладия не оказывает существенного влияния на текстурные параметры. Напротив, нанесение родия на смешанный оксид LYZ4 инициирует его структурную перестройку в ходе процедуры старения. При низких концентрациях родия объем пор заметно уменьшается (рисунок 6.30*б*) при сохранении значений удельной поверхности

(рисунок 6.30*а*). Далее, удельная поверхность увеличивается, достигая своего максимума при концентрации родия 0.5 мас.%. Полученные зависимости можно объяснить локальным уплотнением носителя вблизи ионов родия, диффундирующих в решетку оксида, как было показано в разделе 4.4.

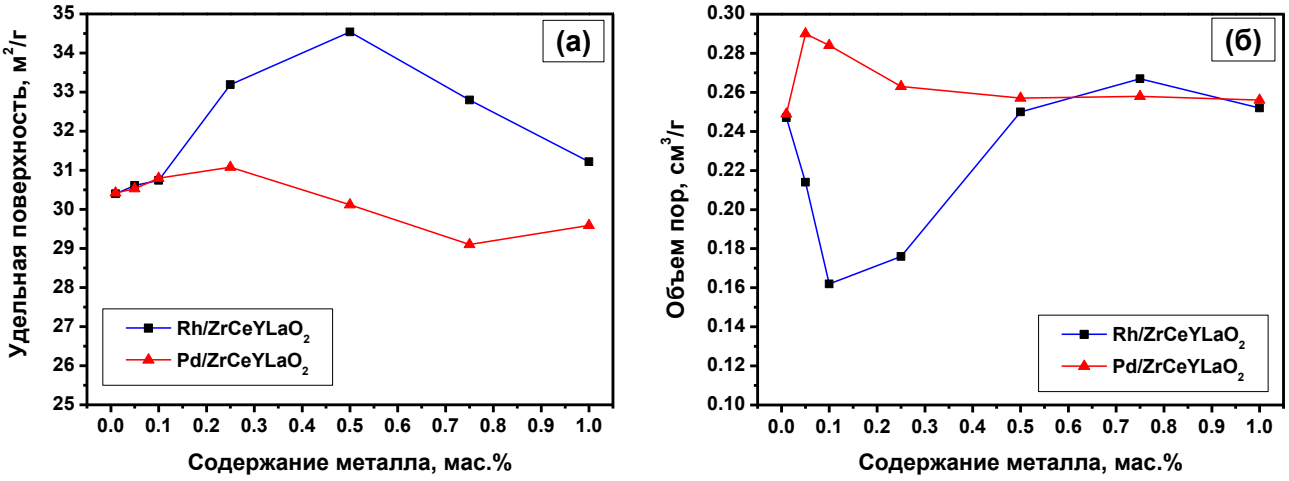


Рисунок 6.30. Текстурные характеристики состаренных монометаллических образцов Pd/LYZ4 и Rh/LYZ4 в зависимости от загрузки металла: удельная поверхность (*а*); объем пор (*б*).

6.4.2. Емкость по кислороду, каталитическая активность и термическая стабильность катализаторов на основе LYZ4

Как уже ранее упоминалось, емкость по кислороду является ключевым параметром для смешанной оксидной системы, характеризующим эффективность катализатора в условиях трехмаршрутного катализа. Зависимости динамической емкости по кислороду (oxygen storage capacity, OSC), измеренной при 500 °C, от содержания родия и палладия представлены на рисунке 6.31. Как следует из полученных результатов, значения OSC монотонно возрастают с увеличением загрузки металла. Предельная загрузка металлов, используемая в настоящем исследовании, составляла 1 мас.%. Следует отметить, что при таком содержании металлов не удается достичь теоретических значений кислородной емкости. По наклону полученных зависимостей можно заключить, что оба металла оказывают

практически одинаковое промотирующее влияние на OSC-функцию системы LYZ4.

Поскольку состояние катализаторов и особенно их емкость после высокотемпературного старения имеют важное значение, исходные образцы Pd/LYZ4 и Rh/LYZ4 были дополнительно состарены в гидротермальных (ГТ) условиях при 1050 °C. Как видно из рисунка 6.31, после процедуры старения кислородная емкость снижается примерно в два раза. В то же время, характер промотирования носителя LYZ4 нанесенными металлами остается прежним, демонстрируя сходный наклон. В случае состаренных палладий-содержащих образцов значения OSC заметно выше в диапазоне концентраций 0.5-1.0 мас.% по сравнению с родий-содержащими катализаторами.

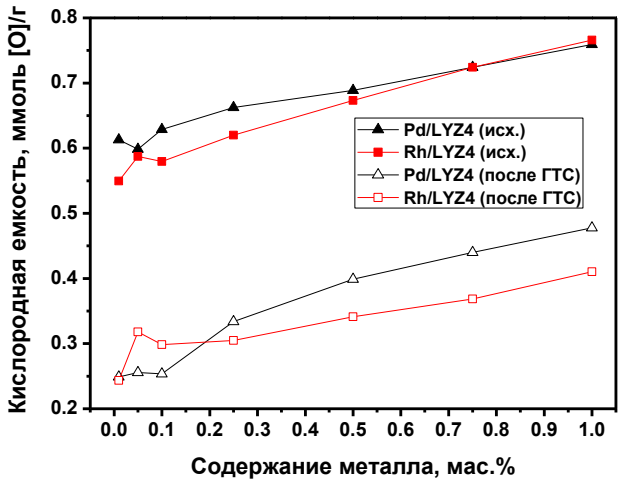


Рисунок 6.31. Емкость по кислороду при 500 °C для исходных и ГТ-состаренных монометаллических образцов Pd/LYZ4 и Rh/LYZ4 в зависимости от концентрации нанесенного металла.

В дополнение к исследованию кислородной емкости монометаллические образцы Rh/LYZ4 были охарактеризованы методом ТПВ (рисунок 6.32, таблица 6.6). Как видно, профиль температурно-программируемого восстановления в первом цикле характеризуется значительным потреблением водорода в диапазоне температур 200-300 °C для образца, содержащего 0.01 мас.% Rh и 100-200 °C – для образцов, содержащих 0.1 и 0.5 мас.% Rh. Очевидно, что ультрамалого содержания родия (0.01 мас.%) достаточно, чтобы сдвинуть процесс

восстановления в сторону более низких температур. Потребление водорода в диапазоне 400-700 °C, типичное для чистого носителя LYZ4, незначительно. Профиль ТПВ образца 0.1%Rh/LYZ4 содержит два пика, появление которых подтверждает наличие двух состояний родия. Согласно положению пиков, эти состояния отдельно доминируют в образцах 0.01%Rh/LYZ4 и 0.5% Rh/LYZ4.

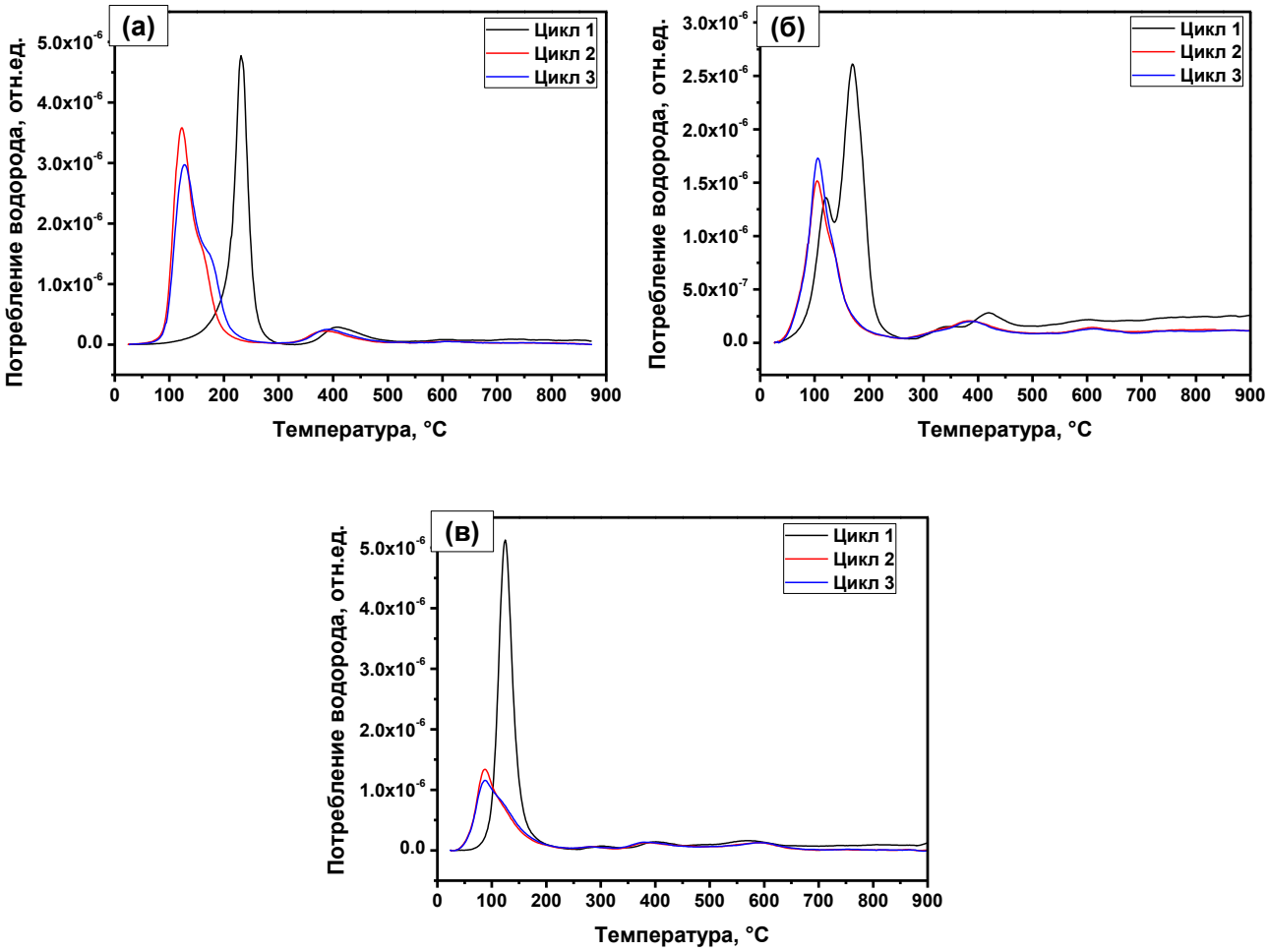


Рисунок 6.32. ТПВ-профили в трех последовательных циклах для монометаллических образцов Rh/LYZ4 с различным содержанием родия: (*а*) 0.01 мас.%; (*б*) 0.1 мас.%; (*в*) 0.5 мас.%.

В последующих циклах восстановления после предварительного окисления при 500 °C пики поглощения водорода смещаются в область низких температур. Следует подчеркнуть, что для образца 0.01%Rh/LYZ4 общее количество потребляемого водорода увеличивается в последующих циклах ТПВ, в то время как для образцов 0.1%Rh/LYZ4 и 0.5%Rh/LYZ4 оно уменьшается на 40-50 %

(таблица 6.6). Наблюдаемое явление может быть объяснено структурной перестройкой поверхности носителя, происходящей во время первого окислительно-восстановительного цикла. Родий, диффундирующий в приповерхностные слои носителя, образует связь с частично восстановленным церием. В последующих циклах слабо связанный кислород выделяется легче, что смещает положение пика поглощения водорода в сторону более низких температур. В то же время, количество поглощаемого водорода уменьшается во втором и третьем циклах, когда содержание родия составляет 0.1 мас.% и выше. Взаимодействие родия с Ce(+3) усложняет валентный переход последнего. Высокотемпературное окислительное старение такой системы увеличивает ее способность к накоплению кислорода за счет обратной перестройки поверхности [465]. При малом содержании родия этот эффект незначителен.

Таблица 6.6. Поглощение водорода в трех последовательных циклах ТПВ.

Содержание Rh, мас.%	Поглощение H_2, ммоль/г		
	1 цикл	2 цикл	3 цикл
0.01	0.709	0.712	0.721
0.1	0.961	0.565	0.561
0.5	0.758	0.372	0.370

Высокотемпературное поведение биметаллических образцов, а также монометаллических образцов сравнения было изучено в окислении CO в режиме ФТС. Типичные температурные зависимости конверсии CO в семи последовательных каталитических циклах показаны на рисунке 6.33*а* на примере образца 0.14%Rh/LYZ4. Зависимость значений T_{50} от номера каталитического цикла для всех образцов исследуемой серии представлена на рисунке 6.33*б*. Видно, что значения T_{50} для монометаллического образца 0.14%Rh/LYZ4 выше более чем на 50 °C по сравнению с монометаллическим палладий-содержащим образцом. Также видно, что данный образец существенно дезактивируется при температуре 800 °C. Причиной такой дезактивации является усиленная диффузия

родия с поверхности носителя в его объем [419, 427]. Монометаллический 0.21%Pd/LYZ4 и биметаллический 0.35%(Pd+Rh)/LYZ4 образцы практически совпадают по активности и стабильности. Биметаллический образец сплавного типа 0.35%(Pd-Rh)/LYZ4 превосходит остальные образцы серии по каталитическим свойствам и термической стабильности. Как видно, значения T_{50} лежат примерно на 20 °C ниже соответствующих значений для образцов Pd/LYZ4 и (Pd+Rh)/LYZ4. Представленный результат наглядно демонстрирует позитивное влияние взаимодействия «металл-металл» в случае биметаллической системы Pd-Rh/LYZ4 в отличие от биметаллического образца (Pd+Rh)/LYZ4, полученного механическим смешением, где такое взаимодействие отсутствует. Таким образом, можно заключить, что палладий и родий могут быть взаимно стабилизированы на поверхности носителя LYZ4 за счет сильного взаимодействия друг с другом. Это взаимодействие предотвращает поверхностную миграцию палладия и объемную диффузию родия, что улучшает каталитические характеристики трехмаршрутного катализатора [472, 474, 482, 491].

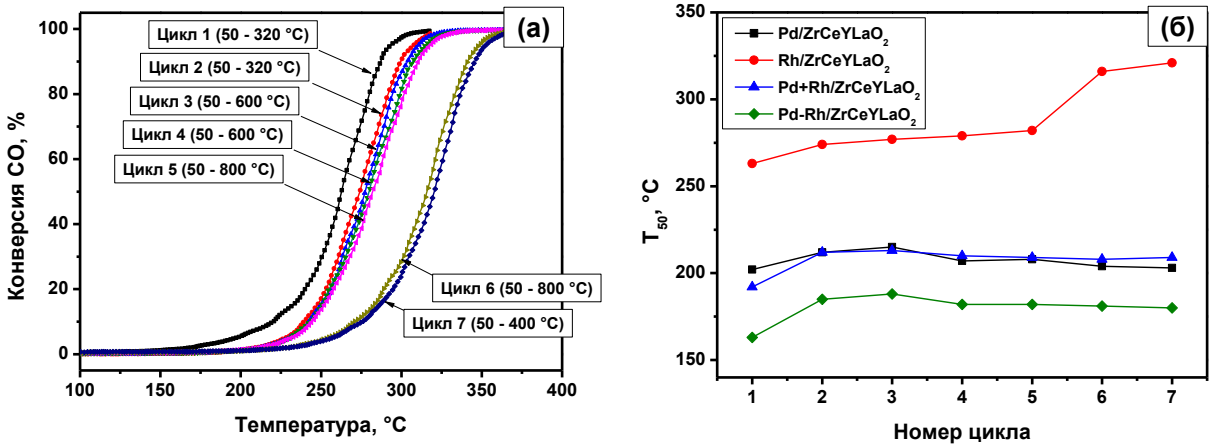


Рисунок 6.33. Температурные зависимости конверсии CO на образце Rh/LYZ4 в 7-ми последовательных каталитических циклах в условиях форсированного термического старения (*а*) и зависимость T_{50} от номера каталитического цикла для образцов Pd/LYZ4, Rh/LYZ4, (Pd+Rh)/LYZ4 и (Pd-Rh)/LYZ4 (*б*).

6.4.3. Исследование образцов катализаторов на основе LYZ4 физико-химическими методами

Исходный и ГТ-состаренный образцы монометаллического родий-содержащего катализатора были исследованы методом ПЭМ. Микроснимки ПЭМ представлены на рисунке 6.34. В случае исходного образца, родий на снимках не обнаруживается, а наблюдаются только маленькие черные точки (отмечены стрелками). Скорее всего, родий распределен в образце в виде кластеров. После ГТ-старения на поверхности подложки были обнаружены дисперсные частицы родия (также отмечены стрелками). Оценочно размер частиц находится в диапазоне 0.5-1 нм. Следовательно, в процессе ГТ-старения происходит агломерация дисперсных кластеров родия с формированием наночастиц, однако вклад этого процесса незначителен.

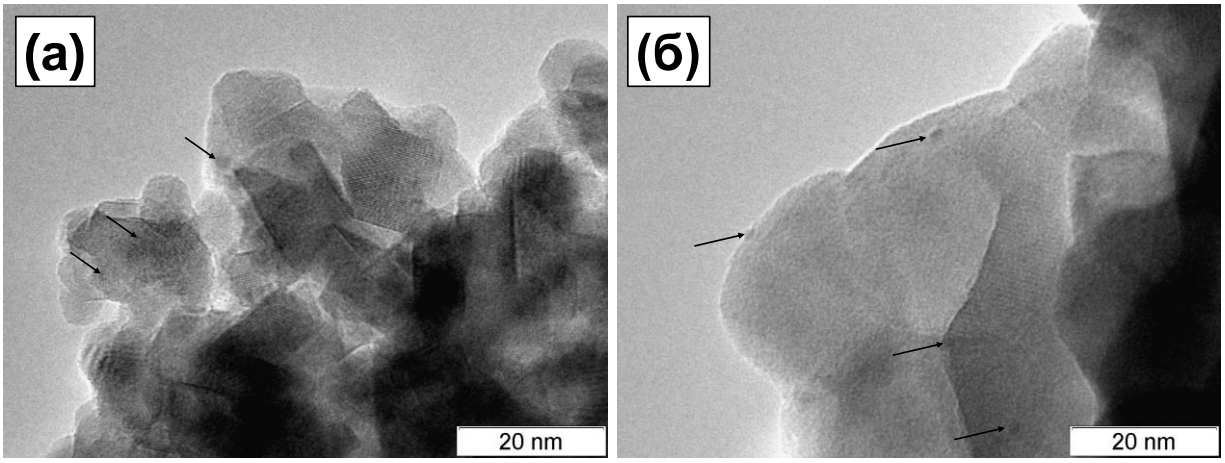


Рисунок 6.34. Микроснимки ПЭМ исходного (*а*) и ГТ-состаренного (*б*) образцов монометаллического катализатора 0.5%Rh/LYZ4.

Аналогичные исследования образцов Pd/LYZ4 показали, что образцы представлены разупорядоченными агломератами фазы Ce-Zr-O с широким диапазоном размеров от десятков нанометров до нескольких микрон. Было обнаружено, что первичные кристаллиты в этих агломератах имеют размер 20-50 нм. Интегральный состав образцов, по данным ЭДА, включает такие элементы как Zr, Ce, Y, La и Pd. На рисунке 6.35 показаны ПЭМ изображения образца Pd/LYZ4. В исходном состоянии нанесенный палладий представляет

собой частицы PdO размером ~ 50 нм, размер первичных кристаллитов составляет 10-20 нм (рисунок 6.35*а,б*).

После гидротермального старения морфология катализатора осталась без изменений (рисунок 6.35*в,г*). При этом состояние нанесенного палладия изменилось значительно. Агломерация кристаллитов палладия привела к формированию округлых частиц металлического палладия размером до 100 нм. Поверхностная миграция и агломерация палладия в ходе термического старения палладий-содержащих трехмаршрутных катализаторов является общепризнанной причиной их дезактивации [145, 244].

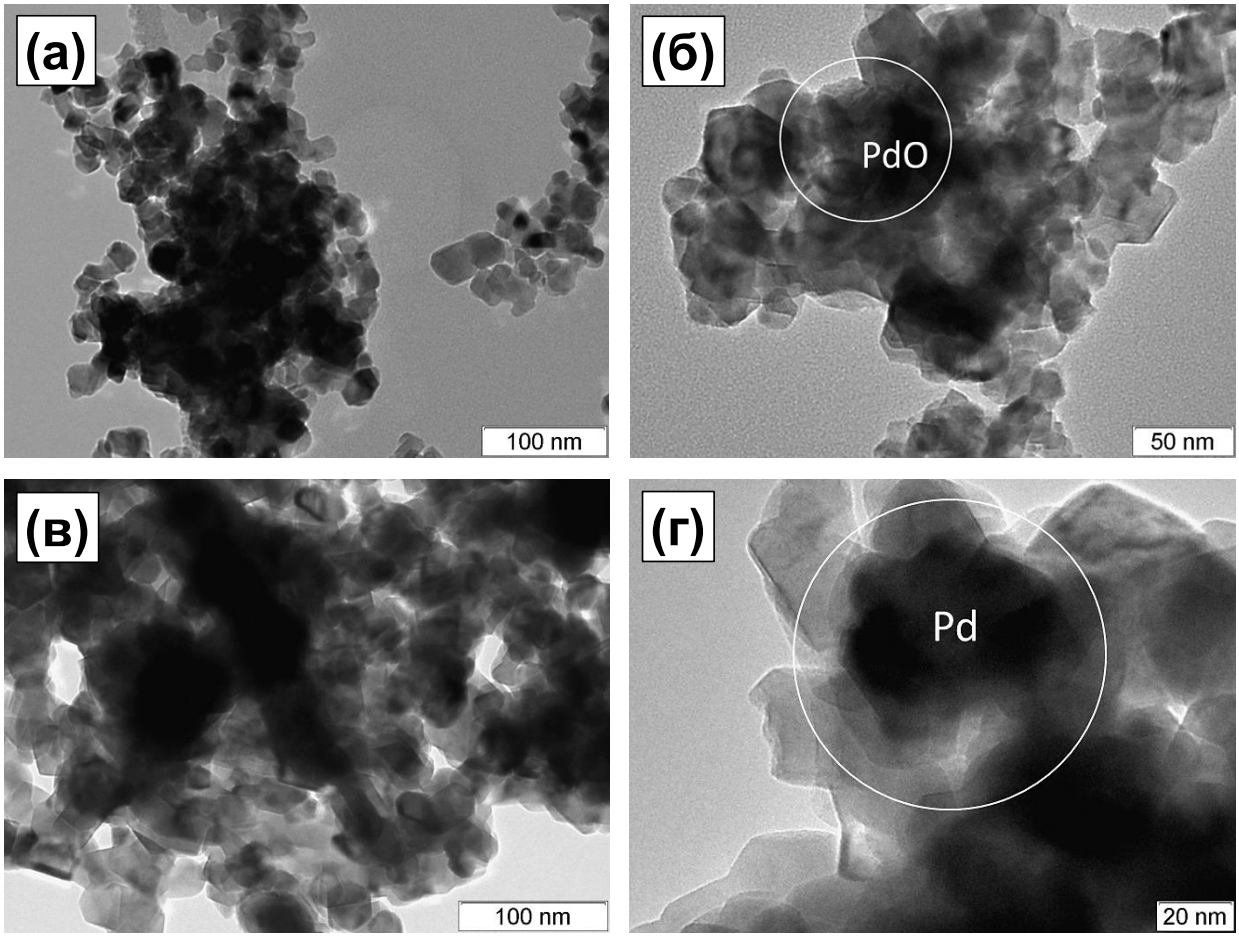


Рисунок 6.35. Микроснимки ПЭМ исходного (*а, б*) и ГТ-состаренного (*в, г*) образцов монометаллического катализатора 0.5%Pd/LYZ4.

Поверхностную концентрацию благородных металлов в металлическом состоянии оценивали с помощью тестовой реакции гидрогенолиза этана. Температурные зависимости конверсии этана представлены на рисунке 6.36. Как следует из полученных данных, оба монометаллических образца показывают

очень сильное взаимодействие с носителем LYZ4. Типичная S-образная кривая не наблюдается для образца Rh/LYZ4, что указывает на сильное взаимодействие «металл-носитель» между родием и оксидной системой, происходящее начиная с 400 °C, что приводит к образованию ионов Rh^{3+} и их диффузии в приповерхностную область носителя [44, 47]. Об исчезновении родия с поверхности катализатора свидетельствует снижение конверсии этана. Учитывая положение экспериментальной кривой для механической смеси (Pd+Rh)/LYZ4, можно предположить, что на поверхности носителя присутствует большее количество родия. В случае биметаллического образца (Pd-Rh)/LYZ4 обнаруженное количество родия, стабилизированного на поверхности носителя, является наибольшим и соответствует ~ 0.1 мас.% Rh. Смещение кривой в сторону более высоких температур связано с сильным взаимодействием типа «металл-металл» между родием и палладием. Отметим, что температурная область активности палладия в тестовой реакции гидрогенолиза этана на 100 °C выше, чем у родия [56]. Следует также отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с данными ФТС.

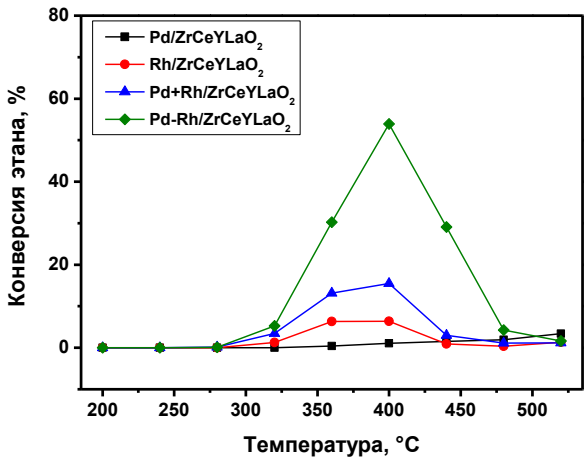


Рисунок 6.36. Температурная зависимость конверсии этана для образцов Pd/LYZ4, Rh/LYZ4, (Pd+Rh)/LYZ4 и (Pd-Rh)/LYZ4.

В предыдущих разделах было продемонстрировано, что методы оптической спектроскопии информативны для изучения термической стабильности монометаллических и биметаллических систем на основе оксида алюминия, а также взаимодействия «металл-носитель», имеющего место в подобных

каталитических системах. Поскольку система смешанных оксидов $ZrCeYLaO_2$ значительно сложнее по сравнению с оксидом алюминия, применимость этого метода для их исследования весьма ограничена. В то же время, возникновение взаимодействия «металл-носитель» между родием и носителем может быть изучено качественно. ЭСДО спектры диффузного отражения для исходного носителя LYZ4 и катализаторов на его основе, содержащих нанесенные металлы, после старения в условиях ФТС показаны на рисунке 6.37. Сильное взаимодействие родия с носителем приводит к появлению широкой полосы при 600-700 нм, соответствующей вакансиям кислорода. Эта полоса маскирует остальные полосы, делая невозможным детальный анализ состояния палладия и родия. Как следует из рисунка 6.37, взаимодействие «металл-носитель» в случае монометаллического катализатора Pd/LYZ4 является наиболее слабым; спектр для этого образца очень близок к спектру чистого носителя. Когда в образце присутствует родий, независимо от общего состава катализатора, спектры совпадают, что указывает на сильное взаимодействие родия с носителем. Более высокая каталитическая активность, термическая стабильность и поверхностная концентрация родия в случае биметаллического катализатора (Pd-Rh)/LYZ4 дают основание полагать, что активные металлы локализованы преимущественно на поверхности носителя.

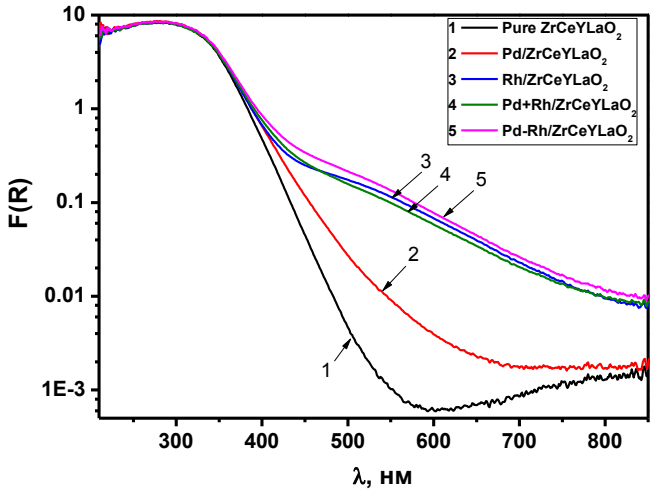


Рисунок 6.37. ЭСДО спектры исходного носителя LYZ4 и образцов Pd/LYZ4, Rh/LYZ4, (Pd+Rh)/LYZ4 и (Pd-Rh)/LYZ4, состаренных при 800 °C в условиях ФТС.

6.4.4. Заключение

В настоящем разделе представлены результаты исследования палладий- и/или родий-содержащих трехмаршрутных катализаторов на основе смешанного оксида $ZrCeYLaO_2$. 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. Нанесение металлов также влияет на кислородную емкость носителя, 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.

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.

Результаты, представленные в разделе 6.3, опубликованы в совместной статье [516].

6.5. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе коммерческих носителей, можно заключить следующее:

1. В отличие от модельных носителей (γ-Al_2O_3, CeO_2), процедура пропитки коммерческих носителей L4, Zr3 и LYZ4 растворами солей-

предшественников влияет на текстурные свойства носителя, снижая удельную поверхность. Установлено, что природа используемого предшественника влияет на данный параметр ввиду различия в pH растворов на стадии пропитки носителя. Наибольший эффект наблюдается при использовании растворов нитратов родия и палладия ввиду их повышенной кислотности.

2. В случае носителя LYZ4 на основе смешанного оксида CeO_2-ZrO_2, сильное взаимодействие «металл-носитель» приводит к изменению текстурных характеристик и кислородной емкости носителя. Родий оказывает наиболее сильное влияние на удельную поверхность и объем пор носителя. В случае обоих исследованных металлов, кислородная емкость возрастает с увеличением содержания металлов в катализаторе.

3. Испытание каталитических свойств в окислении CO в условиях форсированного термического старения, а также тестирование в реакции гидрогенолиза этана и исследование методом ЭСДО показали, что в случае носителя L4 (оксид алюминия, промотированный оксидом лантана), использование комплексных солей любой природы нецелесообразно, поскольку приводит к ухудшению каталитических свойств по отношению к образцам сравнения, приготовленным из растворов нитратов.

4. Установлено, что прочность взаимодействия «металл-металл» и «металл-носитель» в катализаторах на основе Zr3 (оксид алюминия, промотированный оксидом циркония) существенно зависит от условий приготовления образцов, включая природу предшественника. 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 °C. В случае неорганических комплексных солей, формируются катализаторы с сильным взаимодействием «металл-металл» и достаточно хорошей стабильностью. Методом РФЭС показано, что при использовании комплексных солей в качестве предшественников преобладают мелкодисперсные частицы палладия. Образцы, полученные из нитратов палладия

и родия, подвергаются быстрой дезактивации во время каталитических испытаний, промежуточной реактивации при 800 °C и конечной агломерации в ходе термической обработки при 1000 °C.

5. Показано, что использование биметаллических Pd-Rh систем сплавного типа для взаимной стабилизации металлов применимо при использовании смешанных оксидов церия-циркония ($ZrCeYLaO_2$) в качестве носителя. Для таких катализаторов детектируется большее количество металлов, стабилизированных на поверхности носителя в высокодисперсной форме, что определяет их превосходные каталитические свойства и термическую стабильность.

ГЛАВА 7. АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ХОЛОДНОГО СТАРТА

7.1. Введение

Как уже было рассмотрено ранее, проблема нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания сводится к удалению из их состава монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Если в превращении оксидов азота и углерода катализаторы активны в достаточно широком диапазоне температур, то процесс окисления углеводородов стартует с температуры 200 °C и выше. Таким образом, при запуске двигателя, когда температура отходящих газов не достаточно высока, происходит проскок углеводородов через каталитический блок без их превращения. Данная проблема получила название проблемы холодного старта. По оценкам специалистов, на долю холодного старта приходится от 60 до 80 % углеводородов, поступающих в атмосферу от автотранспорта [517]. Существующие подходы к решению проблемы холодного старта можно разделить на два принципиально различных концепта. Первый концепт подразумевает предварительный нагрев катализатора и/или отходящих газов непосредственно в момент запуска двигателя. Для этого может быть использован электрический или химический подогрев катализатора, зажигание обогащенной воздушно-топливной смеси непосредственно перед катализатором, использование материалов с фазовым переходом, что позволяет аккумулировать тепло и поддерживать катализатор в горячем состоянии, и т.д. [187, 517-522]. Второй концепт основан на улавливании углеводородов в период холодного старта с последующей их отдачей по мере прогрева катализатора и системы нейтрализации в целом. Наиболее эффективными ловушками для решения данной задачи являются цеолиты и цеолит-подобные материалы [523-530]. Содержание таких материалов в составе катализаторов дожигания может доходить до 40 мас.%. Таким образом, в рамках второго концепта, в начальный период работы двигателя происходит улавливание углеводородов в пористой матрице цеолита. При дальнейшем разогреве каталитического конвертора цеолиты высвобождают адсорбировавшиеся углеводороды, которые затем попадают на катализатор, где

окисляются. В связи с этим перед разработчиками нейтрализаторов стоит проблема подбора цеолита, который бы удовлетворял ряду требований, наибольшее значение среди которых имеет температура начала десорбции углеводородов.

Цеолиты представляют собой класс наноструктурированных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они устойчивы к действию агрессивных сред, ионизирующих излучений и высоких температур. Благодаря высокой сорбционной способности и молекулярно-ситовому эффекту эти материалы широко применяются в различных областях народного хозяйства. Особый интерес для исследователей представляют их адсорбционные и каталитические свойства. Как правило, для этих целей используют синтетические материалы, хотя известны реакции, активность в которых проявляют и природные цеолиты [531]. Синтетические цеолиты традиционно используются в кислотном катализе [532], а также в качестве углеводородных ловушек для решения проблемы холодного старта [533]. В последнем случае наиболее интересны цеолиты типа ZSM-5, β-цеолит и Y-цеолит. На рисунке 7.1 представлена кристаллическая структура цеолитов, исследованных в настоящем разделе. Видно, что кристаллическая структура образована тетраэдрическими группами $SiO_{2/4}$ и $AlO_{2/4}$, объединёнными общими вершинами в трёхмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (окнами) размером 2-15 Å. В таблице 7.1 сопоставлены основные характеристики данных цеолитов. Помимо этого в последнее время все большее внимание привлекают цеолиты, модифицированные добавками ионов переходных металлов, способные эффективно катализировать ряд окислительно-восстановительных реакций.

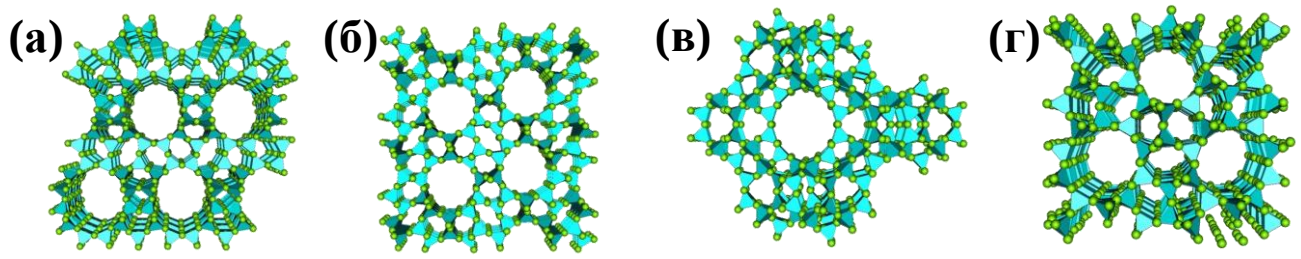


Рисунок 7.1. Кристаллическая структура цеолитов β *(а)*, ZSM-23 *(б)*, Y *(в)* и ZSM-5 *(г)*.

Таблица 7.1. Основные характеристики исследованных цеолитов.

Цеолит	Модуль (SiO_2/Al_2O_3)	Структура	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$
HZSM-5	23	MFI	430	0.36
HZSM-23	100	MTT	198	0.19
HY	6-7	FAU	728	1.40
β	25; 36	BEA	640	0.31

7.2. Исследование адсорбционных свойств цеолитов с использованием гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA

При исследовании адсорбционных свойств различных материалов на практике чаще всего используют гравиметрическое оборудование. В данном разделе будут представлены результаты исследований, выполненных с использованием импульсного гравиметрического микроанализатора TEOM-1500 PMA фирмы Rupprecht&Patashnik (США). Несмотря на то, что изначально микроанализатор TEOM был разработан для мониторинга концентрации твердых частиц в воздухе [534-538], он уже несколько десятилетий успешно применяется для исследования адсорбционных и диффузионных процессов в порах, а также процессов дезактивации и регенерации катализаторов [539-542]. Помимо этого, микроанализатор TEOM занял важное место в исследованиях, связанных с разработкой новых адсорбентов и материалов для автомобильных нейтрализаторов. Данный прибор входит в состав аналитического оборудования для проведения стендовых испытаний опытных образцов каталитических нейтрализаторов, а также активно используется в лабораторных испытаниях на стадии подбора адсорбентов и исследования их характеристик. Для этих целей применяют как модельные смеси, имитирующие реальные автомобильные выхлопы, так и индивидуальные компоненты, представляющие наибольший интерес для фундаментальных исследований.

7.2.1. Сравнительное исследование адсорбции паров декана и толуола на цеолитах β и Y

Все образцы цеолитов β и Y, исследованные в данной работе, были предварительно прокалены при 600 °C непосредственно перед адсорбционно-десорбционными экспериментами. В качестве модельных углеводородов были использованы неразветвленный декан и толуол. Концентрация паров декана в потоке газа-носителя (воздух) составляла 1200 миллионных долей, а толуола – 500 миллионных долей. Адсорбцию углеводородов проводили при температуре 30 °C. Десорбцию физически адсорбированных форм углеводородов осуществляли при этой же температуре, а хемосорбированных форм – путем быстрого нагрева образца до 250 °C в потоке воздуха.

На рисунке 7.2 сопоставлены экспериментальные кривые адсорбции декана при 30 °C и его десорбции при 250 °C в потоке воздуха на цеолитах β и Y. Видно, что адсорбционная емкость цеолита Y-типа составляет 36.1 мас.%, а для β-цеолита эта величина примерно в 3 раза меньше (13.1 мас.%). Полное насыщение цеолита Y парами декана происходит за 3.5 часа, а привес массы образца после десорбции при 250 °C составляет 2.7 мас.%. На рисунке 7.3 изображены три последовательных цикла адсорбции/десорбции декана на цеолите Y-типа. Величина адсорбции в первом цикле составила 33.6 мас.%, после чего постепенно снижалась до 30.1 и 29.2 мас.% во втором и третьем циклах соответственно. Привес массы образца после трех циклов адсорбции/десорбции составил 6.6 мас.%.

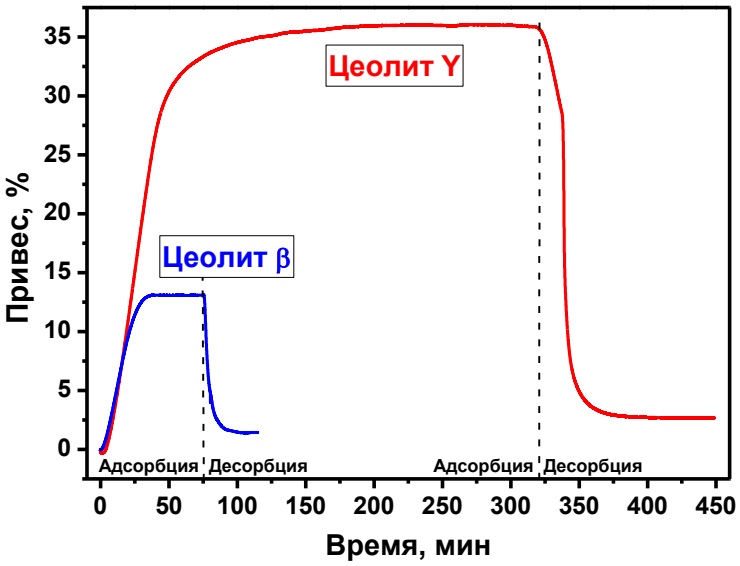


Рисунок 7.2. Адсорбция (30 °С) и десорбция (250 °С) декана на цеолитах β и Y.

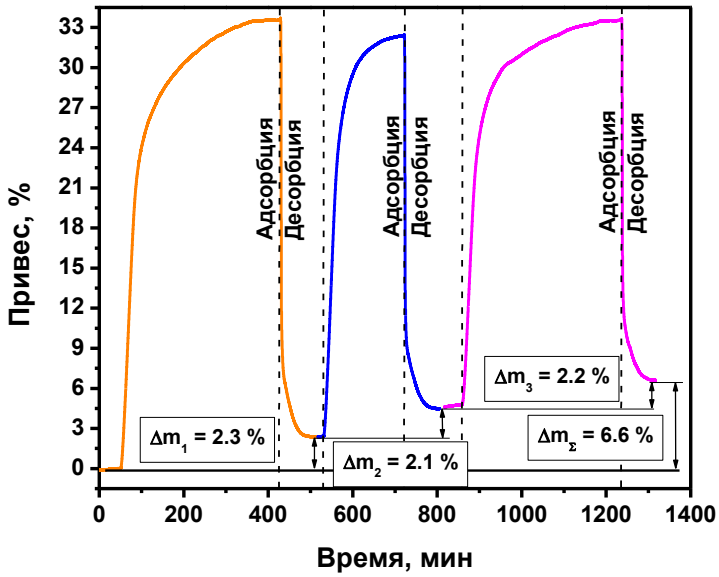


Рисунок 7.3. Циклическая адсорбция/десорбция декана на цеолите Y-типа (температура адсорбции 30 °С, температура десорбции 250 °С).

Увеличение массы образца после десорбции можно объяснить частичным коксованием декана на кислотных центрах цеолита. Молекулы декана, адсорбированные в порах цеолита, при нагревании взаимодействуют с кислородом воздуха, что приводит к частичному разрушению их углеродного скелета и образованию коксовых отложений. Для эффективного удаления углеводородов и регенерации пористой системы цеолита необходимо

модифицировать исходный цеолит каталитически активными компонентами. Роль такого модификатора могут играть ионы платины или палладия [543].

В таблице 7.2 сопоставлены адсорбционные характеристики цеолитов по отношению к декану и толуолу. Видно, что β цеолит практически одинаково эффективно улавливает декан (13.1 мас.%) и толуол (15.0 мас.%). В случае цеолита Y-типа, адсорбция декана происходит в 3 раза эффективнее, чем адсорбция толуола. Таким образом, можно заключить, что для адсорбции декана доступно практически все поровое пространство цеолита Y, в то время как в адсорбции молекул толуола участвует примерно 1/3 часть пор. При этом важно отметить, что оба цеолита характеризуются сопоставимыми величинами адсорбционной емкости по толуолу (таблица 7.2).

Таблица 7.2. Обобщенные результаты по адсорбции/десорбции декана и толуола на цеолитах β и Y.

Измеряемое значение	Тип цеолита			
	β		*Y*	
	Декан	Толуол	Декан	Толуол
1. Адсорбционная емкость при 30 °С, мас.%	13.1	15.0	36.1	13.0
2. Привес после десорбции при 30 °С, мас.%	10.0	9.8	11.3	10.2
3. Привес после десорбции при 250 °С, мас.%	1.5	2.3	2.7	0.8
4. Удельная поверхность после десорбции при 250 °С, $м^2/г$	350	535	615	734
5. Общий объем пор после десорбции при 250 °С, $см^3/г$	0.21	0.30	1.10	1.39

Полученные результаты свидетельствует о том, что в адсорбции участвуют как микро-, так и мезопоры цеолитов. Для обоих цеолитов количество декана и

толуола, оставшихся на образце после десорбции при 30 °С, сопоставимо и находится на уровне 10-11 мас.%. Полученный результат коррелирует с приблизительно одинаковой долей микропор в цеолитах β и Y. Как следует из таблицы 7.1, для цеолита β общий объем пор составляет 0.31 $см^3$/г, из которого большая часть (~ 0.24 $см^3$/г) приходится на микропоры. Если предположить, что декан не адсорбируется в микропорах, то для цеолита Y-типа всего лишь 15 % микропор (0.21 из 1.40 $см^3$/г) не участвует в процессе адсорбции, тогда как для β-цеолита доля микропор составляет 78%. Данный факт объясняет существенную разницу в адсорбционной емкости этих двух цеолитов по отношению к декану. Важно отметить, что морфология пор Y цеолита, эффективно удерживающих неразветвленный декан, не сказывается на адсорбционной емкости по толуолу.

7.2.2. Заключение

Комплексное решение экологической проблемы загрязнения воздуха выхлопными газами невозможно без применения совмещенных адсорбционно-каталитических подходов. Использование адсорбентов обусловлено необходимостью улавливания углеводородов во время холодного старта, когда температура зажигания катализатора еще не достигнута. При повышенных температурах углеводороды десорбируются и окисляются на разогретом катализаторе.

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. На данном этапе исследования было установлено, что при сопоставимой улавливающей способности по толуолу цеолиты β и Y 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.

Результаты, представленные в разделе 7.2, опубликованы в совместной статье [544].

7.3. Улавливание углеводородов на цеолите ZSM-5, модифицированном железом

Как уже отмечалось ранее, адсорбционные и каталитические свойства цеолитов могут быть значительно улучшены путем их модифицирования добавками ионов переходных металлов. Ярким примером успешности такого подхода является система Fe-ZSM-5, способная стабилизировать внутри микропористого пространства различные формы железа [545, 546]. К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию состояния железа в цеолите ZSM-5. Так, в зависимости от метода приготовления железо может находиться в виде одной или нескольких форм: изолированных ионов, изоморфно замещенных в решетке цеолита; ионов в катион-обменных позициях; биядерных комплексов; наночастиц оксида железа размером менее 2 нм в микропорах; частиц оксида железа размером 2-25 нм, локализованными на внешней поверхности кристаллов цеолита [547-552]. Повышенное внимание исследователей к системе Fe-ZSM-5 обусловлено её уникальной активностью в разложении закиси азота [212, 550], гидроксилировании бензола [212, 549, 553], окислении метана [211, 554] и CO [549, 555, 556], восстановлении NO аммиаком и углеводородами [557-559]. Установлено, что реакции с участием закиси азота протекают с образованием так называемого α-кислорода, способного к селективному окислению метана и гидроксилированию бензола. Изотопные исследования показали, что α-кислород обладает высокой реакционной способностью и в отношении обмена с молекулярным кислородом. С точки зрения экологических аспектов при исследовании процессов нейтрализации отходящих газов особую важность имеют реакции окисления CO и полного

окисления углеводородов, в том числе метана. Известно, что железо в виде изолированных Fe^{3+} ионов, полученных в результате ионного обмена, демонстрирует наилучшую каталитическую активность в окислении метана молекулярным кислородом [556].

Метод жидкофазного ионного обмена широко применяется для приготовления металлсодержащих цеолитов. Что же касается получения железосодержащих цеолитов, то применение этого метода имеет некоторые ограничения. Оказалось, что невозможно использовать полностью ионно-обменную емкость цеолита MFI – отношение Fe/Al в синтезированных образцах не превышает 0.5 [547]. При осуществлении обмена на воздухе, как правило, образуется фаза оксида железа (гематит), которая отрицательно влияет на полноту ионного обмена и каталитическую активность в некоторых реакциях. Учитывая недостатки классического ионного обмена применительно к синтезу системы Fe-ZSM-5, в настоящей работе была использована модифицированная процедура ионного обмена. Суть этого способа заключается в том, что из пропиточного раствора одна часть железосодержащих катионов адсорбируется на поверхности цеолита через реакции ионного обмена, а другая остается в объеме цеолита (как в микропористом, так и в мезопористом пространстве) в виде несвязанных гидроксокатионов. В ходе процедур сушки и прокалки цеолита происходит диффузия гидроксокатионов в каналы цеолита с их закреплением на поверхности цеолитного кристалла (в том числе и в виде α-центров).

В данном разделе будут представлены результаты исследования физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств образцов Fe-ZSM-5, содержащих от 0.5 до 4 мас.% железа.

7.3.1. Текстурные и структурные свойства синтезированных образцов

В таблице 7.3 приведены полученные данные по текстуре для изучаемой серии железосодержащих цеолитов, отличающихся содержанием железа (от 0.5 до 4 мас.%). Образцы Fe-ZSM-5, полученные жидкофазным синтезом, обладают развитой системой микропор, вплоть до 4 мас.% железа. При увеличении

концентрации вводимого железа наблюдается некоторое снижение объема микропор и удельной поверхности. Интересно, что высокотемпературная активация снижает кристалличность исходного цеолита без железа на 20 %, в то время как железосодержащие цеолиты практически не разрушаются при активации (фаза оксида железа на поверхности цеолита препятствует его аморфизации).

Таблица 7.3. Текстурные и структурные свойства цеолитов Fe–ZSM-5.

№	Цеолит	Содержание Fe, мас.%	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Кристалличность, %	
					Исх.*	Акт.**
1	0.5%Fe-ZSM-5	0.6	400	0.170	95	97
2	2%Fe-ZSM-5	2.0	366	0.156	90	89
3	4%Fe-ZSM-5	4.2	298	0.127	80	72

*Исх. – исходные образцы; **Акт. – образцы после активации при 900 °С в течение 1 часа.

Наряду с адсорбционными измерениями, рентгенофазовый анализ помогает определить качество синтезированного материала, так называемую степень кристалличности цеолита и наличие посторонних фаз. На рисунке 7.4 приведены РФА дифрактограммы цеолитов, из которых была рассчитана степень кристалличности образцов. Как видно, независимо от количества введенного железа, все цеолиты сохраняют структуру исходного образца MFI и обладают высокой степенью кристалличности. Активация также не оказывает значительного влияния на кристалличность цеолитной матрицы – даже после прокалки при 900 °С кристалличность остается на уровне 80-90 %. Никаких посторонних фаз и заметного количества аморфного материала не образуется. По рентгенофазовым характеристикам все образцы можно использовать как

модельные, где каждый образец представляет собой хорошо окристаллизованную цеолитную матрицу, содержащую решеточное и/или внерешеточное железо.

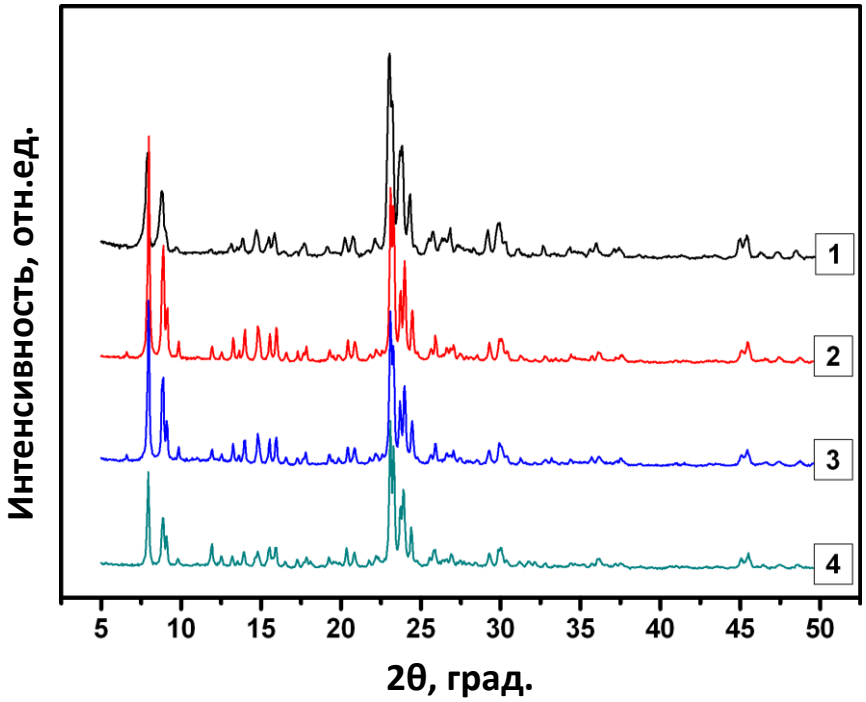


Рисунок 7.4. Данные РФА для: 1 – исходного цеолита ZSM-5 (Zeolyst Co, степень кристалличности 100%); 2 – цеолита 0.5%Fe-ZSM-5; 3 – цеолита 2%Fe-ZSM-5; 4 – цеолита 4%Fe-ZSM-5. Железосодержащие образцы были получены жидкофазным ионным обменом и активированы при 900 °C в течение 1 часа.

7.3.2. Исследование активности образцов в модельных условиях

Синтезированные образцы были протестированы в реакциях окисления метана и CO молекулярным кислородом в вакуумной установке. Использованная методика позволяет проводить эксперименты в сверхчистых условиях, когда обеспечивается полное отсутствие паров воды и других примесей, что представляет интерес для сопоставления полученных результатов с данными традиционных каталитических установок.

Результаты эксперимента, проведенного с реакционной смесью CO + O_2 в температурно-программируемом режиме (50-600 °C) представлены в рисунке 7.5*а*. В первый момент реакции происходит заметная адсорбция CO с последующей десорбцией в газовую фазу при дальнейшем нагревании. Ветвь кривой десорбции CO не достигает первоначального уровня концентрации CO,

так как CO начинает окисляться в CO_2 при 170 °C. Следует отметить, что концентрация кислорода в газовой фазе при этом не меняется, что указывает на окисление CO кислородом, активированным на Fe^{3+} ионах. Значительное потребление молекулярного кислорода газовой фазы наблюдается только при 330 °C, что привело к резкому увеличению скорости окисления CO.

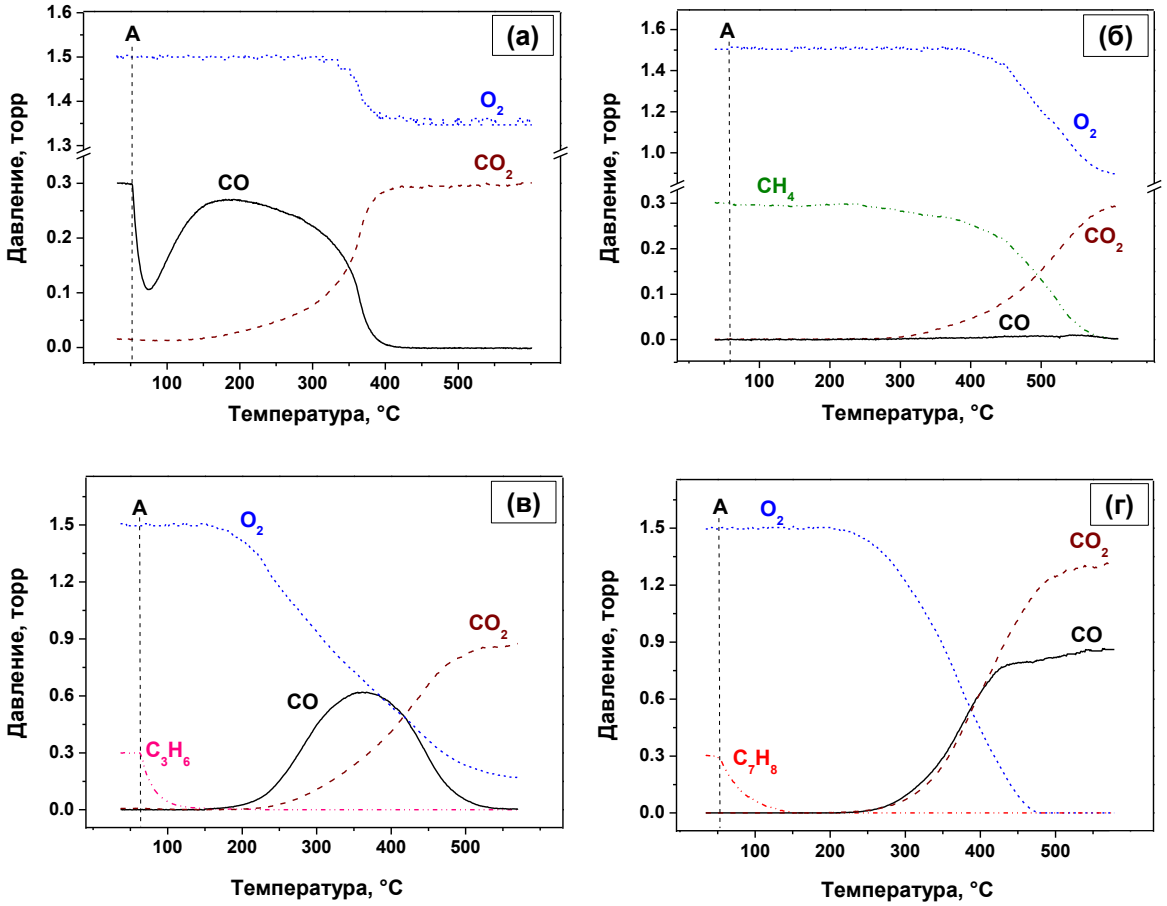


Рисунок 7.5. Концентрационные профили окисления различных субстратов молекулярным кислородом на цеолите 2%FeZSM-5 в температурно-программируемом режиме (50–550 °C; 10 °C/мин) в вакуумной установке: (*а*) – CO; (*б*) – CH_4; (*в*) C_3H_6; (*г*) – C_7H_8. Пунктир А указывает на момент открытия реактора.

Рисунок 7.5*б* иллюстрирует поведение цеолита 2%Fe-ZSM-5 в температурно-программируемой реакции окисления метана молекулярным кислородом. В отличие от CO, метан не адсорбируется на цеолите. В связи с этим, окисление метана начинается при гораздо более высокой температуре (280 °C против 170 °C для CO) с участием поверхностного кислорода, локализованного на

железосодержащих центрах. Основным продуктом окисления является CO_2, хотя CO в незначительном количестве также присутствует. Для вовлечения в реакцию кислорода газовой фазы требуется температура 400 °C и выше.

В случае пропилена и толуола (рисунки 7.5 *в* и *г*), необратимая адсорбция субстрата наблюдается в течение первых 10 минут после открытия реактора. Потребление кислорода из газовой фазы, сопровождаемое образованием CO, происходит, начиная с 160 и 200 °C для пропилена и толуола соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 400 °C в температурно-программируемом реакции окисления пропилена усиливает также и реакцию окисления CO, в результате чего CO_2 становится единственным продуктом. Полное окисление толуола не может быть достигнуто ввиду стехиометрического недостатка кислорода в составе реакционной смеси.

Таким образом, на основе полученных данных, изученные субстраты можно расположить по их реакционной способности в следующий ряд: C_3H_6>CO>$C_6H_5CH_3$>CH_4. Наблюдаемый факт может быть объяснен сильной адсорбцией молекул C_3H_6 и $C_6H_5CH_3$ на поверхности цеолита Fe-ZSM-5, что обеспечивает довольно высокую концентрацию субстратов на поверхности для окисления. Принимая во внимание необратимый характер адсорбции пропилена и толуола на поверхности цеолита, представляется разумным предложить их активацию до процесса окисления.

С целью более детального исследования реакции окисления метана были проведены эксперименты в проточной установке. Температурные зависимости конверсии кислорода и селективности по CO и CO_2 для образца 2%Fe-ZSM-5 приведены на рисунке 7.6. Как видно из графиков, конверсия кислорода при 350 °C не превышает 1 %. Основным продуктом реакции при данной температуре является CO (90 %). Повышение температуры способствует увеличению степени превращения реагентов, а селективность по CO при этом снижается. Так, при 500 °C конверсия O_2 составляет уже 71 %, а концентрации CO и CO_2 соотносятся как 70 : 30. Никаких других продуктов окисления метана (формальдегид, кислородсодержащие соединения) обнаружено не было.

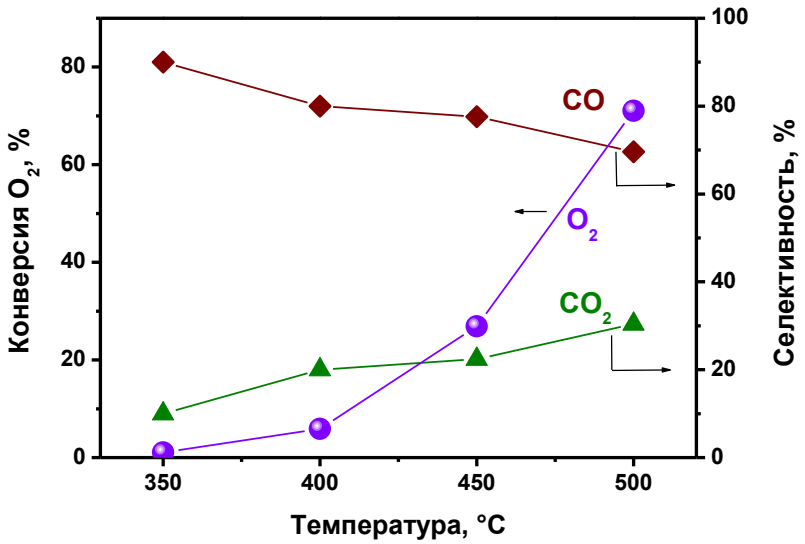


Рисунок 7.6. Состав продуктов окисления метана молекулярным кислородом в проточной установке на цеолите 2%FeZSM-5 в температурном интервале 350-500 °C.

7.3.3. Исследование активности и термической стабильности образцов в условиях ФТС

Синтезированные образцы были испытаны в условиях ФТС. Стандартная реакционная смесь, помимо кислорода и азота, содержит CO и углеводороды (метан, пропилен и толуол). В ряде экспериментов CO или углеводороды были исключены из состава смеси (заменены эквивалентным количеством азота). Для всех исследуемых железосодержащих образцов наблюдали нестандартную форму температурных зависимостей конверсии CO (рисунок 7.7). Видно, что в температурном интервале 150-500 °C конверсия CO принимает отрицательные значения, т.е. концентрация CO на выходе из реактора превышает входную концентрацию. Наблюдаемое явление может быть объяснено только образованием дополнительного количества CO в результате неполного окисления углеводородов.

При анализе полученных зависимостей можно отметить следующее. Поведение катализатора во время первого каталитического цикла характеризует его начальное состояние. Нагрев в реакционной смеси до 320 °C активирует

поверхность образца, что, как правило, приводит к увеличению его активности. Экспериментальная кривая, соответствующая второму каталитическому циклу, находится значительно ниже кривой для первого цикла, что указывает на более высокую адсорбционную емкость цеолита по отношению к углеводородам и его активность в парциальном окислении углеводородов при нагреве реактора. Наблюдаемый эффект активации может быть обусловлен наличием адсорбированных гидроксильных групп на поверхности исходного образца, которые десорбируются при температуре около 300 °C, в результате чего активные центры высвобождаются и становятся доступными для адсорбции углеводородов.

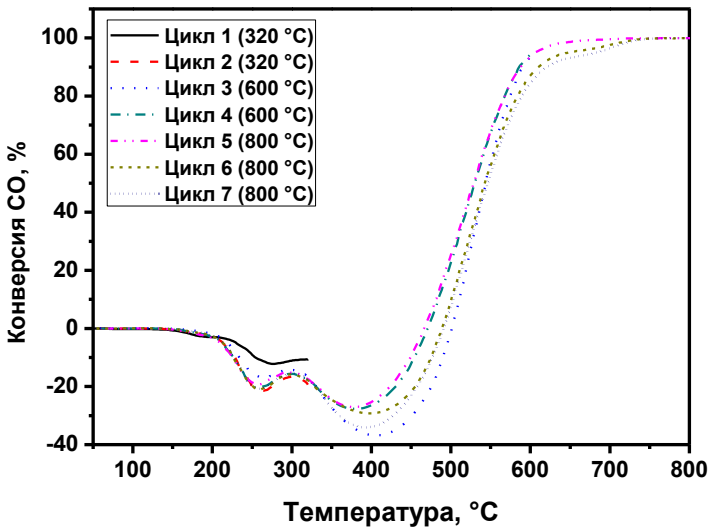


Рисунок 7.7. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца 0.5%Fe-ZSM-5.

Поведение образцов практически не меняется в ходе следующих каталитических циклов при температуре ниже 350 °C. Таким образом, особый интерес представляет температурная область между 350 и 500 °C. В третьем каталитическом цикле образец впервые нагревается до 600 °C в реакционной среде и демонстрирует максимальное количество образовавшегося CO. В четвертом цикле кривая конверсии CO проходит на 15% выше, что может быть связано либо со снижением адсорбционной емкости, либо с деактивацией катализатора. Полное совпадение кривых для четвертого и пятого циклов

указывает на стабильное состояние активных центров 0.5%Fe-ZSM-5 цеолита. Нагрев образца до 800 °C (пятый цикл) приводят к его реактивации, а кривые конверсии CO вновь снижаются (шестой и седьмой циклы). Наблюдаемое после третьего цикла снижение активности катализатора может возникать в результате образования кокса, который впоследствии эффективно удаляется при температурах свыше 600 °C.

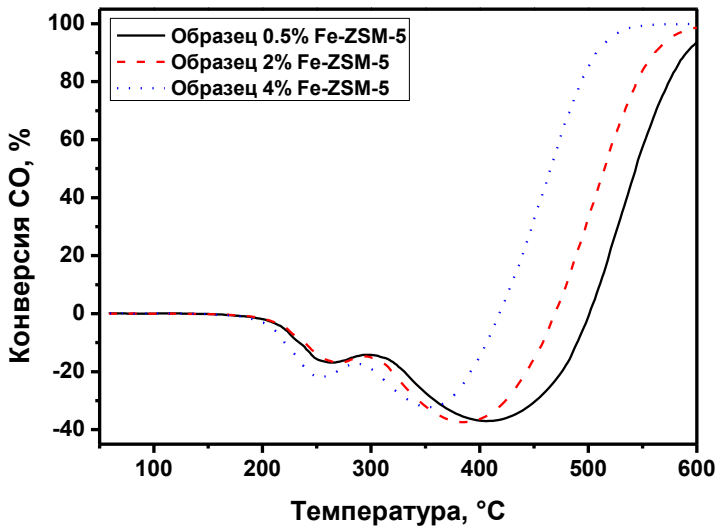


Рисунок 7.8. Сопоставление активности образцов 0.5%Fe-ZSM-5, 2%Fe-ZSM-5 и 4%Fe-ZSM-5 в окислении CO в режиме ФТС (третьи циклы).

На рисунке 7.8 сопоставлены температурные зависимости конверсии CO для трех образцов исследуемой серии. Увеличение концентрации железа в цеолите способствует увеличению адсорбционной емкости цеолита, а также его активности в окислении углеводородов и CO. На это указывает смещение экспериментальных кривых в сторону более низких температур и увеличение количества CO, образовавшегося в температурном интервале 200-250 °C. Схожие результаты по увеличению активности цеолита в окислении метана были получены и другими исследователями [560].

Следует отметить, что различие в формах кривых температурной зависимости и наличие двух явных минимумов при 260 и 395 °C обусловлены разницей в температурах зажигания катализатора в реакциях окисления CO, метана, пропилена и толуола. Можно предположить, что появление избыточного

количества CO при 200–250 °C связано с конверсией наиболее легко окисляемого компонента реакционной смеси (пропилена). Подъем кривой в интервале 250-300 °C, скорее всего, обусловлен началом реакции окисления CO, изначально присутствующего в реакционной смеси и образующегося в результате окисления пропилена. На этом этапе окисляется порядка 75 миллионных долей CO. В диапазоне температур 300-400 °C наблюдаемая конверсия CO снова уменьшается в результате начала реакций окисления метана и толуола. Скорость окисления CO начинает доминировать при температурах свыше 400 °C, в результате чего кривые конверсии CO поднимаются вверх, достигая 100 % при 550–700 °C.

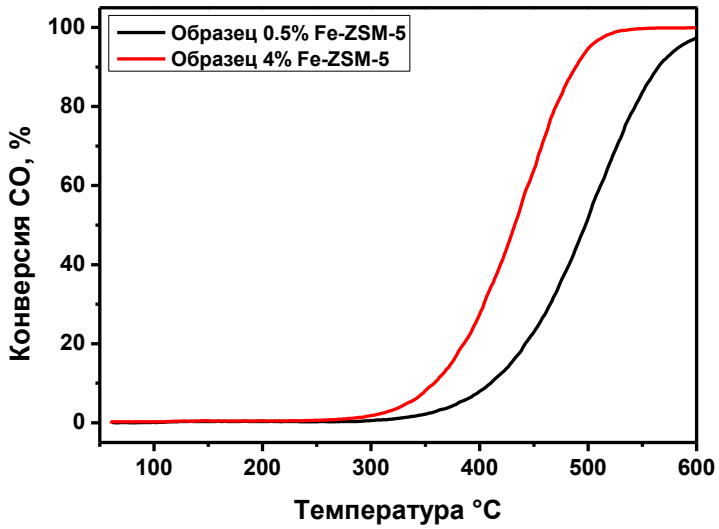


Рисунок 7.9. Сопоставление активности образцов 0.5%Fe-ZSM-5 и 4%Fe-ZSM-5 в окислении CO в условиях ФТС (реакционная смесь без углеводородов; третьи циклы).

С целью проверки высказанных предположений были проведены дополнительные эксперименты с реакционными смесями, из состава которых были удалены CO или углеводороды. Температурные зависимости конверсии CO для цеолитов 0.5%Fe-ZSM-5 и 4%Fe-ZSM-5 в реакционной смеси без углеводородов представлены на рисунке 7.9. Видно, что в данном случае образование дополнительного количества CO не происходит, а экспериментальные кривые имеют типичную S-образную форму. Образец 4%Fe-ZSM-5 с более высоким содержанием железа проявляет более высокую

активность по сравнению с предыдущим экспериментом. Температура достижения 100% конверсии CO практически совпадает с аналогичной температурой, наблюдаемой в случае реакционной смеси, содержащей углеводороды. Температура зажигания катализатора в реакции окисления CO соответствует ~ 250 °C, что подтверждает высказанное ранее предположение.

Исследования образцов в реакционной смеси без CO показали, что образование CO в результате парциального окисления углеводородов действительно происходит в температурном диапазоне 150-500 °C. В качестве примера, на рисунке 7.10 показаны профили концентрации CO для цеолита 0.5%Fe-ZSM-5. Первым начинает окисляться пропилен при 150-250 °C. Далее, при 250 °C стартует реакция окисления CO, а при 300 °C окисляется толуол. Метан является наиболее трудно окисляемым компонентом реакционной смеси, поэтому его окисление начинается при температуре выше 400 °C. На графиках хорошо видно соответствующее плечо в диапазоне температур 410-460 °C.

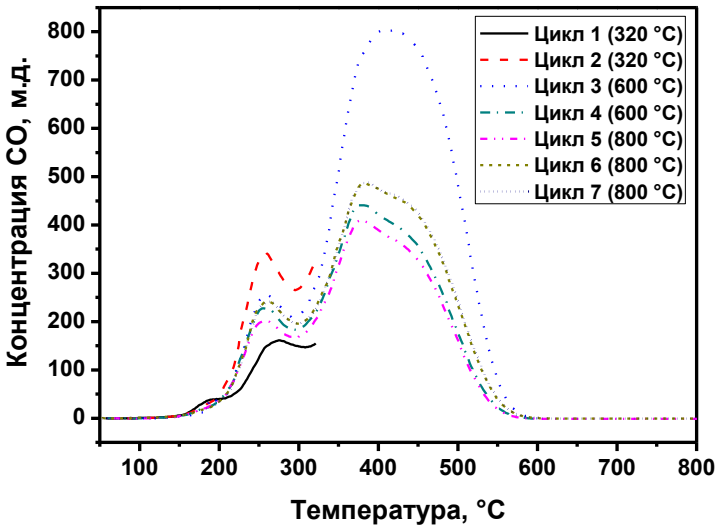


Рисунок 7.10. Температурные зависимости концентрации CO при окислении углеводородов (реакционная смесь без CO) в условиях ФТС для образца 0.5%Fe-ZSM-5.

Важно отметить, что количество выделяемого CO значительно (в 3-8 раз) выше концентрации углеводородов в пересчете на CO. Этот факт может быть объяснен только адсорбцией углеводородов на цеолите при температурах ниже

100 °C. Повышение температуры приводит к парциальному окислению адсорбированных молекул до CO. Таким образом, в условиях моделирования реальных выхлопных газов Fe-ZSM-5 цеолиты ведут себя как катализаторы и адсорбенты, способные улавливать молекулы углеводородов при низких температурах и окислять их при последующем нагреве до CO, а затем до CO_2.

7.3.4. Заключение

В настоящем разделе были представлены результаты исследования серии железосодержащих цеолитов 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), CO начинает окисляться при температурах 220-250 °C. Метан окисляется молекулярным кислородом в интервале 350-500 °C с образованием CO и CO_2, в то время как другие продукты парциального окисления не образуются.

При исследовании образцов в условиях форсированного термического старения было обнаружено образование дополнительного количества CO в температурном интервале 150-500 °C. 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, окисление углеводородов до CO_2 на Fe-ZSM-5 цеолитах протекает в два этапа через стадию образования CO. Увеличение содержания железа способствует увеличению адсорбционной емкости и каталитической активности цеолитов.

Показано, что в последовательных каталитических циклах в режиме ФТС в температурном интервале 350–800 °C 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.

Результаты, представленные в разделе 7.3, опубликованы в совместной статье [561].

7.4. Улавливание углеводородов цеолитами, модифицированными серебром

Отходящие газы двигателей внутреннего сгорания содержат в своем составе насыщенные и ненасыщенные углеводороды, включая наиболее токсичные ароматические соединения. Известно, что ненасыщенные углеводороды наиболее прочно адсорбируются в цеолитах за счёт хемосорбции [193-196]. Их взаимодействие с цеолитами происходит по донорно-акцепторному механизму на кислотных центрах или ионах металлов, находящихся в ионообменных позициях [197-201]. Прочность адсорбции ароматических углеводородов может быть дополнительно увеличена путем ионного обмена H^+ формы цеолита с ионами серебра. Такая модификация цеолитов приводит к смещению колебательной полосы фенильного кольца в сторону больших длин волн из-за усиления связи π-комплекса ароматического кольца с ионом серебра. Смещение соответствующей полосы в ИК спектре указывает на усиление адсорбционного взаимодействия между ароматическим кольцом и центром цеолита [194]. Аналогичные закономерности характерны и для других ненасыщенных углеводородов, например, для пропилена [202].

С другой стороны, известно, что серебросодержащие цеолиты проявляют каталитическую активность в низкотемпературном окислении CO, что позволяет рассматривать их не только как ловушки для углеводородов, но и в качестве каталитически активного компонента [203, 206, 562]. Основным недостатком цеолитов является их хрупкость, что существенно затрудняет их формование и вынуждает производителей использовать различные связующие добавки. Чаще всего для этой цели применяют оксид алюминия. Модификация оксида алюминия серебром может дополнительно улучшить каталитические свойства композитной системы, поскольку композиции состава $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ также успешно используются в процессах окисления CO и углеводородов [563, 564]. Таким образом, в

настоящем разделе будут рассмотрены адсорбционно-каталитические свойства различных цеолитов (β, Y, ZSM-23, ZSM-5), модифицированных серебром.

7.4.1. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита β

В данном исследовании были использованы цеолиты β с модулями 25 и 36. После модифицирования цеолитов серебром их состав был уточнен методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра Solaar ICE-3000. Результаты представлены в таблице 7.4. Видно, что во всех случаях отклонение от заданной величины не превышает 15%.

Таблица 7.4. Состав серебросодержащих цеолитов β по данным атомно-абсорбционной спектроскопии.

№	Образец	Модуль (SiO_2/Al_2O_3)	Содержание Ag, %
1	2%Ag–β(25)	25	1.7
2	6%Ag–β(25)	25	5.5
3	8%Ag–β(25)	25	6.9
4	10%Ag–β(25)	25	11.1
5	2%Ag–β(36)	36	1.8
6	4%Ag–β(36)	36	3.7
7	6%Ag–β(36)	36	5.6
8	10%Ag–β(36)	36	10.9

Введение серебра в структуру цеолита влияет на его текстурные свойства. На рисунке 7.11 показано влияние концентрации серебра на удельную поверхность β-цеолита с модулем 25. При введении 6% серебра удельная поверхность уменьшается примерно на 100 $м^2/г$. Дальнейшее увеличение содержания серебра до 10% дополнительно снижает поверхность на 60 $м^2/г$. Аналогичную зависимость наблюдали и в случае β-цеолита с модулем 36. В то же время, тестирование образцов в экспериментах по адсорбции/десорбции толуола показало, что общее количество адсорбированного толуола, включая его слабо- и прочносвязанные формы, увеличивается с ростом содержания серебра (рисунок

7.12). Максимальное количество толуола, адсорбированного на 8%Ag-β(25) и 6%Ag-β(36) цеолитах, достигает 18 мг/г.

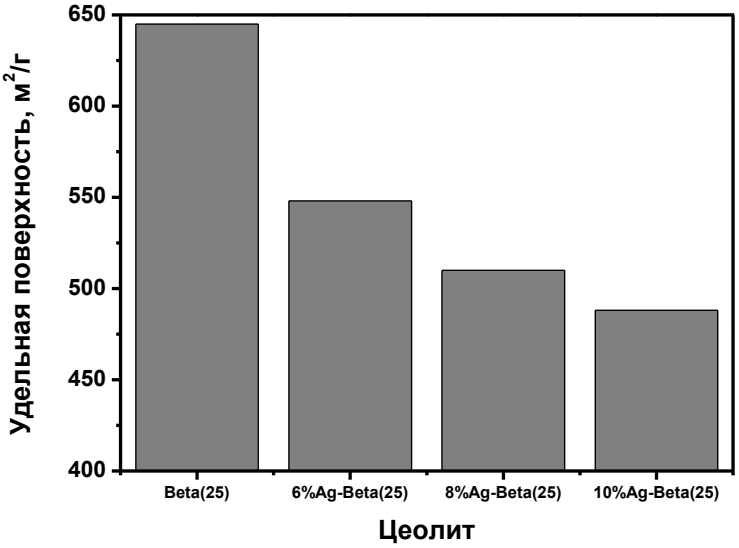


Рисунок 7.11. Удельная поверхность H^+-β и Ag-β цеолитов (модуль 25).

Дальнейшее увеличение содержания серебра до 10 % ухудшает адсорбционные свойства обоих цеолитов. Следует подчеркнуть, что соотношение прочносвязанного толуола (десорбция в интервале 200-400 °C) к слабосвязанному толуолу (десорбция в интервале 100-200 °C) меняется от 1:7 до 1:35 при увеличении концентрации серебра от 2 до 8 %. Можно предположить, что серебро в образцах находится как минимум в двух состояниях. Первое состояние, ответственное за сильную адсорбцию толуола, преобладает при низком содержании серебра. Вероятнее всего, это состояние соответствует кластерам серебра, сформировавшимся в результате ионного обмена. Второе состояние может соответствовать наночастицам Ag или ионам Ag^+, наличие которых улучшает слабую адсорбцию толуола. Следует отметить, что в случае цеолита β(25), количество прочносвязанного толуола плавно увеличивается с ростом концентрации серебра, в то время как для цеолита β(36) оно практически не изменяется.

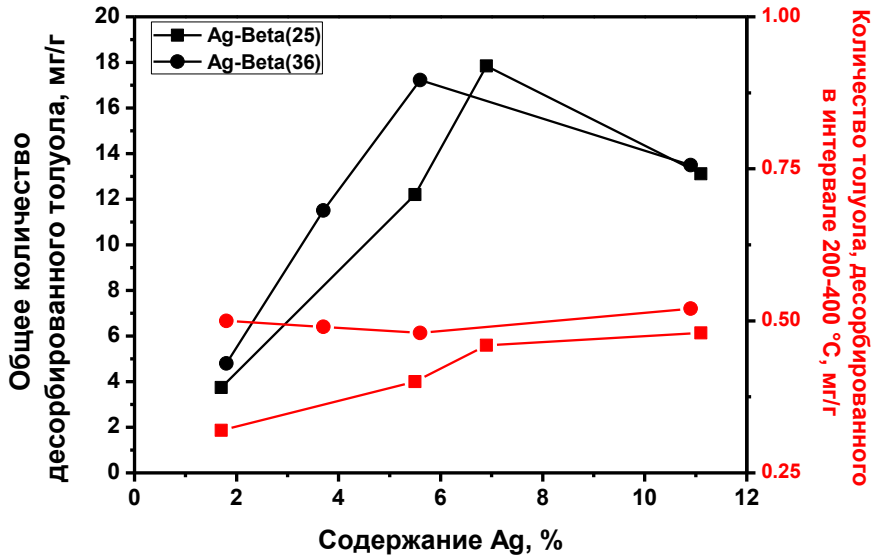


Рисунок 7.12. Адсорбционно-десорбционные свойства Ag-β цеолитов с модулями 25 и 36.

Образцы были исследованы методами ИК и ЭСДО спектроскопии, а также просвечивающей электронной микроскопией. По данным ИК спектроскопии, введение серебра в цеолиты в количестве 8% и более существенно меняет их структуру. Термическое старение серебросодержащих образцов в течение 52 ч приводит к формированию структуры, идентичной структуре исходного (чистого) цеолита. ЭСДО спектры для серии образцов на основе цеолита β(25) представлены на рисунке 7.13. Из сравнения спектров для цеолитов 8%Ag-β(25) и β(25) видно, что единственным отличием является наличие абсорбционной полосы при 270 нм в случае серебросодержащего образца. Несмотря на относительно большое содержание серебра в образце, спектр не содержит абсорбционных полос в регионе 350-900 нм, что характерно для плазмонного резонанса поглощения частиц и кластеров серебра. Таким образом, это свидетельствует о существовании серебра в форме Ag^{+} ионов.

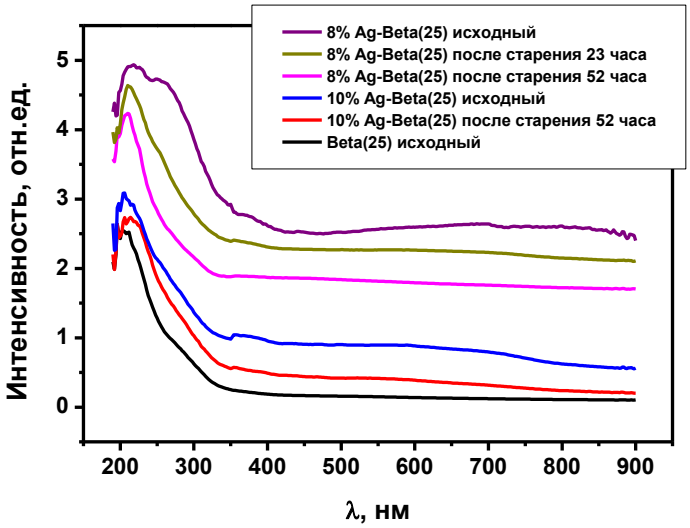


Рисунок 7.13. ЭСДО спектры исходных и состаренных Ag-β цеолитов. Спектр чистого β цеолита представлен для сравнения.

Поскольку абсорбционная полоса при 270 нм исчезает в спектре образца 8%Ag-β(25) после процедуры термического старения, можно заключить, что электронная структура β-цеолита изменяется из-за интеркаляции ионов серебра в структуру цеолита. Спектр образца 8%Ag-β(25), состаренного в течение 23 ч, также содержит абсорбционные полосы в регионе 500-800 нм, что указывает на присутствие довольно крупных металлических частиц, а также частично окисленных форм серебра. С увеличением продолжительности процедуры термического старения возрастает интенсивность поглощения, что указывает на рост количества металлических частиц Ag. Следует также отметить, что, согласно данным ЭСДО, исходный 10%Ag-β(25) образец содержит металлические частицы, которые заметно увеличиваются в размере после старения в течение 52 ч.

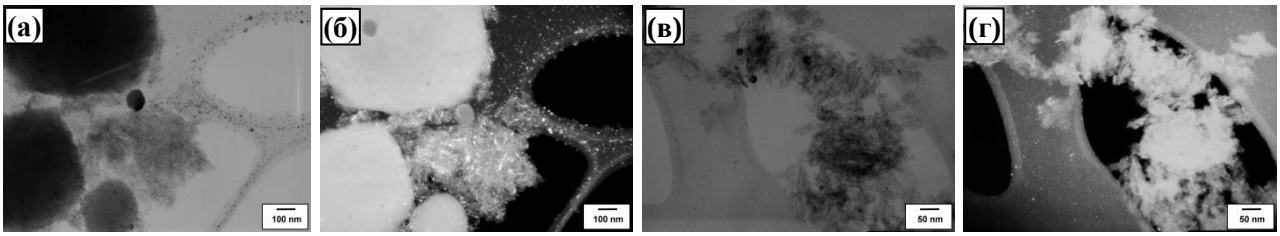


Рисунок 7.14. Светлопольные (*а*, *в*) и темнопольные (*б*, *г*) микроснимки Ag-β цеолитов: *а*,*б* – 8%Ag-β(25); *в*,*г* – 10%Ag-β(25).

На рисунке 7.14 представлены микроскопические изображения для 8%Ag-β(25) и 10%Ag-β(25) образцов. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными ЭСДО. Крупные частицы серебра, расположенные вне структуры цеолита, хорошо видны в обоих случаях. Наличие крупных агломератов объясняет ухудшение адсорбционных свойств серебросодержащих цеолитов по отношению к толуолу, в случаях, когда содержание серебра превышает 8%. Данное наблюдение подтверждает предположение, что агломерированные частицы являются преобладающей формой серебра в таких образцах.

7.4.2. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита Y

Среди микропористых цеолитов с упорядоченной структурой цеолит Y привлекает особое внимание исследователей. Он был неоднократно использован в качестве эффективного адсорбента для улавливания CO_2 и летучих органических соединений [565-569]. В частности, известно, что толуол, являющийся наиболее токсичным компонентом отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, может быть прочно адсорбирован цеолитом Y [569]. В настоящем исследовании были синтезированы и испытаны образцы Ag/Y цеолита, содержащие серебро в количестве 5 и 10 мас.%. На рисунке 7.15 представлен концентрационный профиль адсорбции/десорбции толуола для образца 10% Ag/Y. Отметим, что все образцы содержали 50 % цеолита и 50 % связующего (γ-Al_2O_3). Как следует из адсорбционной ветви профиля, серебросодержащий цеолит Y интенсивно адсорбирует толуол, демонстрируя при этом очень высокую адсорбционную емкость. Адсорбированный толуол представлен слабо- и прочносвязанными формами. Интегрирование десорбционных пиков с учетом количества поглощенного субстрата позволило сделать оценку соотношения этих форм: порядка 55 % адсорбированного толуола находится в слабосвязанном состоянии; 40 % толуола приходится на прочносвязанные формы; около 5 % соответствует толуолу, оставшемуся в цеолите после десорбции. Остаточный толуол предположительно находится в виде коксовых отложений. Неполная десорбция

непредельных углеводородов уже была описана в разделе 7.2. Для прецизионного изучения процесса образования кокса были проведены дополнительные эксперименты в вакуумной установке. В качестве модельных субстратов использовали пропилен и толуол. Полученные результаты представлены на рисунках 7.16-7.18.

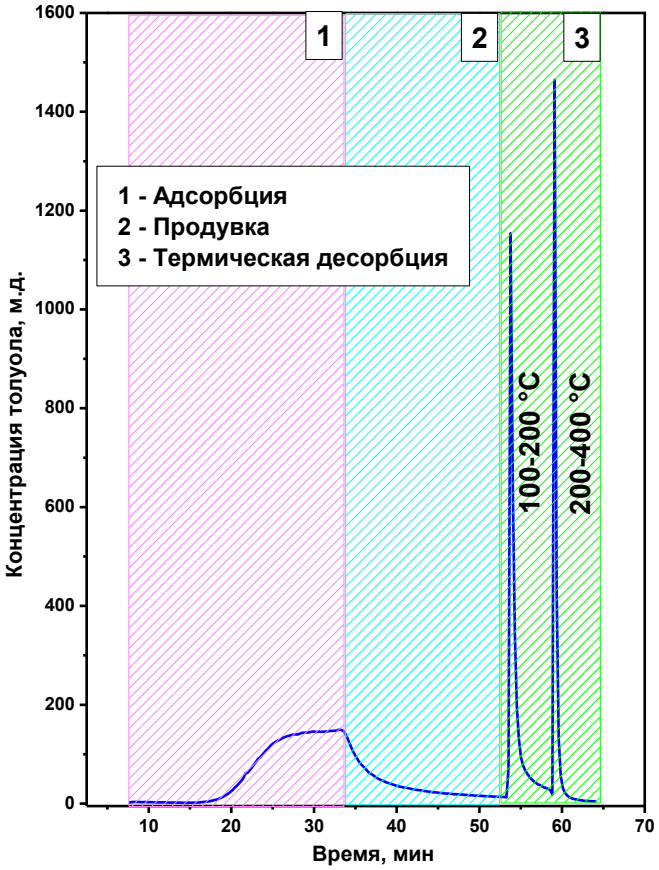


Рисунок 7.15. Концентрационный профиль адсорбции/десорбции толуола для образца 10% Ag/Y.

Для того чтобы определить характер адсорбции пропилена (обратимая или необратимая адсорбция) в реактор, содержащий образец 5% Ag/Y, подали 0.5 торр пропилена. Адсорбцию проводили в течение 3 минут при температуре 100 °C, с последующим вымораживанием его в ловушку при нагревании образца до 450 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Количество обнаруженного в ловушке пропилена составило ~ 90 % от исходного количества. Можно заключить, что в этих условиях вклад необратимой адсорбции является незначительным (~ 10 % от адсорбированного пропилена).

На следующем этапе были проведены эксперименты с 2 торр пропилена в режиме температурно-программируемой десорбции (ТПД-1 на рисунке 7.16). Видно, что пропилен адсорбируется довольно сильно. Количество адсорбированного пропилена при 100 °С составило около 8×10^{19} молекул/г или 6 мг/г цеолита. На рисунке 7.16 данные приведены только до температуры 275 °С. При дальнейшем повышении температуры пропилен почти не десорбируется, а разлагается с образованием кокса, водорода и воды. С целью определения количества кокса на образце была предпринята попытка выжечь его кислородом при 450 °С. Однако, при оценочном количестве образовавшегося кокса на уровне 1.1×10^{20} атомов углерода на грамм цеолита, прокаливание образца в кислороде в течение 1 часа привело к выделению CO_2 в количестве, как минимум на 2 порядка меньше ожидаемого. Замена кислорода на N_2O не изменила ситуацию существенно.

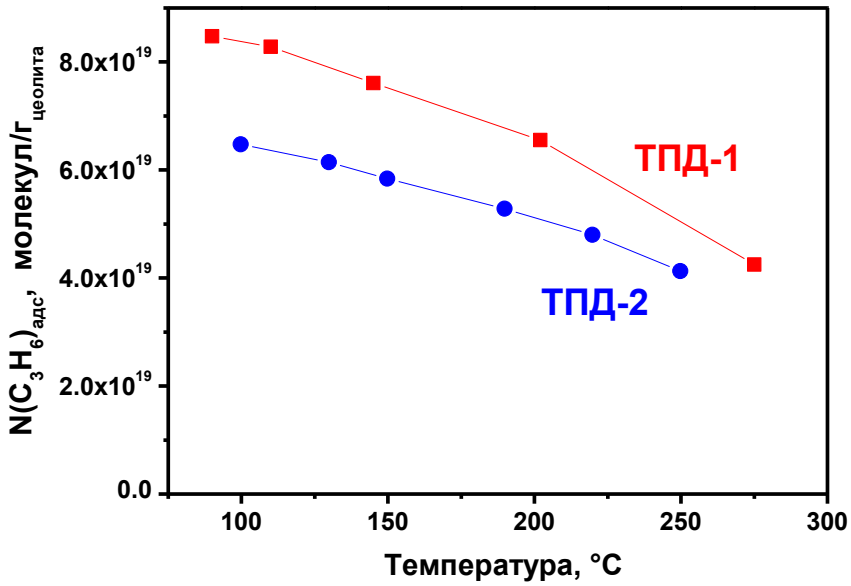


Рисунок 7.16. Адсорбция 2 торр пропилена на 5%Ag/Y.

При повторном эксперименте с этим же образцом (ТПД-2) в реактор было подано 1.5 торр пропилена. Как видно из рисунка 7.16, получены сходные результаты, однако величина адсорбции заметно меньше, что может быть связано с частичной дезактивацией катализатора вследствие необратимого процесса образования кокса. Количество водорода, выделившегося до 450 °С, составило

0.313 торр (2.9×10^{19} молекул/г), а количество необратимо адсорбировавшегося пропилена ~ 0.4 торр (3.7×10^{19} молекул/г). Таким образом, оценочно 25-30 % пропилена превратилось в кокс. Об образовании кокса также свидетельствует изменение цвета образца со светло-серого на черный. При последующей прокалке в кислороде при 450 °С образование CO_2 не наблюдали, что указывает на необратимость процесса коксообразования.

Толуол адсорбируется при 100 °С примерно в тех же количествах, что и пропилен (рисунок 7.17). В отличие от пропилена, количество десорбировавшегося толуола оказывается заметно большим. При температурах выше 350 °С толуол на цеолите также начинает разлагаться, однако при этом наблюдалось образование значительных количеств CH_4.

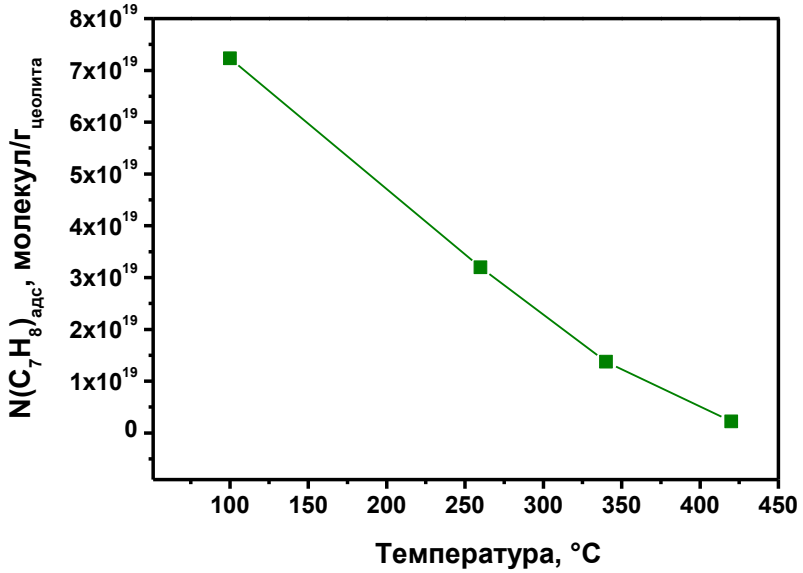


Рисунок 7.17. Адсорбция 1 торр толуола на 5%Ag/Y.

Результаты эксперимента по совместной адсорбции пропилена и толуола представлены на рисунке 7.18. Видно, что пропилен и толуол при 100 °С в начальный момент времени адсорбируются примерно одинаково. Дальнейшая выдержка образца при 100 °С показывает, что толуол продолжает адсорбироваться, в то время как давление пропилена практически не меняется. При нагреве до 150-200 °С пропилен начинает десорбироваться, в то время как толуол продолжает быть практически полностью адсорбированным. Десорбция толуола начинается лишь при температурах выше 200 °С, а при 350 °С количества

пропилена и толуола в газовой фазе становятся практически одинаковыми. Видно, что 25-30 % субстратов остаются в цеолите в виде кокса.

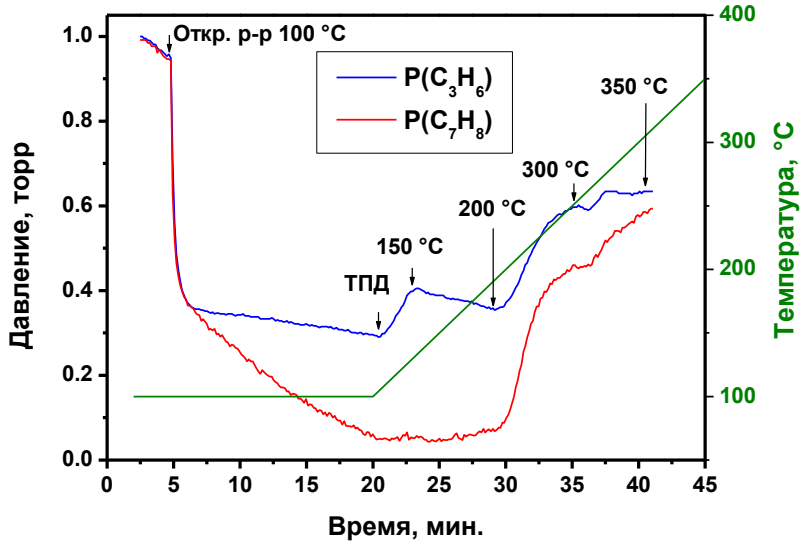


Рисунок 7.18. Совместная адсорбция и температурно-программируемая десорбция в интервале 100-350 °C (10 °C/мин) смеси 1 торр пропилена + 1 торр толуола на цеолите 5%Ag/Y.

На следующем этапе исследования образцы были протестированы в условиях ФТС. Соответствующие температурные зависимости представлены на рисунке 7.19. Видно, что в зависимости от содержания серебра, высокотемпературное поведение образцов существенно различается. В случае образца 5%Ag/Y (рисунок 7.19*а*), значимой каталитической активности в температурном интервале 50-600 °C не наблюдалось. При температурах выше 500 °C значения конверсии CO становятся отрицательными, что указывает на образование дополнительного количества CO в результате парциального окисления углеводородов, адсорбированных на серебросодержащих центрах цеолита. Отсутствие низкотемпературной активности образца в области 50-350 °C свидетельствует в пользу того факта, что практически все серебросодержащие центры цеолита недоступны молекулам CO ввиду их блокировки адсорбированными углеводородами. В случае образца с высоким содержанием серебра (10%Ag/Y, рисунок 7.19*б*), низкотемпературная активность наблюдается в первых трех циклах. Всего скорее, появление активности связано с

нахождением части серебра на внешней поверхности цеолита в виде наночастиц. Подобные наночастицы не участвуют в процессах адсорбции углеводородов, в результате чего доступны молекулам CO и в силу малого размера проявляют каталитическую активность. Прогрев данного образца до температуры 500 °C и выше приводит к поверхностной миграции наночастиц серебра, в результате чего они частично уходят в поровое пространство цеолита, либо агломерируют до более крупных частиц. Оба эти сценария исключают их из участия в каталитическом процессе, что и отображается в потере низкотемпературной активности, начиная с четвертого цикла (рисунок 7.19*б*).

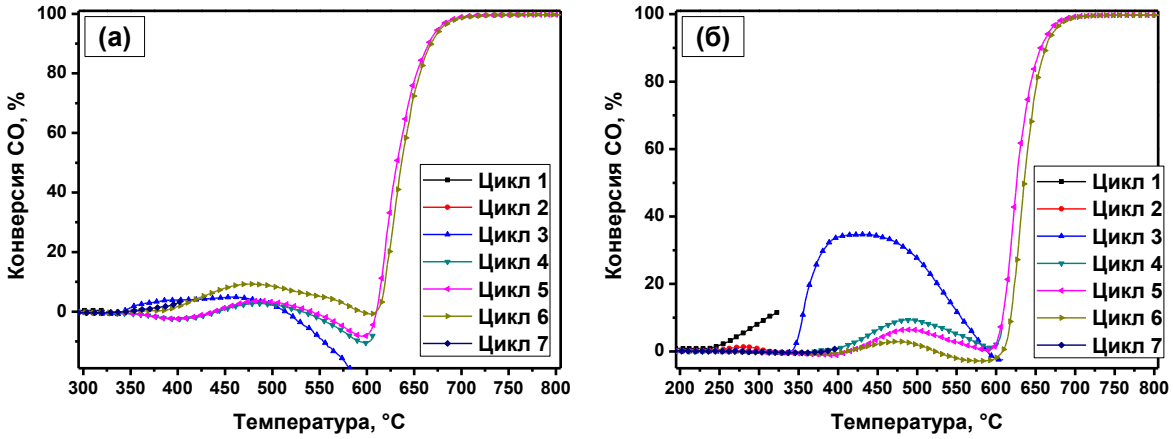


Рисунок 7.19. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образцов 5%Ag/Y (*а*) и 10%Ag/Y (*б*).

Следует отметить, что модифицирование цеолита Y серебром не приводит к значимым изменениям его структуры. Высокотемпературная обработка Ag/Y цеолита также не оказывает особого влияния (рисунок 7.20). Для обоих образцов (5%Ag/Y и 10%Ag/Y) рефлексы, соответствующие металлическому серебру, хорошо видны. Согласно литературным данным [570], появление металлического серебра может быть связано с его самовосстановлением. РФА дифрактограммы образца 5%Ag/Y до и после ФТС практически совпадают. В случае образца 10%Ag/Y, который проявлял низкотемпературную активность в первых трех циклах, интенсивность рефлексов Ag^0 становится заметно ниже после процедуры термического старения. Данный факт подтверждает сделанное предположение, что часть серебра, локализованного на внешней поверхности цеолита, мигрирует

внутрь порового пространства, где занимает свободные позиции вблизи кислотных центров цеолита.

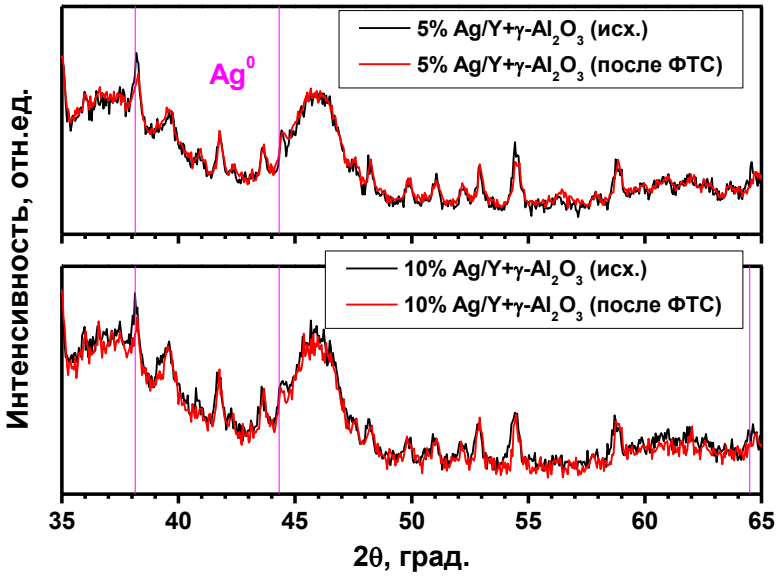


Рисунок 7.20. РФА дифрактограммы образцов 5%Ag/Y и 10%Ag/Y до и после тестирования в условиях ФТС.

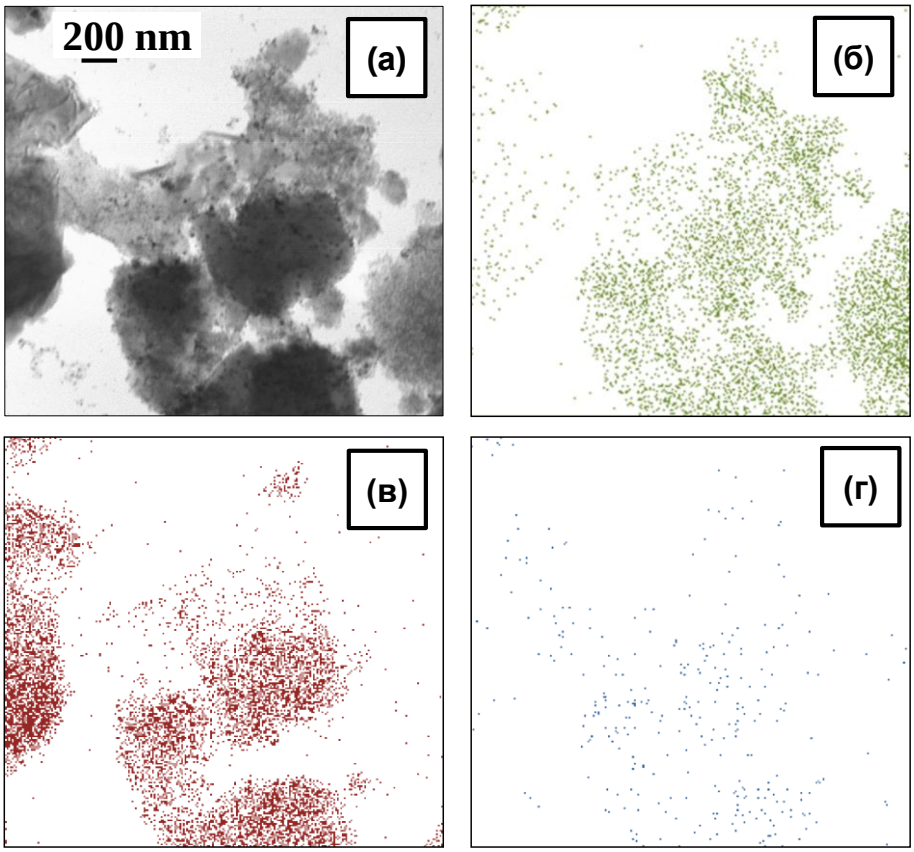


Рисунок 7.21. Микроснимок ПЭМ образца 10%Ag/Y (*а*) и элементное картирование: Al (*б*); Si (*в*); Ag (*г*).

Наличие наночастиц серебра на внешней поверхности цеолита Y также подтверждается данными метода ПЭМ. На рисунке 7.21 показан микроснимок и соответствующее ему элементное картирование. Видно, что частицы серебра достаточно равномерно распределены по поверхности цеолита.

7.4.3. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-23

В данном исследовании были изучены адсорбционно-каталитические свойства цеолита ZSM-23, модифицированного серебром, как компонента адсорбционного блока. Известно, что узкие линейные поры цеолита ZSM-23 оказывают стерическое влияние на процессы превращения углеводородов в каналах цеолита, например, на изомеризацию ксилолов и метилирование толуола [571]. Выбор цеолита обусловлен линейной структурой его каналов, что должно способствовать удержанию модельного вещества – толуола, за счёт диффузных затруднений, до температуры зажигания трёхмаршрутного катализатора. Для достижения более сильного взаимодействия модельного вещества с цеолитом использовали модифицирование цеолита ионообменным серебром, образующего с ненасыщенными углеводородами более прочный π-комплекс.

Следует отметить, что, как и в случае цеолита β, модификация цеолита ZSM-23 серебром, направленная на улучшение его взаимодействия с ароматическими углеводородами, существенно влияет на структурные и текстурные свойства цеолита. Так, образцы исходного и серебросодержащего цеолитов ZSM-23 были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Как показано на рисунке 7.22*а*, введение 5 мас.% серебра снижает удельную поверхность в два раза. Последующее термическое старение образца в условиях ФТС приводит к дальнейшему снижению поверхности. Распределение пор по размеру для образцов HZSM-23 и Ag-HZSM-23 представлено на рисунке 7.22*б*. Очевидно, что вклад мелких пор значительно снизился после введения серебра, в то время как объем крупных пор (100 нм и выше) остался прежним. Таким образом, можно предположить, что частицы серебра блокируют каналы

цеолита, что и приводит к исключению пор диаметром 2-20 нм из участия в адсорбционно-десорбционных процессах.

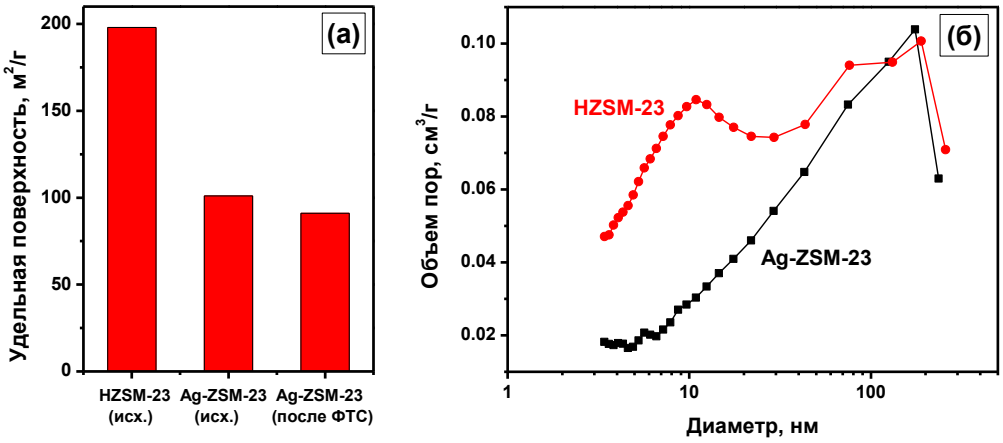


Рисунок 7.22. Удельная поверхность (*а*) и распределение пор по размерам (*б*) для цеолита ZSM-23 до и после введения серебра. Все образцы содержат связующее – оксид алюминия.

Профили концентрации толуола для чистого оксида алюминия, используемого в качестве связующего, и образцов HZSM-23 и Ag-ZSM-23 представлены на рисунке 7.23*а*. Большая часть толуола, адсорбированного на образце HZSM-23, представлена физически адсорбированными формами, которые десорбируются на стадии продувки. Количество слабо- и прочносвязанного толуола, десорбирующегося в температурных диапазонах 100-200 °C и 200-400 °C, максимально в случае серебросодержащего образца Ag-ZSM-23 (рисунок 7.23*а*). Рисунок 7.23*б* демонстрирует соотношение слабо- и прочносвязанных форм толуола для исследуемых образцов. Как видно, введение серебра увеличивает количество обоих форм.

Результаты тестирования образцов в условиях ФТС показали, что образец HZSM-23, не содержащий серебро, не проявлял каталитическую активность, в то время как серебросодержащий образец был каталитически активен в исследуемом температурном диапазоне. Соответствующие экспериментальные кривые для третьего, пятого и седьмого циклов представлены в рисунке 7.24. Видно, что окисление CO начинается при температурах ~ 320 °C, а при 400 °C процесс окисления прерывается вплоть до 550 °C. Можно предположить две причины

наблюдаемой температурной зависимости. Прежде всего, углеводороды, адсорбируясь на цеолите, могут подвергаться парциальному окислению с образованием CO, тем самым искажая данные о конверсии CO. Во-вторых, частицы серебра, расположенные на внешней поверхности цеолита, могут подвергаться дезактивации по причине агломерации или миграции с цеолита на оксид алюминия в неактивной форме. Повышение температуры старения до 600 °C (цикл 5) приводит к более значительной дезактивации образца, в основном обусловленной второй причиной. Наконец, после старения при температуре 800 °C экспериментальная кривая слегка смещается в сторону более низких температур, что указывает на увеличение активности серебра, мигрировавшего на оксид алюминия, из-за происходящих процессов реактивации.

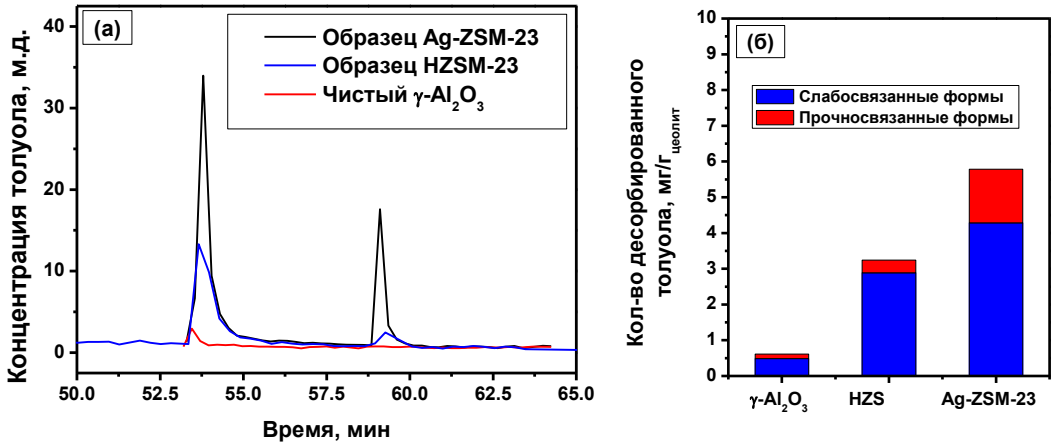


Рисунок 7.23. (*а*) Профили концентрации толуола для чистого оксида алюминия и образцов HZSM-23 и Ag-ZSM-23 на этапе термической десорбции. (*б*) Соотношение слабо- и прочносвязанных форм адсорбированного толуола для этих же образцов.

Образцы в исходном состоянии и после старения в условиях ФТС были проанализированы методом РФА. В соответствии с полученными данными, модифицирование цеолита ZSM-23 серебром, в отличие от цеолита Y, существенно меняет структуру цеолита. Заметные изменения происходят уже во время процедур приготовления, включающих прокаливание при 400 °C в течение 2 часов. На рисунке 7.25 показаны соответствующие РФА дифрактограммы для образца 5%Ag-ZSM-23 до и после ФТС, а также дифрактограмма чистого цеолита

ZSM-23. На рисунке отчетливо видно, что несколько рефлексов, относящихся к структуре цеолита, снижаются по интенсивности.

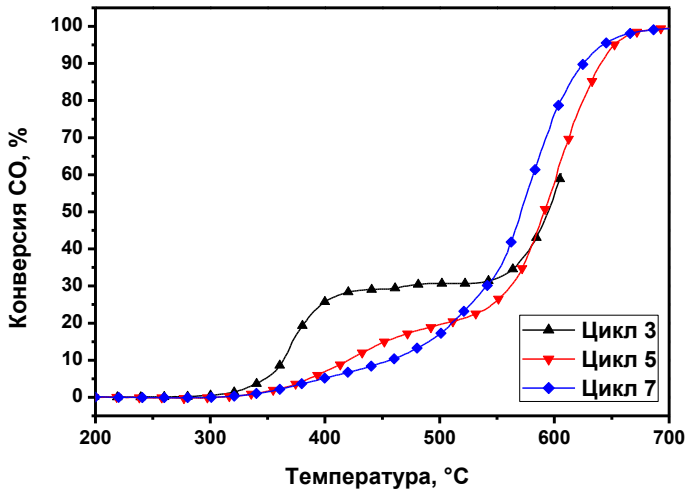


Рисунок 7.24. Температурные зависимости конверсии CO в условиях ФТС для образца 5%Ag-ZSM-23.

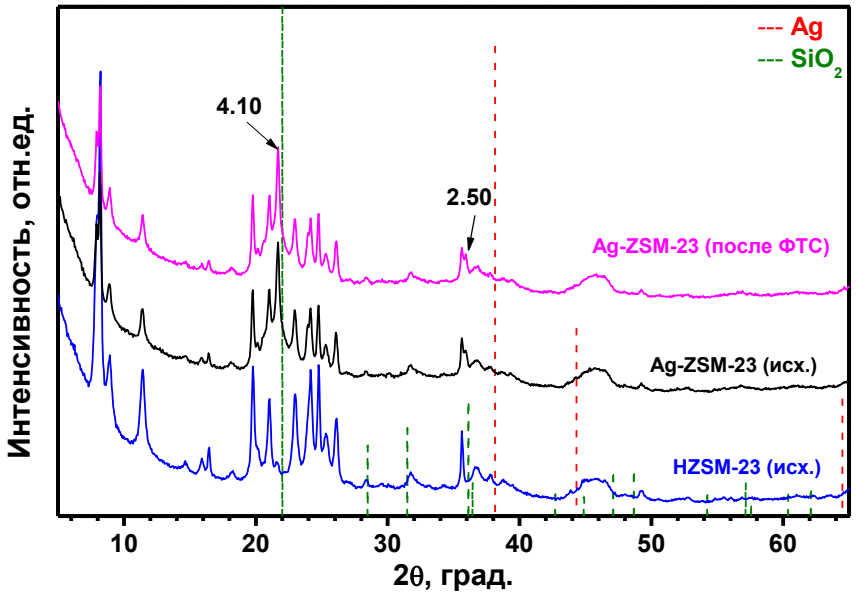


Рисунок 7.25. РФА дифрактограммы образца 5%Ag-ZSM-23 до и после ФТС. Дифрактограмма чистого цеолита ZSM-23 представлена для сравнения.

Во-вторых, появились два новых рефлекса, соответствующих межплоскостным расстояниям 4.1 и 2.5 Å. Расстояния 4.04 и 2.49 Å, довольно близкие к полученным значениям, характерны для структуры кристобалита. Таким образом, можно сделать вывод, что изменения структуры серебросодержащего цеолита ZSM-23 начинаются уже при температуре 400 °C.

Поскольку прокаливание чистого цеолита при аналогичных условиях не привело к образованию фазы кристобалита, данный эффект может быть однозначно отнесен к наличию серебра в образце. Следует также отметить, что частицы серебра, расположенные на внешней поверхности цеолита, были декорированы тонкой пленкой аморфного оксида кремния.

На рисунке 7.26 представлены ПЭМ изображения цеолита Ag-ZSM-23 в начальном состоянии и после тестирования в режиме ФТС. Как следует из снимков, большая часть серебра преимущественно локализована на внешней поверхности цеолита (рисунок 7.26*а*). Несмотря на относительно низкое содержание серебра (5 мас.%), хорошо видны как мелкодисперсные, так и крупные частицы. Ранее уже отмечалось, что форсированное термическое старение приводит к агломерации частиц серебра и их переносу с цеолитной части композита на оксид алюминия, используемый в качестве связующего. Данные метода ПЭМ подтверждают это предположение. После обработки образца в условиях ФТС частицы стали больше в размере, а их количество уменьшилось (рисунок 7.26*б*).

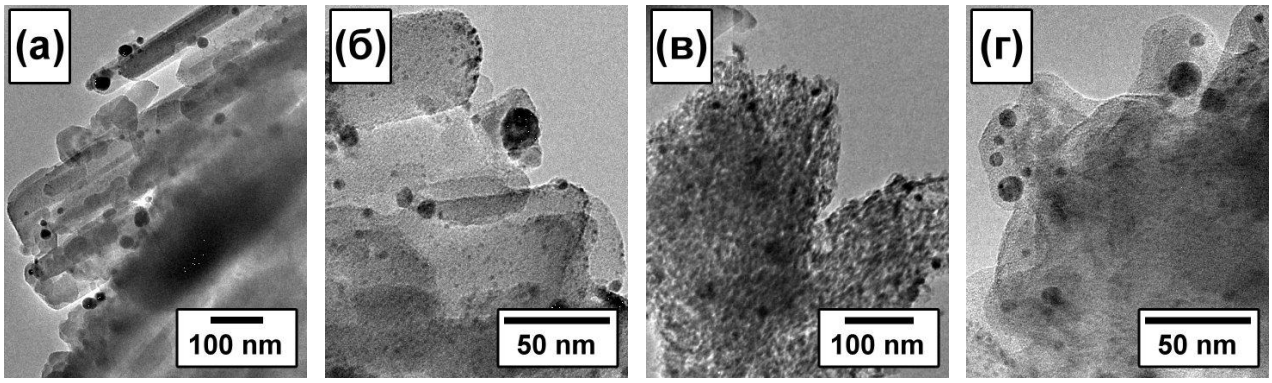


Рисунок 7.26. Микроснимки ПЭМ образца 5%Ag-ZSM-23 в исходном состоянии (*а*) и после ФТС (*б, в, г*).

На рисунке 7.26*в* показан участок образца, на котором хорошо виден оксид алюминия. Частицы серебра можно легко наблюдать на поверхности γ-Al_2O_3, что дополнительно свидетельствует о поверхностной миграции серебра в исследуемом температурном диапазоне. Часть мигрирующих частиц встречаются друг с другом и объединяются в более крупные агломераты, в то время как другая

часть переходит на оксид алюминия. Декорирование частиц серебра, оставшихся на поверхности цеолита, также наблюдали просвечивающей микроскопией (рисунок 7.26*г*). В реакционных условиях оксид кремния выходит из решетки цеолита и покрывает частицы серебра, причем наличие серебра в образце облегчает этот процесс. Аналогичные наблюдения описаны и в литературе. Например, Yang и соавторы заметили, что отжиг серебросодержащих образцов при температуре 300 °C и выше на воздухе приводит к образованию кремниевых структур на поверхности кластеров серебра [572]. Данные элементного картирования (рисунок 7.27) подтверждают факт обогащения поверхности образцов оксидом кремния.

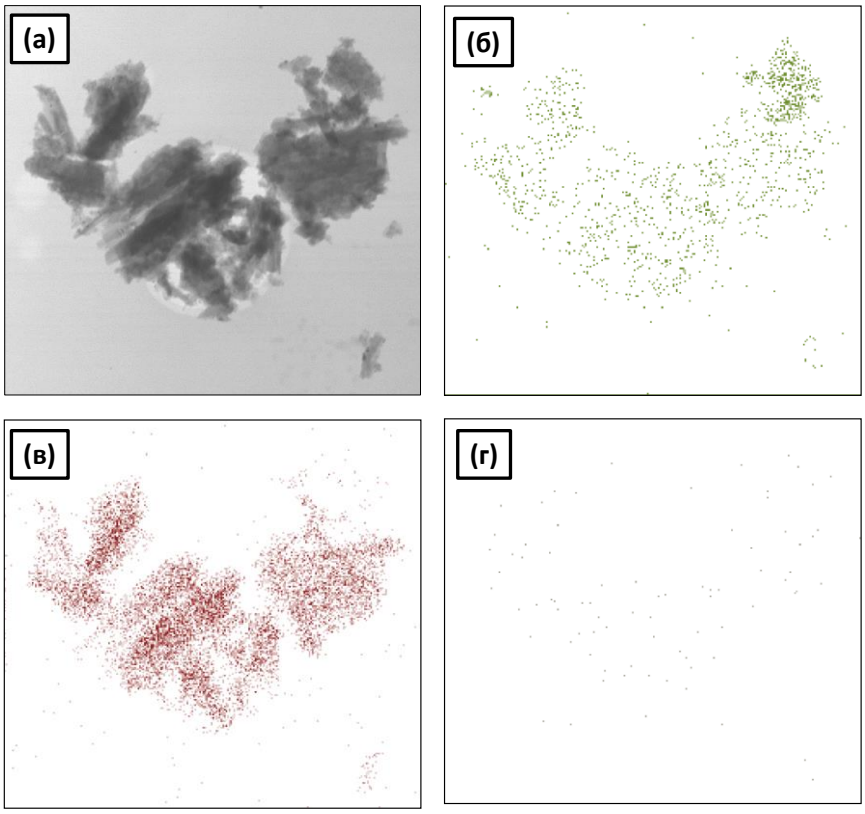


Рисунок 7.27. Микроснимок (*а*) и картирование образца 5%Ag/ZSM-23 после ФТС: Al (*б*); Si(*в*); Ag(*г*).

7.4.4. Адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-5

Наибольшие интерес для исследования адсорбционно-десорбционных свойств представлял цеолит ZSM-5, модифицированный серебром. Уникальная пористая структура данного цеолита сделала его достаточно популярным для

различных адсорбционных и каталитических приложений [193, 194, 198, 200, 201, 204, 562]. Поэтому именно для данного цеолита было проведено детальное исследование влияния концентрации нанесенного серебра, модуля цеолита, состава реакционной среды и т.д. на адсорбционно-десорбционные и каталитические свойства.

Типичные концентрационные профили адсорбции/десорбции толуола в сухих и влажных условиях для серии цеолитов Ag-ZSM-5 представлены на рисунке 7.28. Как видно, цеолит, содержащий 3 мас.% Ag, гораздо более эффективен в адсорбции толуола, чем цеолит HZSM-5, не содержащий серебро. Профили десорбции толуола также довольно сильно различаются для данных образцов (рисунок 7.28*б*). Для всех образцов характерно наличие пика десорбции в области 100-200 °C, что соответствует слабосвязанным формам толуола. Введение серебра в цеолит приводит к появлению большого высокотемпературного пика десорбции (200-400 °C), относящегося к прочносвязанным формам субстрата. Также следует отметить, что количество адсорбированного толуола практически не зависит от концентрации серебра в диапазоне 3-7 мас.%, в то время как для образца 10%Ag-ZSM-5 зафиксировано наименьшее количество адсорбированного толуола. Согласно профилям десорбции, для всех серебросодержащих образцов характерно наличие толуола в слабо- и прочносвязанной формах. Данные о соотношении этих форм сведены в таблице 7.5. Можно заключить, что для сильной адсорбции толуола необходимо наличие серебра в цеолите. Увеличение содержания серебра более 7 мас.% заметно увеличивает адсорбционную емкость цеолита к отношению прочносвязанным формам толуола. Из литературы известно [194], что толуол слабо адсорбируется на Н-форме цеолита ZSM-5, в то время как введение ионообменного серебра существенно усиливает взаимодействие субстрата и адсорбента. Таким образом, наблюдаемое увеличение адсорбционной емкости и силы абсорбции можно связать с увеличением количества Ag^{+} ионов. Непропорциональная зависимость количества прочносвязанного толуола от общего содержания серебра в образце указывает на то, что только часть серебра

находится в виде ионообменных Ag^+ форм, в то время как избыточная часть серебра локализована на внешней поверхности цеолита.

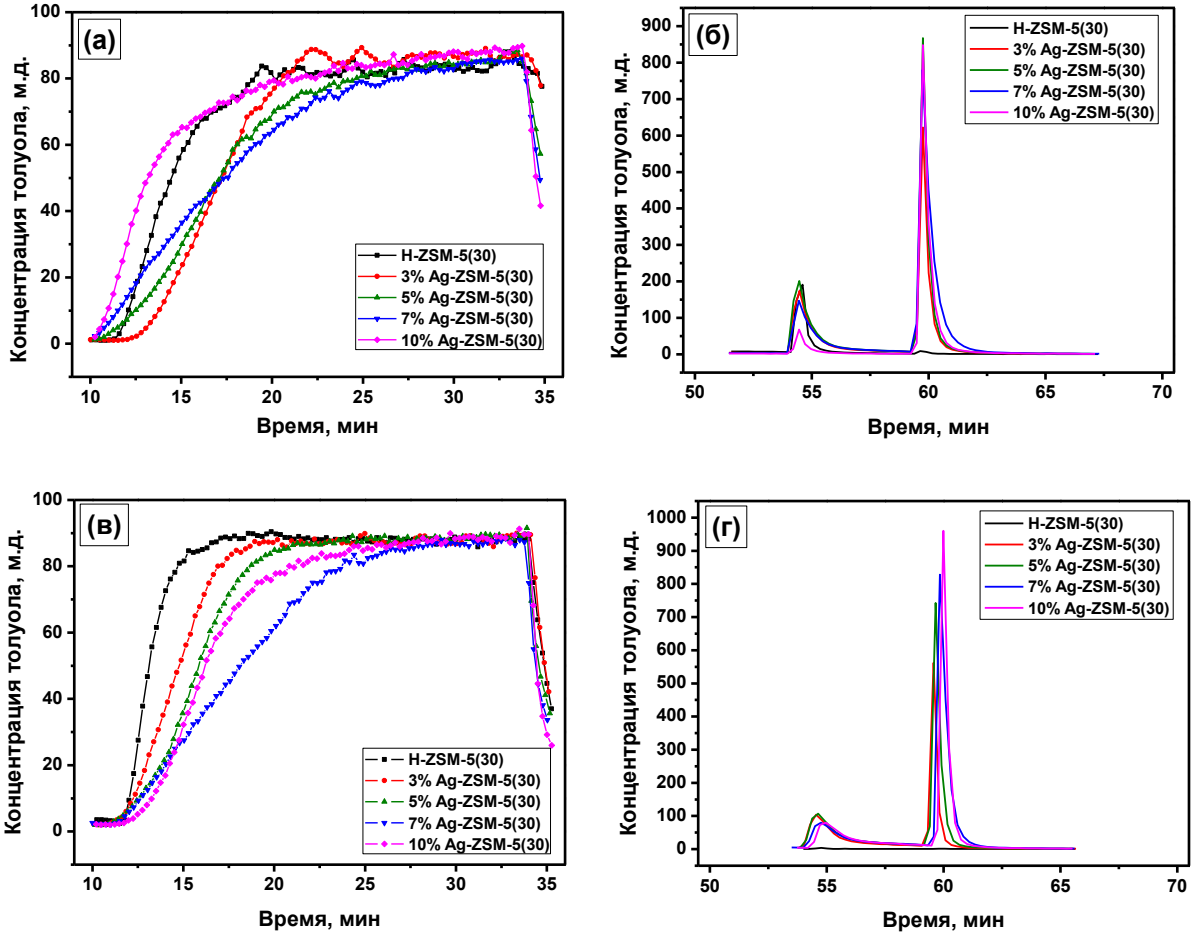


Рисунок 7.28. Концентрационные профили адсорбции толуола при 100 °С (*а, в*) и его десорбции в температурных интервалах 100-200 °С и 200-400 °С (*б, г*) в сухих (*а, б*) и влажных (*в, г*) условиях.

Присутствие паров воды в газовой фазе незначительно сказывается на характере адсорбции толуола для всех серебросодерхащих образцов (рисунки 7.28*в,г*). Величины адсорбционной емкости и соотношение слабо- и прочносвязанных форм адсорбированного толуола сохранились практически на то же уровне.

Известно, что модуль цеолита (соотношение SiO_2/Al_2O_3) является еще одним фактором, влияющим на его адсорбционно-десорбционные свойства. Прежде всего, это связано с разницей в гидрофобности поверхности, что определяет адсорбционные свойства системы в присутствии водяных паров. Как

видно из рисунка 7.29, количества прочносвязанного толуола для образцов 3%Ag-ZSM-5(30) и 3%Ag-ZSM-5(71) очень близки друг к другу в сухом состоянии. Добавление воды в газовую смесь приводит к блокировке адсорбционных Ag^+ центров цеолита, тем самым снижая его адсорбционную емкость по толуолу. В то же время, образец 3%Ag-ZSM-5(71) превосходит свой аналог с модулем 30 примерно на 24 % толуола, адсорбированного во влажных условиях. Несмотря на это, концентрация серебра в образце по-прежнему остается основным ключевым фактором с точки зрения адсорбционной емкости по толуолу. Увеличение содержания серебра минимизирует негативное влияние водяных паров на адсорбцию толуола. Всего скорее, это связано с наличием или появлением на поверхности цеолита особых состояний серебра, способных адсорбировать толуол сильнее, чем воду.

Таблица 7.5. Соотношение между слабо- и прочносвязанными формами адсорбированного толуола для серии образцов ZSM-5 (модуль 30) после адсорбции в сухих условиях.

Образец	Количество слабосвязанного толуола	Количество прочносвязанного толуола
HZSM-5	0.99	0.01
3%Ag-ZSM-5	0.39	0.61
5%Ag-ZSM-5	0.38	0.62
7%Ag-ZSM-5	0.30	0.70
10%Ag-ZSM-5	0.26	0.74

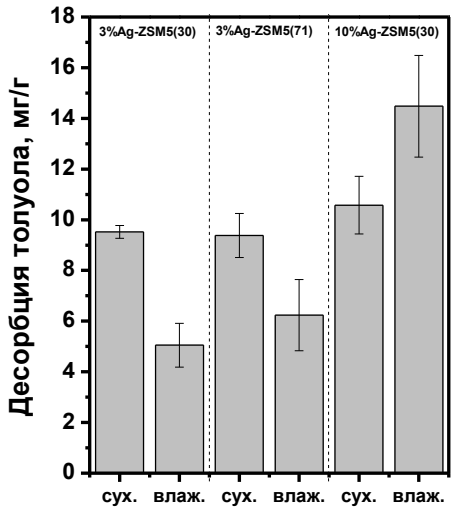


Рисунок 7.29. Влияние модуля цеолита и содержания серебра на количество прочносвязанных форм толуола (десорбция в температурном интервале 200-400 °C) при адсорбции в сухих и влажных условиях.

Хорошо известно, что цеолит с меньшим соотношением SiO_2/Al_2O_3 содержит большее количество гидроксилов Si-O(H)-Al мостикового типа, которые способны обменивать протон на ион металла или формировать водородную связь с молекулой воды. В этом случае, влияние водяного пара на адсорбцию толуола должно быть более выраженным. Как было показано выше, вода подавляет адсорбцию толуола в случае образца 3%Ag-ZSM-5(30) более значительно, чем в случае образца 3%Ag-ZSM-5(71). Увеличение содержания серебра до 10 мас.% кардинально меняет ситуацию, когда наличие водяных паров в газовой смеси наоборот повышает емкость цеолита по отношению к прочносвязанному толуолу (рисунок 7.29). Наблюдаемые тенденции можно объяснить изменениями структуры и локального состава центров, ответственных за адсорбционные процессы. В литературе известны примеры, когда на образцах, содержащих 10 мас.% серебра и прокаленных при 600 °C, обнаруживали три состояния серебра: кластеры; мелкие кристаллиты; и Ag^+ ионы [573]. С другой стороны, эффект существенного снижения или даже полного предотвращения влияния воды на адсорбцию толуола может быть связан с появлением в цеолите

кластерных и микрокристаллических форм серебра [574]. Для подтверждения сделанных предположений были проведены квантово-химические расчеты энергий адсорбции толуола и воды на различных формах серебра, стабилизированных в структуре цеолита. На рисунке 7.30 показаны модели форм серебра в структуре цеолита, используемые для DFT расчетов. Для оценки энергий адсорбции молекул воды и толуола на Ag^+ центрах была использована модель фрагмента цеолита 5T-Ag^+ [194, 575]. Другой моделью активных частиц, стабилизированных на 5T, был двухатомный кластер серебра 5T-Ag_2.

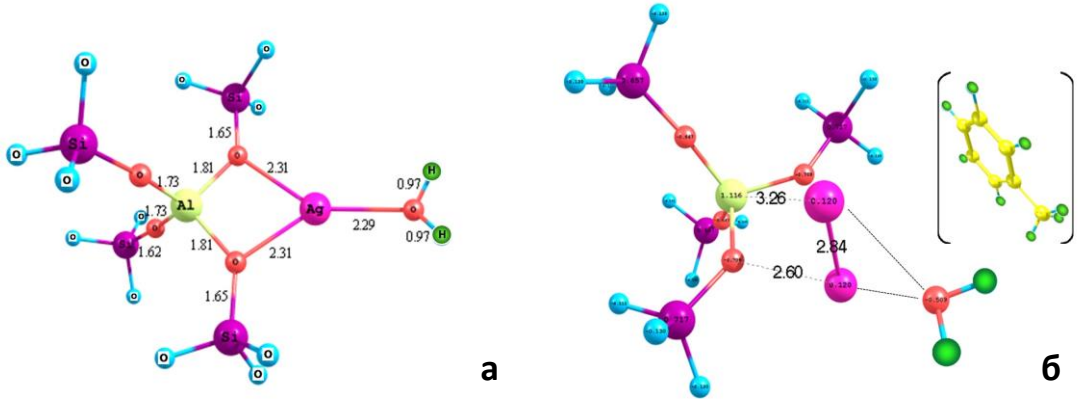


Рисунок 7.30. Модели форм серебра в структуре цеолита (длины связей даны в ангстремах).

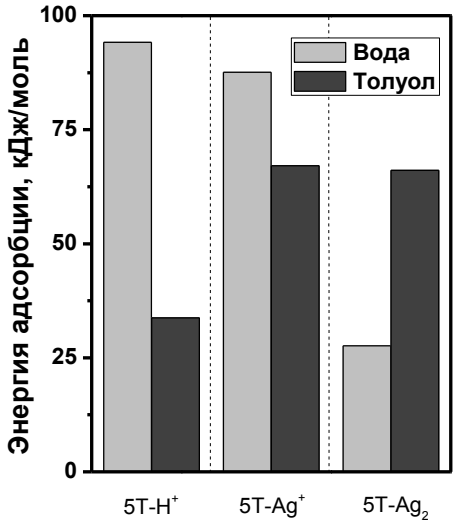


Рисунок 7.31. Энергии адсорбции молекул воды и толуола, рассчитанные методом DFT.

Рассчитанные значения теплоты адсорбции для молекул воды и толуола представлены на рисунке 7.31. На основе используемых моделей было установлено, что расчетная энергия адсорбции молекулы толуола на Ag^+ центре цеолита составляет 67 кДж/моль. Соответствующий расчет для молекулы воды дает значение 88 кДж/моль, которое превосходит энергию адсорбции толуола на 20 кДж/моль. Таким образом, результаты расчета объясняют наблюдаемое влияние воды на адсорбцию толуола на низкопроцентных серебросодержащих цеолитах, а также различия в адсорбционно-десорбционном поведении между низкопроцентными и высокопроцентными образцами. В низкопроцентных образцах (3%Ag-ZSM-5) большая часть серебра стабилизирована в ионной форме, в то время как в случае образца 10%Ag-ZSM-5, высокотемпературная прокалка приводит к появлению кластеров серебра и кристаллов Ag^0 на поверхности цеолита.

Следует отметить, что энергия адсорбции воды в случае исходного цеолита HZSM-5 в 2.8 раза выше, чем энергия адсорбции толуола. Тем не менее, несмотря на большое содержание воды в газовой смеси, толуол адсорбируется на серебросодержащих цеолитах. При большом содержании серебра в цеолите, молекулы воды начинают вытеснять слабосвязанный толуол с соответствующих адсорбционных центров, тем самым вынуждая его занимать альтернативные адсорбционные позиции с более прочным взаимодействием. Эти позиции играют роль новых сорбционных центров и, скорее всего, состоят из кластеров серебра, расположенных на поверхности цеолита. Согласно проведенным расчетам, энергия адсорбции толуола на кластере $Ag_2^{\delta+}$ (рисунок 7.30*б*) составляет 66 кДж/моль. Аналогичный кластер может адсорбировать молекулу воды с энергией адсорбции 28 кДж/моль, что значительно ниже. Таким образом, обнаруженная разница в энергиях адсорбции может быть основной причиной, объясняющей противоположное адсорбционное поведение низкопроцентных и высокопроцентных серебросодержащих цеолитов во влажных условиях.

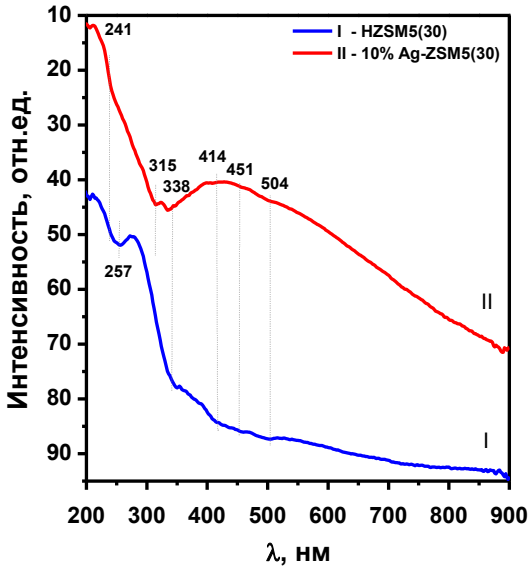


Рисунок 7.32. ЭСДО спектры цеолитов H-ZSM-5(30) и 10%Ag-ZSM-5(30).

Серебросодержащие цеолиты были дополнительно изучены методами ИК и ЭСДО спектроскопии. Метод ИКС показал, что введение 10 мас.% серебра в цеолит практически не влияет на его структуру. В то же время, на спектре ЭСДО появляется широкая полоса поглощения в интервале 400-700 нм (рисунок 7.32, спектр II). Данная полоса отсутствует в спектре исходного цеолита HZSM-5, и соответствует плазмонному резонансу поглощения частиц и кластеров серебра. Изучение образца 10%Ag-ZSM-5(30) методом ИКС до и после адсорбции толуола во влажных условиях указало на наличие характерного сдвига пика, соответствующего фенильному кольцу. Таким образом, толуол взаимодействует с серебросодержащим центром именно фенильным кольцом, а не метильной группой. Одновременно с этим происходила адсорбция паров воды, что привело к появлению в спектре соответствующей полосы (1628 $см^{-1}$).

Высокотемпературное поведение образцов исследовали в условиях форсированного термического старения. В некоторых экспериментах углеводороды или CO были исключены из реакционной смеси с сохранением общей скорости потока газа и концентрации других компонентов. На рисунке 7.33 показаны соответствующие профили концентрации CO для чистого цеолита HZSM-5 в смеси со связующим компонентом (оксид алюминия). Видно, что в случае полной реакционной смеси (кривая 3), в пределах температурного

интервала 250-600 °С концентрация CO увеличивается. Как уже обсуждалось ранее, единственным рациональным объяснением наблюдаемого роста концентрации может быть парциальное окисление адсорбированных углеводородов с образованием дополнительного количества CO. Схожие процессы окисления адсорбированных углеводородов на кислотных центрах цеолита ZSM-5 в H^+ форме в температурном интервале 300-650 °С были описаны Lin и соавторами [576]. Таким образом, можно предположить, что те же центры могут быть ответственны за наблюдаемое парциальное окисление углеводородов. С целью подтверждения данного предположения образец HZSM-5 был протестирован в реакционной смеси, не содержащей CO. Как видно из рисунка 7.33 (кривая 1), в интервале температур 250-600 °С происходит образование CO, причем характер повышения концентрации CO очень похож на тот, что наблюдается в случае полной реакции смеси. Следует отметить, что последовательный нагрев образца до 320, 600 и 800 °С влияет на состояние активных центров, что приводит к снижению адсорбционной емкости цеолита. При этом, количество образующегося CO также снижается.

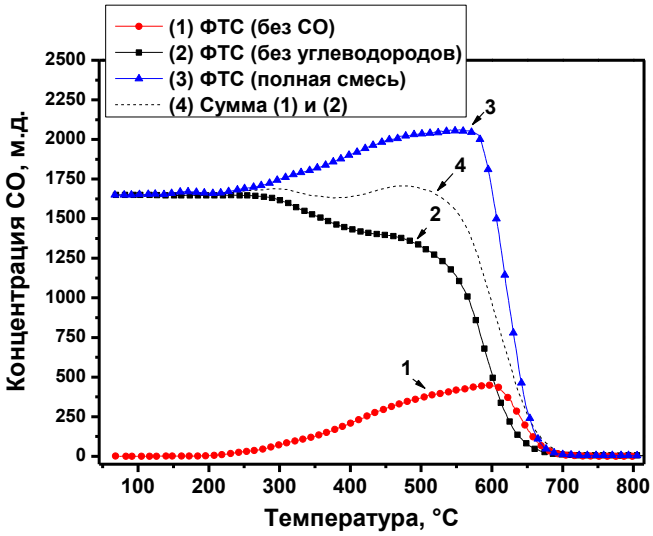


Рисунок 7.33. Температурные зависимости концентрации CO при различном составе реакционной смеси в условиях ФТС (цикл 5) для образца HZSM-5.

Поскольку реакция окисления CO может протекать в данных условиях одновременно с реакциями, упомянутыми выше, образец HZSM-5 был испытан в реакционной смеси без углеводородов (рисунок 7.33, кривая 2). Видно, что

реакция начинается при 300 °С, а затем ускоряется в районе 500 °С. Для оценки вклада реакций окисления СО и углеводородов в наблюдаемое каталитическое поведение, была построена кривая 4 путем сложения кривых 1 и 2. Поскольку результирующая кривая находится значительно ниже кривой для полной реакционной смеси, можно заключить, что не все центры, ответственные за окисление СО, доступны для адсорбции молекул СО. Следовательно, такие процессы как адсорбция, парциальное окисление углеводородов и окисление СО конкурируют друг с другом за одни и те же кислотные центры на поверхности цеолита, что хорошо согласуется с литературными данными [577].

Введение серебра в цеолит существенно меняет ситуацию. Прежде всего, как уже упоминалось ранее, наличие ионов серебра в структуре цеолита повышает его адсорбционную емкость по отношению к углеводородам. Во-вторых, на поверхности цеолита формируются дополнительные центры, активные в реакциях окисления. Так, если при содержании серебра 5 мас.% большая его часть находится в каналах цеолита, то при более высоком содержании образуются кластеры и/или наночастицы серебра на внешней поверхности кристаллитов. Результаты экспериментов по тестированию серебросодержащих образцов в условиях ФТС представлены на рисунке 7.34. Видно, что профили концентрации СО для 5%Ag-ZSM-5 образца при ФТС в полной реакционной смеси напоминают высокотемпературное поведение чистого цеолита HZSM-5. Рост концентрации СО наблюдается при температуре 250 °С. Единственное различие заключается в том, что реакция окисления СО начинает преобладать над парциальным окислением углеводородов уже при 550 °С, что можно объяснить каталитической активностью кластерного серебра. Увеличение содержания серебра приводит к появлению поверхностных форм серебра, активных в окислении СО и неэффективных с точки зрения адсорбции углеводородов. Как следует из рисунка 7.34*б*, окисление СО на образце 10%Ag/ZSM-5 начинается при 240 °С (цикл 1). В результате взаимодействия образца с реакционной смесью, особенно при температурах 600 и 800 °С (циклы 4-7), существенно изменяется состояние

серебра, локализованного на поверхности цеолита, что приводит к поэтапной дезактивации катализатора.

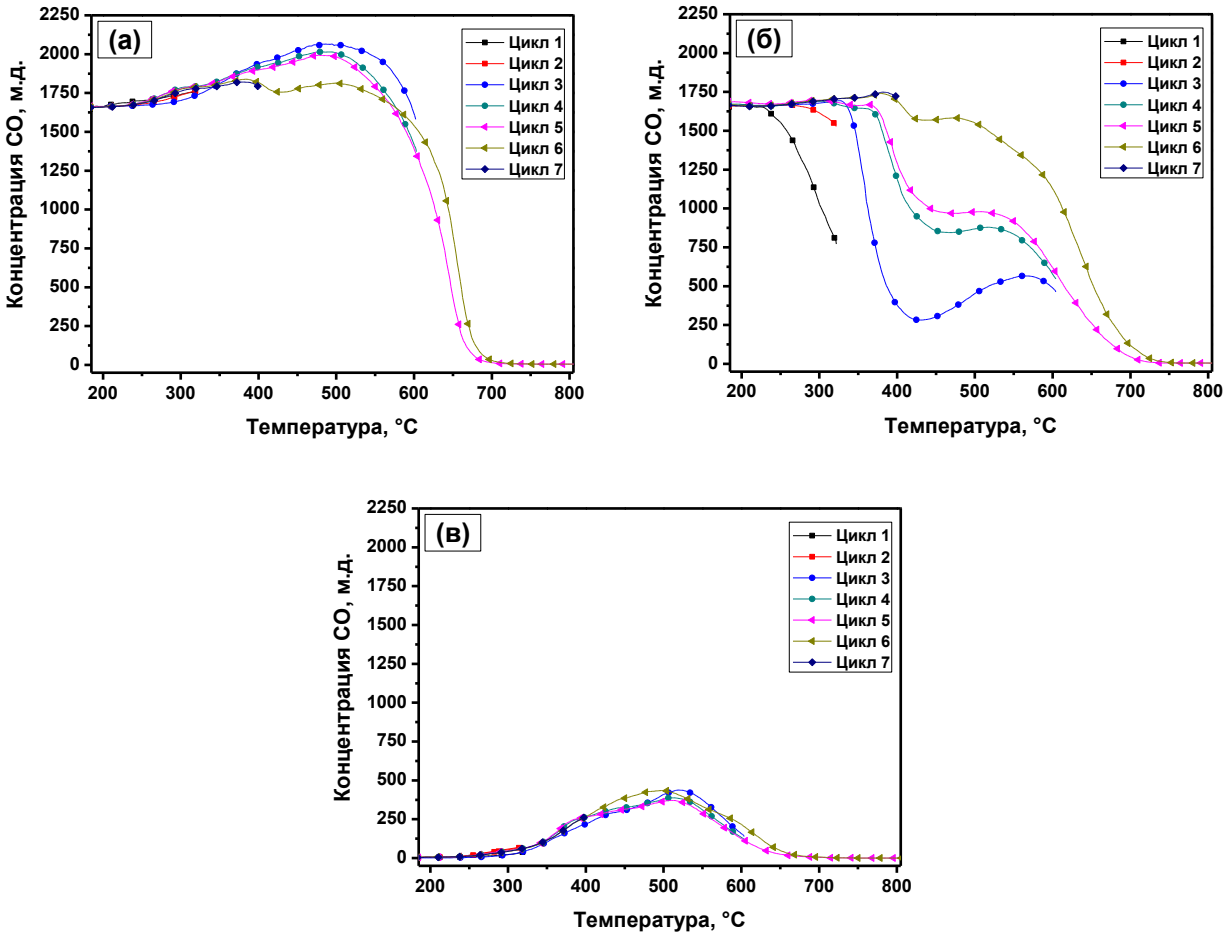


Рисунок 7.34. Температурные зависимости концентрации CO в условиях ФТС для образцов 5%Ag-ZSM-5 (*а*) и 10%Ag-ZSM-5 (*б, в*). Состав реакционной смеси: полная реакционная смесь (*а, б*); реакционная смесь без CO (*в*).

Форма кривых каталитических циклов 3-6 заслуживает особого внимания. На начальном этапе концентрация CO снижается, что указывает на его окисление поверхностными формами серебра. При 450 °C концентрация CO начинает возрастать, что может быть связано с образованием дополнительного количества CO в результате парциального окисления молекул углеводородов, адсорбированных на цеолите. Это также свидетельствует о том, что частицы серебра на поверхности цеолита недостаточно активны, либо их количество недостаточно велико, чтобы окислить весь CO, присутствующий в реакционной смеси изначально и образовавшийся в результате разложения углеводородов. При

температурах выше 500-600 °С, когда чистый цеолит HZSM-5 начинает участвовать в процессах окисления (рисунок 7.33), концентрация CO снова снижается. Смещение кривых вверх в последующих циклах свидетельствует о дезактивации образца.

Активность образца 10%Ag/ZSM-5 в парциальном окислении углеводородов была изучена в условиях ФТС с использованием реакционной смеси без CO (рисунок 7.34*в*). Видно, что образование CO происходит в диапазоне температур 300-650 °С, при этом дезактивация катализатора не наблюдается. Это свидетельствует о том, что серебросодержащие центры цеолитов стабильны и не претерпевают заметных изменений в условиях высокотемпературного старения.

Согласно данным метода РФА, представленным на рисунке 7.35, фаза металлического серебра не наблюдается в образцах серебросодержащих цеолитов как в исходном состоянии, так и после ФТС. Дифрактограммы образцов практически совпадают с дифрактограммой чистого цеолита HZSM-5. Можно заключить, что серебро находится в ионном и/или высокодисперсном состоянии, которое сохраняется даже после термической обработки в режиме ФТС.

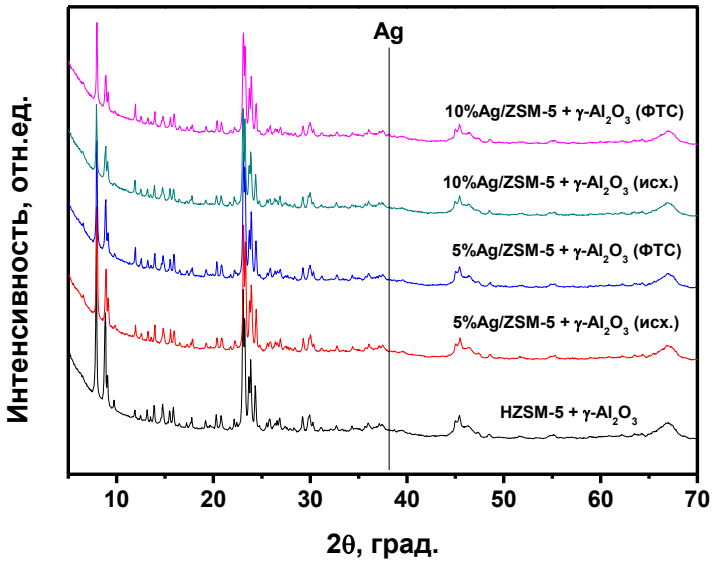


Рисунок 7.35. РФА дифрактограммы образцов 5%Ag-ZSM-5 и 10%Ag-ZSM-5 в исходном состоянии и после ФТС. Дифрактограмма чистого цеолита HZSM-5 представлена для сравнения.

Микроскопические исследования образцов (рисунок 7.36) показали, что серебро достаточно равномерно распределено в структуре цеолита, а также на его поверхности в виде наночастиц со средним размером 5 нм, что хорошо согласуется с литературой [197]. Помимо этого, на внешней поверхности цеолита и на оксиде алюминия были обнаружены более крупные частицы округлой формы, состоящие преимущественно из металлического серебра, что подтверждает высокую мобильность ионообменного серебра и его способность к самовосстановлению [578-582].

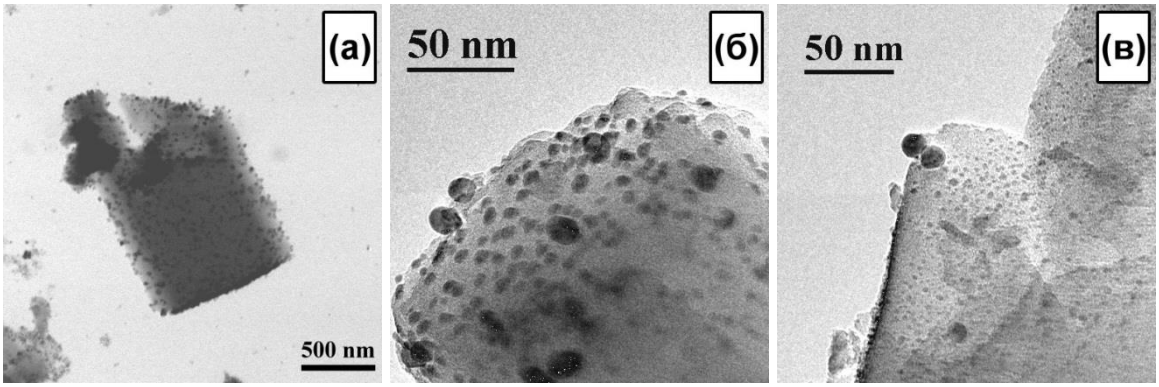


Рисунок 7.36. Микроснимки ПЭМ образца 10%Ag-ZSM-5 в исходном состоянии (*а*), после ФТС в реакционной смеси без углеводородов (*б*) и после ФТС в полной реакционной смеси (*в*).

Сопоставляя микроснимки ПЭМ, можно также заметить, что первоначально серебро представлено крупными округлыми наночастицами, расположенными преимущественно на внешней поверхности цеолита (рисунок 7.36*а*). После старения образца в реакционной смеси без углеводородов серебро в основном находится в каналах цеолита и частично на поверхности в виде укрупненных частиц (рисунок 7.36*б*). И, наконец, после ФТС в полной реакционной смеси, содержащей CO и углеводороды, серебро представлено высокодисперсными наночастицами, прочно связанными с цеолитной матрицей (рисунок 7.36*в*). Явление редиспергирования серебра, нанесенного на различные носители, хорошо известно в литературе. Так, Qu и соавторы установили, что серебро в составе Ag/SiO_2 образцов, прокаленных на воздухе при 500 °C, подвергается редиспергированию в ходе высокотемпературной обработки в атмосфере

водорода [583, 584]. Несмотря на то, что водород является лучшим восстановительным реагентом [585], монооксид углерода также может выполнять эту функцию, приводящую к редиспергированию частиц серебра непосредственно в условиях реакции при достижении необходимой температуры [206, 586]. Более того, при наличии углеводородов в реакционной смеси из них может образоваться водород, который в последствии может участвовать в процессе восстановления. По-видимому, процесс редиспергирования реализуется более интенсивно, когда атомный водород взаимодействует с кислородом, «растворенным» в объеме частицы серебра [587].

О стабилизации наноразмерного серебра в окислительно-восстановительных условиях сообщается в работе Колобовой и соавторов [588]. В нашем случае образцы сначала были прокалены при 350 °С, а затем протестированы в условиях ФТС. Наличие в реакционной смеси CO и углеводородов способствовало восстановлению серебра, а также его агломерации в относительно небольшие заряженные кластеры. Таким образом, процесс редиспергирования должен проходить через стадии формирования крупных частиц и их последующего распада на более мелкие частицы. Известно, что серебро может быть легко окислено, что приводит к появлению различных зарядовых состояний (Ag_n^0, $Ag_n^{\delta+}$, Ag_n^+) [585, 589]. Детальные исследования состаренных образцов методом ПЭМ показали, что как крупные (более 10 нм), так и небольшие частицы имеют межплоскостные расстояния грани (111), соответствующие металлическому серебру. В то же время, мелкие частицы выглядят несовершенными, плохо окристаллизованными или даже аморфными. С учетом подвижности серебра и чувствительности к электронному пучку (восстановление и спекание под его действием [590, 591]), можно предположить наличие частиц Ag_2O или кластеров серебра с повышенным содержанием кислорода. Следует напомнить, что с помощью метода РФА не удалось зафиксировать фазу Ag_2O, соответствующую крупным частицам.

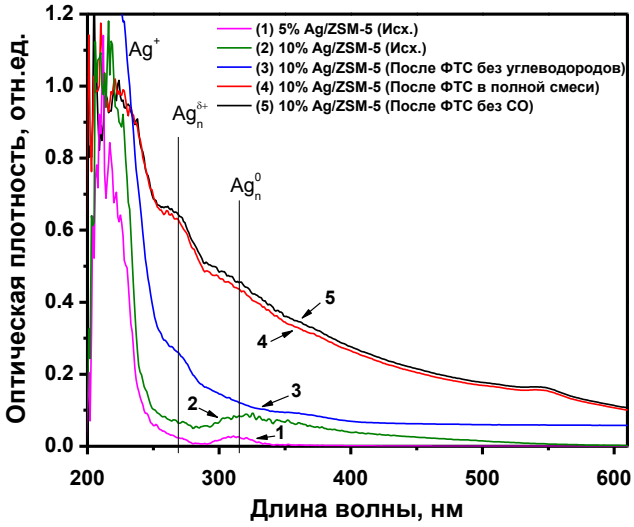


Рисунок 7.37. ЭСДО спектры для образцов 5%Ag-ZSM-5 и 10%Ag-ZSM-5 в исходном состоянии и после ФТС.

Известно, что методы оптической спектроскопии более чувствительны к размеру и окислительному состоянию серебра. На рисунке 7.37 представлены ЭСДО спектры для исследуемых образцов. В случае исходных образцов 5%Ag-ZSM-5 и 10%Ag-ZSM-5, спектры содержат полосы поглощения при 310-325 нм, соответствующие кластерам серебра Ag_n^0 [197], и полосы при 210 и 235 нм, соответствующие переходу $4d^{10}$- $4d^9$ $5s^1$ ионов Ag^+ [592]. После ФТС в полной реакционной смеси (спектр 4) сигнал, соответствующий ионам Ag^+, становится слабее одновременно с увеличением интенсивности полос при 260 и 284 нм, относящихся к кластерами $Ag_n^{\delta+}$ [592]. Для выяснения роли углеводородов в наблюдаемых изменениях структуры активных центров были проведены дополнительные эксперименты в режиме ФТС с реакционными смесями без углеводородов и CO (рисунок 7.37, спектры 3 и 5 соответственно). Сравнивая спектры, можно сделать вывод, что присутствие углеводородов в реакционной смеси вносит основной вклад в трансформацию поверхностных форм серебра. Следует также отметить, что вне зависимости от условий термического старения, количество кластеров $Ag_n^{\delta+}$ увеличивается.

7.4.5. Адсорбционно-каталитические свойства двухкомпонентной системы Ag-ZSM-5 + Pd/γ-Al_2O_3

Результаты исследования серебросодержащих цеолитов, представленные в разделах 7.4.1-7.4.4, позволяют сформулировать следующие закономерности, схематически представленные на рисунке 7.38. Прежде всего, было установлено, что адсорбционная и каталитическая способность модифицированных серебром цеолитов зависит от природы активного центра, а именно:

1. На ионном серебре (Ag^+) протекают процессы адсорбции ненасыщенных углеводородов, но оно не активно в окислении CO;

2. Заряженные наноразмерные кластеры серебра ($Ag_n^{\delta+}$) адсорбируют ненасыщенные углеводороды и проявляют активность в окислении CO;

3. Крупные агломераты Ag^0 малоэффективны в адсорбции углеводородов и не активны в окислении CO.

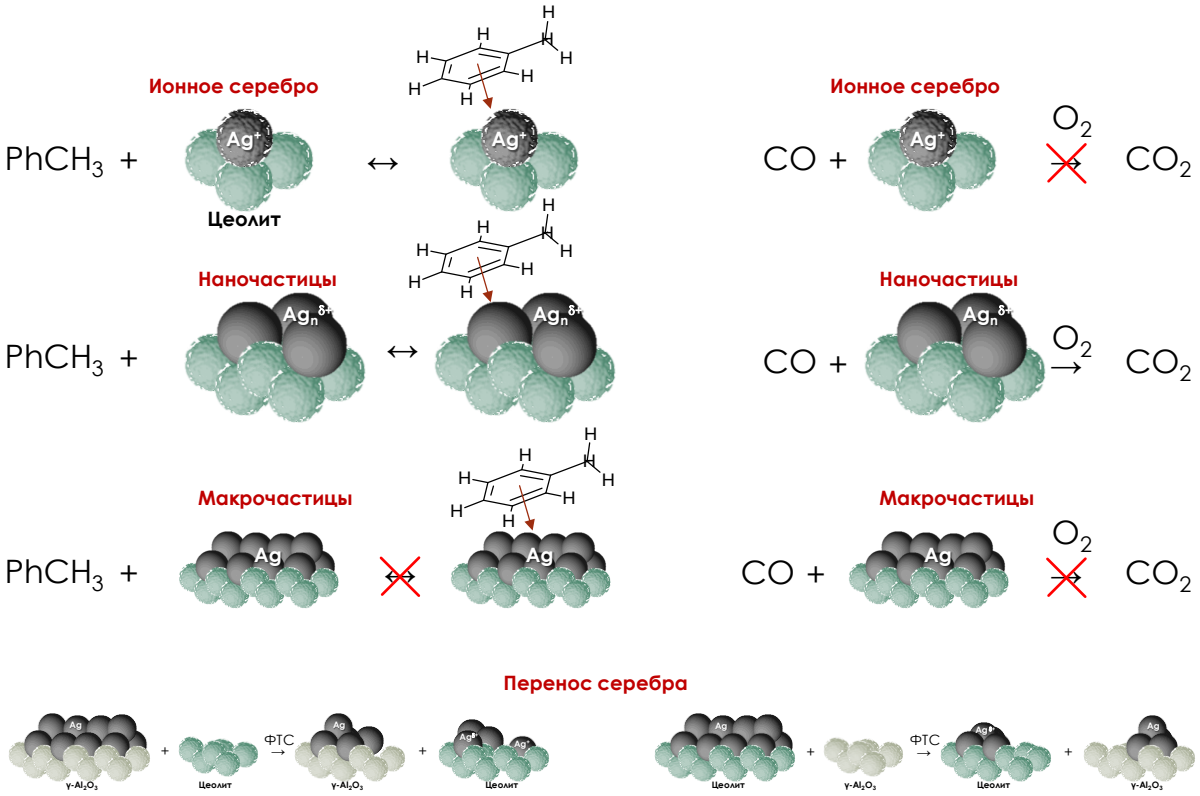


Рисунок 7.38. Схематичное представление различных форм серебра, присутствующих в составе серебросодержащих цеолитов.

Также следует отметить, что в условиях повышенных температур происходит перенос серебра с цеолита на оксид алюминия, используемый в качестве связующего компонента, а также в обратном направлении.

Основные факторы, влияющие на эффективность цеолита для улавливания углеводородов, представлены на рисунке 7.39. Формирование того или иного типа кластера зависит от количества вводимого серебра и от силы взаимодействия его с цеолитом. Модуль цеолита играет важную роль, поскольку определяет конкурентную адсорбцию углеводородов и паров воды. Кроме того, на адсорбционные свойства влияет структура каналов цеолита и размер пор, что определяет возможность диффузии в них молекул углеводородов, а также блокировку пор при нанесении серебра.

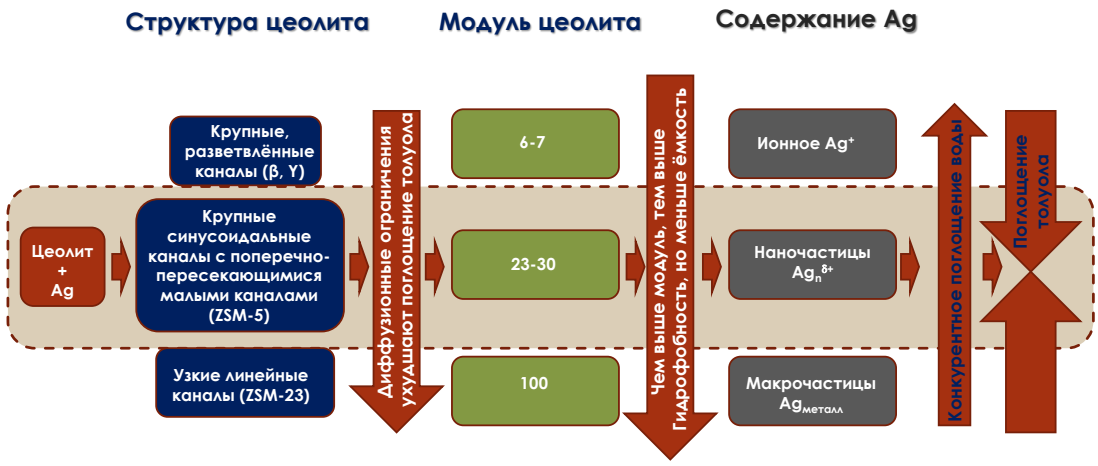


Рисунок 7.39. Взаимосвязь основных характеристик серебросодержащих цеолитов и их адсорбционно-десорбционных и каталитических свойств.

По совокупности перечисленных критериев образец 5%Ag-ZSM-5 был отобран как наиболее перспективный для практического применения. Данный образец был использован в экспериментах с зональной загрузкой адсорбента и катализатора. В качестве каталитической композиции была использована система 5%Pd/γ-Al_2O_3. Эксперименты проводили на адсорбционно-десорбционной установке АДУ-1.

При оценке эффективности адсорбционно-каталитической системы особое внимание уделялось следующим аспектам:

1. Образец должен эффективно адсорбировать толуол;

2. Десорбция толуола при температурах до 200 °С должна быть минимальна (адсорбционный блок должен удерживать толуол выше этой температуры);

3. В температурном диапазоне 200-400 °С на выходе из реактора количество толуола должно быть минимальным (каталитический блок должен эффективно окислять десорбирующийся толуол).

На рисунке 7.40 приведены профили концентрации толуола для зональной загрузки образцов. Видно, что чистый оксид алюминия практически не адсорбирует толуол, за исключением наличия незначительных количеств физически адсорбированных форм толуола. Пики в области термической десорбции, соответствующие слабо- и прочносвязанным формам толуола, отсутствуют.

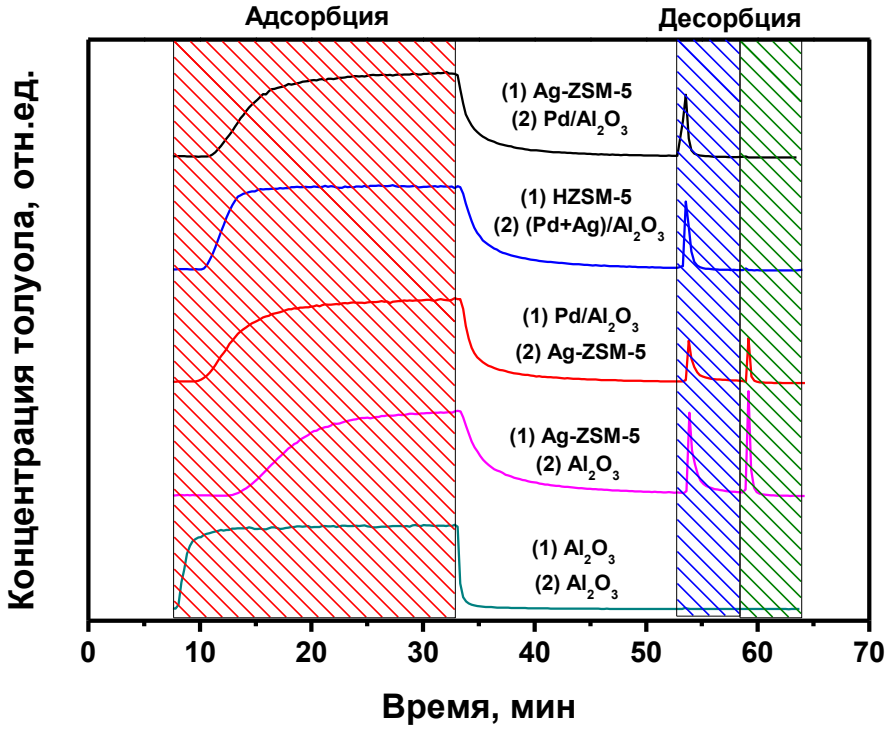


Рисунок 7.40. Концентрационные профили адсорбции/десорбции толуола при зональной загрузке образцов.

В случае, когда первый слой оксида алюминия был заменен на цеолит 5%Ag-ZSM-5, наблюдается интенсивная адсорбция толуола, а также его десорбция в обоих температурных интервалах (100-200 и 200-400 °С), т.е. толуол выходит из реактора без окисления. Далее, если в первом слое использовать

катализатор 5%Pd/Al_2O_3, а во втором – цеолит 5%Ag-ZSM-5, то эффективность адсорбции значительно снижается. Уменьшаются в площади и десорбционные пики, но их соотношение при этом остается прежним. Это означает, что, несмотря на наличие катализатора, окисления толуола, десорбирующегося с цеолита, не происходит. Следующая вариация загрузки состоит из первого слоя – чистого цеолита HZSM-5, и второго слоя – биметаллического катализатора (Pd+Ag)/Al_2O_3. Отсутствие пика в температурном интервале 200-400 °C свидетельствует об эффективном окислении толуола катализатором, однако общая абсорбционная емкость двухслойной системы при таком варианте загрузки не высока. Последним представлен вариант, когда первым слоем был загружен цеолит Ag-ZSM-5, а вторым – катализатор Pd/Al_2O_3. В этом случае, пик в диапазоне температур 200-400 °C также отсутствует, а величина адсорбции находится на приемлемом уровне. Таким образом, двухслойная адсорбционно-каталитическая система Ag-ZSM-5 + Pd/Al_2O_3 представляется перспективной для практического применения. Последовательное расположение слоев адсорбента и катализатора максимально эффективно, поскольку адсорбент удерживает толуол до температуры 200 °C, а десорбирующийся при более высокой температуре субстрат поступает на уже разогретый катализатор и окисляется.

В условиях ФТС были испытаны образцы 5%Pd/γ-Al_2O_3, смешанные с цеолитами HZSM-5 и 5%Ag-ZSM-5 (рисунок 7.41). Палладий, нанесённый на γ-Al_2O_3, проявляет максимальную активность в окислении CO в первом цикле ФТС. Первичный нагрев до 320 °C приводит к значительному падению активности (смещение кривой на 75 °C в высокотемпературную область), однако при последующем нагреве каталитическая функция восстанавливается (происходит реактивация), и катализатор стабилизируется при температуре 600 °C (циклы 4 и 5, рисунок 7.41*а*). Дальнейший подъем температуры до 800 °C несколько ухудшает каталитическую активность. Замена чистого цеолита на серебросодержащий образец 5%Ag-ZSM-5 практически не меняет характер каталитической активности в окислении CO в условиях ФТС. Следует лишь отметить, что при низких температурах (до 125 °C) наблюдается образование

дополнительного количества CO, связанного с парциальным окислением пропилена, адсорбированного на цеолите (рисунок 7.41).

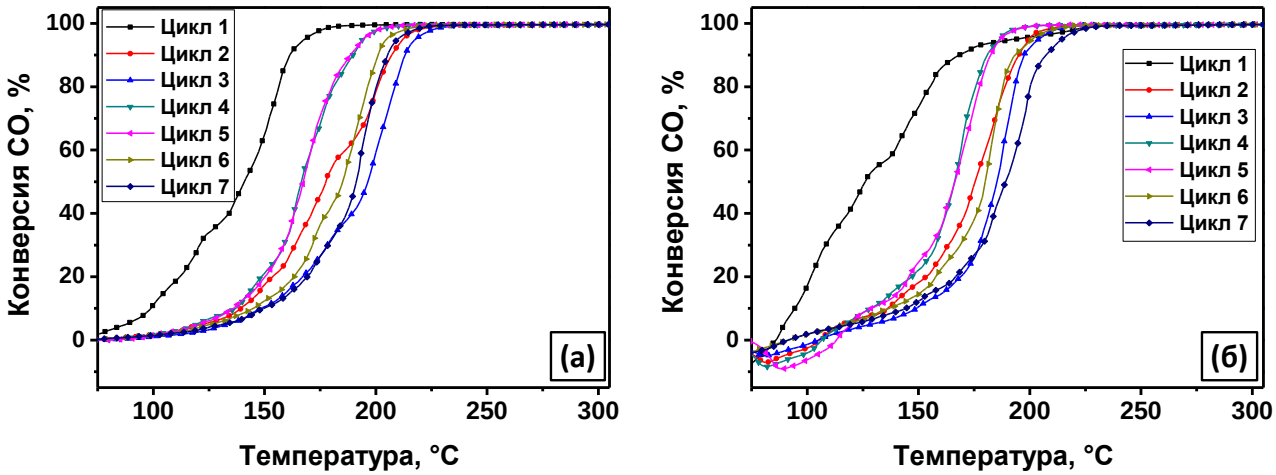


Рисунок 7.41. Температурные зависимости конверсии CO в режиме ФТС образцов 5%Pd/γ-Al_2O_3+HZSM-5 (*а*) и 5%Pd/γ-Al_2O_3+5%Ag-ZSM-5 (*б*).

7.4.6. Заключение

В настоящем разделе были представлены результаты исследования нескольких серий серебросодержащих цеолитов различного типа (β, Y, ZSM-23 и ZSM-5). Адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов были изучены по отношению к толуолу, выбранному в качестве модельного соединения. Каталитическую активность и термическую стабильность образцов исследовали в условиях форсированного термического старения.

Установлено, что в случае цеолита β, адсорбционная емкость увеличивается при увеличении содержания серебра до 8 мас.%. 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.

Показано, что 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 удается десорбировать при высоких температурах или выжечь при окислительной обработке. 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.

Установлено, что 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 превалируют слабосвязанные формы. Также установлено, что обработка цеолита ZSM-23 с нанесенным серебром уже при 400 °C приводит к существенным структурным изменениям. 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.

Показано, что в условиях форсированного термического старения десорбция адсорбированных углеводородов частично сопровождается их парциальным окислением с образованием дополнительного количества CO. 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. Ионообменные 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 серебросодержащих образцов ввиду поверхностной миграции частиц серебра и их спекания. Ионообменное серебро не претерпевает изменений в ходе высокотемпературной обработки, в результате чего адсорбционные свойства Ag-ZSM-5 цеолита сохраняются на исходном уровне.

Показано, что двухслойная адсорбционно-каталитическая система Ag-ZSM-5 + Pd/Al_2O_3 обеспечивает эффективное улавливание толуола до температуры 200 °C. Дальнейший нагрев реактора до 400 °C приводит к десорбции толуола и его окислению на катализаторе Pd/Al_2O_3.

Результаты, представленные в разделе 7.4, опубликованы в совместных статьях [593-595].

7.5. Выводы

Подводя итоги проведенному исследованию адсорбционно-каталитических свойств цеолитсодержащих материалов можно заключить следующее:

1. Пористая структура цеолита является фактором, определяющим его адсорбционную емкость по отношению к ненасыщенным углеводородам. Так, при сопоставимой улавливающей способности по толуолу цеолиты β и Y значительно отличаются по адсорбционной емкости по отношению к неразветвленному декану. Более высокая адсорбционная емкость β цеолита по отношению к декану обусловлена наличием значительного объема мезопор, доля которых в Y цеолите существенно ниже.

2. Модифицирование цеолита ZSM-5 железом улучшает его адсорбционные и каталитические свойства. В температурном интервале 150-500 °C происходит образование дополнительного количества CO, обусловленное парциальным окислением углеводородов, адсорбированных на цеолитах при более низких температурах. В соответствии с реакционной способностью к окислению, компоненты реакционной смеси располагаются следующим образом: C_3H_6>CO>C_7H_8>CH_4.

3. Модифицирование цеолитов серебром существенно улучшает их адсорбционные свойства, однако оптимальное содержание серебра зависит от типа используемого цеолита. 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.

4. Максимальной адсорбционной емкостью по толуолу обладает цеолит Y, но его использование в качестве углеводородной ловушки в системах нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей затруднено по причине излишне сильного взаимодействия с ненасыщенными углеводородами, что приводит к образованию коксовых отложений и снижению адсорбционной емкости.

5. Использование цеолита ZSM-23 малоперспективно, поскольку для данного цеолита характерно наличие узких каналов, что затрудняет диффузию ароматических молекул. По этой же причине не удается достичь равномерного нанесения серебра внутри каналов. Более того, температурная обработка Ag-ZSM-23 цеолита приводит к разрушению его структуры, выходу оксида кремния на поверхность и декорированию частиц серебра оксидом кремния.

6. Наличие паров воды оказывает существенное влияние на адсорбционные свойства цеолита Ag-ZSM-5. В случае ионных форм серебра преобладает адсорбция молекул воды, в то время как при наличии на поверхности

цеолита кластеров $Ag_n^{\delta+}$ пары воды способствуют формированию прочносвязанных форм адсорбированного толуола.

7. Ионообменные 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 серебросодержащих образцов ввиду поверхностной миграции частиц серебра и их спекания. Ионообменное серебро не претерпевает изменений в ходе высокотемпературной обработки, в результате чего адсорбционные свойства Ag-ZSM-5 цеолита сохраняются на исходном уровне.

8. При двухслойной загрузке адсорбента и катализатора в реактор обеспечивается эффективное улавливание толуола цеолитом (Ag-ZSM-5) и его последующее окисление на катализаторе (Pd/Al_2O_3).

ВЫВОДЫ

Основные результаты работы заключаются в следующем:

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-Al_2O_3 и ZrO_2. 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 CO и углеводородов.

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 γ-Al_2O_3, модифицированнного 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 обусловливает 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 углеводородов 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 CO. 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/Al_2O_3).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает свою признательность академику РАН В. И. Бухтиярову, академику РАН В. Н. Пармону и д.т.н. А. С. Носкову за поддержку и научно-методическое руководство при проведении диссертационных изысканий.

Особую благодарность автор выражает бывшим и настоящим сотрудникам *Лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов* и *Группы мембранно-каталитических процессов* за помощь в проведении экспериментов и моральную поддержку: И. В. Мишакову; А. М. Володину; Р. М. Кенжину; В. О. Стояновскому; Т. А. Комник; Ю. И. Бауману; И. В. Зибаревой; А. П. Коскину; Л. Ю. Ильиной; М. Ю. Ташланову; М. С. Гаврилову; В. А. Фишеру; Л. В. Краснюк (Бармасовой); М. С. Суворовой (Мякишевой), И. В. Десятых.

Автор также благодарен следующим сотрудникам *Института катализа СО РАН*: Е. М. Славинской, С. В. Черепановой, Д. А. Медведеву, В. В. Чеснокову, В. А. Рогову, В. В. Кривенцову, Е. В. Староконю, Л. В. Пирютко, И. Г. Даниловой, О. А. Стонкус, Г.И. Алешиной, М. Ю. Смирнову, А. В. Калинкину, Е. Ю. Герасимову, О. Б. Лапиной, И. В. Яковлеву, Ю. Н. Беспалко, В. П. Балтахинову, А. Ю. Гладкому, А. В. Романенко, Я. В. Зубавичусу; сотрудникам *Института неорганической химии СО РАН*: П. Е. Плюснину, Ю. В. Шубину, С. В. Кореневу, А. А. Рыбинской, А. К. Кирилович, А. А. Попову; сотрудникам Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН (*Института проблем переработки углеводородов СО РАН)*: П. Г. Цырульникову, В. Л. Темереву, К. Н. Иост, Т. Н. Афонасенко, Д. А. Шляпину, М. В. Тренихину.

Особую роль в выполнении прикладной части работы сыграли представители компаний – индустриальных партнеров. В части взаимодействия с компаниями автор выражает глубокую благодарность: Е. А. Аликину, С. П. Денисову, Т. А. Пекарскому, Н. М. Данченко (ООО «Экоальянс»).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

CT - Charge transfer (перенос заряда)

CZ - Смешанный оксид CeO_2-ZrO_2

CZA - Смешанный оксид CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3

DFT - Density Functional Theory (теория функционала плотности)

EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy (метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии)

EXAFS - Extended X-ray absorption fine structure (тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей)

HWHM - Half width at half maximum (половинная ширина на уровне половинной амплитуды)

L4 - Оксид алюминия (γ-Al_2O_3), допированный 4 мас.% оксида лантана

LYZ4 - Смешанный оксид $ZrCeYLaO_2$

MFI - Mordenite Framework Inverted – структурный тип алюмосиликатного цеолитного минерала

OSC - Oxygen storage capacity (кислородная емкость)

WOW - Width of the operation window (ширина операционного окна)

XANES - X-ray absorption near edge structure (ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения)

Zr3 - Оксид алюминия (γ-Al_2O_3), допированный 3 мас.% оксида циркония

ААС - Атомно-абсорбционная спектроскопия

АДУ - Адсорбционно-десорбционная установка

БЭТ (метод) - метод математического описания физической адсорбции, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером

ВПТ - Выключение подачи топлива (отсечка топлива)

ГТС - Гидротермальное старение

ГЦК - Гранецентрированная кубическая решетка

ДКС -	Двойная комплексная соль
ДТА -	Дифференциальный термический анализ
ДТГ -	Деривативная термогравиметрия
ДФПГ -	2,2-дифенил-1-пикрилгидразил
ИКС -	Инфракрасная спектроскопия
ЛИЛ -	Лазер-индуцированная люминесценция
НТС -	Низкотемпературное термическое старение
ОКР -	Область когерентного рассеяния
ПЭМ -	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМ ВР -	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РРА -	Функция радиального распределения атомов
РФА -	Рентгенофазовый анализ
РФЭС -	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ -	Сканирующая электронная микроскопия
ТГ (ТГА) -	Термогравиметрия (термогравиметрический анализ)
ТЕМПОН -	2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил
ТНБ -	1,3,5-тринитробензол
ТПВ -	Температурно-программируемое восстановление
ТПД -	Температурно-программируемая десорбция
УВ -	Углеводороды
ФТС -	Форсированное термическое старение
ЭДА -	Энергодисперсионный анализ
ЭПР -	Электронный парамагнитный резонанс
ЭСДО -	Электронная спектроскопия диффузного отражения
ЯМР -	Ядерный магнитный резонанс

ЛИТЕРАТУРА

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. – Т. 77, № 4. – С. 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. – Т. 363, № 1829. – С. 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. – Т. 32, № 2. – С. 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. – Т. 39, № 4. – С. 283-303.

8. Seriani N., Mittendorfer F. Platinum-group and noble metals under oxidizing conditions // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Т. 20, № 18.

9. Twigg M. V. Catalytic control of emissions from cars // Catalysis Today. – 2011. – Т. 163, № 1. – С. 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. – Т. 30/31. – С. 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. – Т. 160, № 1. – С. 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. – Т. 49, № 2. – С. 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. – Т. 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. – Т. 243. – С. 397-414.
15. Ismagilov Z. R. Catalysis and environment // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Т. 84, № 2. – С. N14-N17.
16. Santos H., Costa M. On the quantification of the controlling regimes in automotive catalytic converters // AIChE Journal. – 2011. – Т. 57, № 1. – С. 218-226.
17. Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. The effect of Nd on the properties of ceria–zirconia solid solution and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst for gasoline engine exhaust reduction // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Т. 189, № 1-2. – С. 150-157.
18. Hong U. G., Hwang S., Seo J. G., Yi J., Song I. K. Hydrogenation of Succinic Acid to γ-Butyrolactone over Palladium Catalyst Supported on Mesoporous Alumina Xerogel // Catalysis Letters. – 2010. – Т. 138, № 1-2. – С. 28-33.
19. Vishwanathan V., Jayasri V., Mahaboob Basha P. Vapor phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene (o-CNB) over alumina supported palladium catalyst — a kinetic study // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2007. – Т. 91, № 2. – С. 291-298.
20. Fukuyama T., Kippo T., Ryu I., Sagae T. Addition of allyl bromide to phenylacetylene catalyzed by palladium on alumina and its application to a continuous flow synthesis // Research on Chemical Intermediates. – 2009. – Т. 35, № 8-9. – С. 1053-1057.
21. Arora S., Kapoor P., Singla M. L. Catalytic studies of palladium nanoparticles immobilized on alumina synthesized by a simple physical precipitation method // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2010. – Т. 99, № 1. – С. 157–165.

22. Berenblyum A. S., Podoplelova T. A., Shamsiev R. S., Katsman E. A., Danyushevsky V. Y. On the mechanism of catalytic conversion of fatty acids into hydrocarbons in the presence of palladium catalysts on alumina // Petroleum Chemistry. – 2011. – Т. 51, № 5. – С. 336-341.

23. Gopinath R., Seshu Babu N., Vinod Kumar J., Lingaiah N., Sai Prasad P. S. Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts // Catalysis Letters. – 2007. – Т. 120, № 3-4. – С. 312-319.

24. Thomazeau C., Cseri T., Bisson L., Aguilhon J., Pham Minh D., Boissière C., Durupthy O., Sanchez C. Nano Design of Alumina Supported Monometallic Catalysts: A Promising Way to Improve the Selective Hydrogenation of Poly-Unsaturated Hydrocarbons // Topics in Catalysis. – 2012. – Т. 55, № 11-13. – С. 690-699.

25. Cizmeci M., Musavi A., Tekin A., Kayahan M. Comparison of two palladium catalysts on different supports during hydrogenation // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 2006. – Т. 83, № 12. – С. 1063-1068.

26. Karpiński Z., d'Itri J. L. Hydrodechlorination of 1,1-dichlorotetrafluoroethane on supported palladium catalysts. A static-circulation reactor study // Catalysis Letters. – 2001. – Т. 77, № 1/3. – С. 135-140.

27. Takht Ravanchi M., Fadaeerayeni S., Rahimi Fard M. The effect of calcination temperature on physicochemical properties of alumina as a support for acetylene selective hydrogenation catalyst // Research on Chemical Intermediates. – 2015. – Т. 42, № 5. – С. 4797-4811.

28. Voskanyan P. S. Effect of the nature of a support on the catalytic activity of a palladium catalyst in the synthesis of vinyl acetate by gas-phase ethylene acetoxylation // Catalysis in Industry. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 90-97.

29. Catalytic Air Pollution Control / Heck R. M., Farrauto R. J., Gulati S. T., 2009.

30. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M. Part II: Oxidative Thermal Aging of Pd/Al_2O_3 and Pd/Ce_xO_y-ZrO_2 in Automotive Three Way Catalysts: The Effects of Fuel Shutoff and Attempted Fuel Rich Regeneration // Catalysts. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 1797-1814.

31. Li M., Weng D., Wu X., Wan J., Wang B. Importance of re-oxidation of palladium by interaction with lanthana for propane combustion over Pd/Al_2O_3 catalyst // Catalysis Today. – 2013. – T. 201. – C. 19-24.

32. Rashidzadeh M., Peyrovi M. H., Mondegarian R. Alumina-based supports for automotive palladium catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2000. – T. 69, № 1. – C. 115-122.

33. Osaki T., Yamada K., Watari K., Tajiri K., Shima S., Miki T., Tai Y. Palladium-alumina Cryogel with High Thermal Stability and CO Oxidation Activity // Catalysis Letters. – 2011. – T. 142, № 1. – C. 95-99.

34. Meusel I., Hoffmann J., Hartmann J., Heemeier M., Bäumer M., Libuda J., Freund H. J. The interaction of oxygen with alumina-supported palladium particles // Catalysis Letters. – 2001. – T. 71, № 1/2. – C. 5-13.

35. Chen L., Feng T., Wang P., Xiang Y., Ou B. Catalytic properties of Pd supported on hexaaluminate coated alumina in low temperature combustion of coal mine ventilation air methane // Kinetics and Catalysis. – 2013. – T. 54, № 6. – C. 767-772.

36. Demoulin O., Navez M., Ruiz P. The Activation of a Pd/γ-alumina Catalyst During Methane Combustion: Investigation of the Phenomenon and of Potential Causes // Catalysis Letters. – 2005. – T. 103, № 1-2. – C. 149-153.

37. Haack L. P., Otto K. X-ray photoelectron spectroscopy of Pd/γ-alumina and Pd foil after catalytic methane oxidation // Catalysis Letters. – 1995. – T. 34, № 1-2. – C. 31-40.

38. Weng X., Yuan X., Li H., Li X., Chen M., Wan H. The study of the active surface for CO oxidation over supported Pd catalysts // Science China Chemistry. – 2014. – T. 58, № 1. – C. 174-179.

39. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalyst // Catalysis Surveys from Japan. – 1997. – T. 1, № 1. – C. 111-117.

40. Perdigón-Melón J. A., Auroux A., Bonnetot B. Calorimetric study of methane interaction with supported Pd catalysts // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2003. – T. 72, № 2. – C. 443-451.

41. Каталитический нейтрализатор. URL: http://www.autoopt.ru/articles/products/3842850/ (дата обращения: 05.02.2020).

42. He X. K., Hu J., Ji Y. B., Yang W. Y., Sun J. L. Relationship between Backpressure and Light-Off Characteristic of the Three-Way Catalyst // Advanced Materials Research. – 2010. – Т. 177. – С. 682-685.

43. BASF 2008: catalysts // Focus on Catalysts. – 2009. – Т. 2009, № 5. – С. 2.

44. Dettling J., Hu Z., Lui Y. K., Smaling R., Wan C. Z., Punke A. Smart Pd TWC technology to meet stringent standards // Catalysis and Automotive Pollution Control III, Proceedings of the Third International Symposium CAPoC 3, 1995. – С. 461-472.

45. Ma L.-P., Bart H.-J., Ning P., Zhang A., Wu G., Zengzang Z. Kinetic study of three-way catalyst of automotive exhaust gas: Modeling and application // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Т. 155, № 1-2. – С. 241-247.

46. Möller R., Votsmeier M., Onder C., Guzzella L., Gieshoff J. Is oxygen storage in three-way catalysts an equilibrium controlled process? // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 91, № 1-2. – С. 30-38.

47. Salaün M., Kouakou A., Da Costa S., Da Costa P. Synthetic gas bench study of a natural gas vehicle commercial catalyst in monolithic form: On the effect of gas composition // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 88, № 3-4. – С. 386-397.

48. Wang J., Shen M., Wang J., Wang W. Steam effects over Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ three-way catalyst // Journal of Rare Earths. – 2011. – Т. 29, № 3. – С. 217-224.

49. Kwon H. J., Baik J. H., Kwon Y. T., Nam I.-S., Oh S. H. Enhancement effect of water on oxidation reactions over commercial three-way catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2008. – Т. 141, № 1-3. – С. 194-203.

50. Wang J., Shen M., Wang J., Gao J., Ma J., Liu S. Steam effects over Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$-Al_2O_3 three-way catalyst // Journal of Rare Earths. – 2012. – Т. 30, № 8. – С. 748-752.

51. Kang S. B., Nam S. B., Cho B. K., Nam I.-S., Kim C. H., Oh S. H. Effect of speciated HCs on the performance of modern commercial TWCs // Catalysis Today. – 2014. – Т. 231. – С. 3-14.

52. Kang S. B., Han S. J., Nam I.-S., Cho B. K., Kim C. H., Oh S. H. Detailed reaction kinetics for double-layered Pd/Rh bimetallic TWC monolith catalyst // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 241. – С. 273-287.

53. Oh S. H., Triplett T. Reaction pathways and mechanism for ammonia formation and removal over palladium-based three-way catalysts: Multiple roles of CO // Catalysis Today. – 2014. – Т. 231. – С. 22-32.

54. Newton M. A., Belver-Coldeira C., Martínez-Arias A., Fernández-García M. Dynamic in situ observation of rapid size and shape change of supported Pd nanoparticles during CO/NO cycling // Nature Materials. – 2007. – Т. 6, № 7. – С. 528-532.

55. Newton M. A., Belver-Coldeira C., Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M. "Oxidationless" promotion of rapid oxygen during redox CO/(NO+O_2) palladium redispersion by cycling // Angewandte Chemie-International Edition. – 2007. – Т. 46, № 45. – С. 8629-8631.

56. Yamamoto T., Suzuki A., Nagai Y., Tanabe T., Dong F., Inada Y., Nomura M., Tada M., Iwasawa Y. Origin and Dynamics of Oxygen Storage/Release in a Pt/Ordered CeO_2–ZrO_2 Catalyst Studied by Time-Resolved XAFS Analysis // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Т. 46, № 48. – С. 9253-9256.

57. Kubacka A., Martínez-Arias A., Fernández-García M., Di Michiel M., Newton M. A. Multitechnique analysis of supported Pd particles upon dynamic, cycling CO/NO conditions: Size-dependence of the structure–activity relationship // Journal of Catalysis. – 2010. – Т. 270, № 2. – С. 275-284.

58. Haneda M. Effect of surface structure of supported palladium catalysts on the activity for direct decomposition of nitrogen monoxide // Journal of Catalysis. – 2003. – Т. 218, № 2. – С. 405-410.

59. Jin M., Liu H., Zhang H., Xie Z., Liu J., Xia Y. Synthesis of Pd nanocrystals enclosed by {100} facets and with sizes <10 nm for application in CO oxidation // Nano Research. – 2010. – Т. 4, № 1. – С. 83-91.

60. Shen M., Wei G., Yang H., Wang J., Wang X. Different selections of active sites for CO, C_3H_6, and $C_{10}H_{22}$ oxidation on Pd/CeO_2 catalysts // Fuel. – 2013. – T. 103. – C. 869-875.

61. Theis J. R., McCabe R. W. The effects of high temperature lean exposure on the subsequent HC conversion of automotive catalysts // Catalysis Today. – 2012. – T. 184, № 1. – C. 262-270.

62. Marchionni V., Nachtegaal M., Petrov A., Kröcher O., Ferri D. Operando XAS study of the influence of CO and NO on methane oxidation by Pd/Al_2O_3 // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – T. 712.

63. Matam S. K., Chiarello G. L., Lu Y., Weidenkaff A., Ferri D. PdO_x/Pd at Work in a Model Three-Way Catalyst for Methane Abatement Monitored by Operando XANES // Topics in Catalysis. – 2013. – T. 56, № 1-8. – C. 239-242.

64. Bounechada D., Groppi G., Forzatti P., Kallinen K., Kinnunen T. Enhanced Methane Conversion Under Periodic Operation Over a Pd/Rh Based TWC in the Exhausts from NGVs // Topics in Catalysis. – 2013. – T. 56, № 1-8. – C. 372-377.

65. Chen X., Schwank J. W., Fisher G. B., Cheng Y., Jagner M., McCabe R. W., Katz M. B., Graham G. W., Pan X. Nature of the two-step temperature-programmed decomposition of PdO supported on alumina // Applied Catalysis A: General. – 2014. – T. 475. – C. 420-426.

66. Hecker W., Bell A. T. Reduction of NO by CO over silica-supported rhodium: Infrared and kinetic studies // Journal of Catalysis. – 1983. – T. 84, № 1. – C. 200-215.

67. Oh S. Effects of cerium addition on the CO-NO reaction kinetics over alumina-supported rhodium catalysts // Journal of Catalysis. – 1990. – T. 124, № 2. – C. 477-487.

68. Dictor R. An infrared study of the behavior of CO, NO, and CO + NO over Rh/Al_2O_3 catalysts // Journal of Catalysis. – 1988. – T. 109, № 1. – C. 89-99.

69. Cho B. K. Emphasizing the Mechanistic Importance of Intermediate N_2O+CO Reaction in Overall NO+CO Reaction System (Reply to Comments by V. P. Zhdanov) // Journal of Catalysis. – 1996. – T. 162, № 1. – C. 149-150.

70. Lanza R., Eriksson E., Pettersson L. J. NO_x selective catalytic reduction over supported metallic catalysts // Catalysis Today. – 2009. – Т. 147. – С. S279-S284.

71. Li H., Zhu Q., Li Y., Gong M., Chen Y., Wang J., Chen Y. Effects of ceria/zirconia ratio on properties of mixed CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3 compound // Journal of Rare Earths. – 2010. – Т. 28, № 1. – С. 79-83.

72. Lallemant L., Roussel N., Fantozzi G., Garnier V., Bonnefont G., Douillard T., Durand B., Guillemet-Fritsch S., Chane-Ching J.-Y., Garcia-Gutierez D., Aguilar-Garib J. Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr- and La-doped alumina sintered by SPS // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Т. 34, № 5. – С. 1279-1288.

73. Smith S. J., Huang B., Bartholomew C. H., Campbell B. J., Boerio-Goates J., Woodfield B. F. La-Dopant Location in La-Doped γ-Al_2O_3 Nanoparticles Synthesized Using a Novel One-Pot Process // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119, № 44. – С. 25053-25062.

74. Behera S. K. Kinetics of grain growth in La-doped ultrapure Al_2O_3 // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 683. – С. 444-449.

75. Barrera A., Fuentes S., Díaz G., Gómez-Cortés A., Tzompantzi F., Molina J. C. Methane oxidation over Pd catalysts supported on binary Al_2O_3–La_2O_3 oxides prepared by the sol–gel method // Fuel. – 2012. – Т. 93. – С. 136-141.

76. Liu H., Lin Y., Ma Z. Rh_2O_3/mesoporous MO_x-Al_2O_3 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ba) catalysts: Synthesis, characterization, and catalytic applications // Chinese Journal of Catalysis. – 2016. – Т. 37, № 1. – С. 73-82.

77. Bera P., Hegde M. S. Recent advances in auto exhaust catalysis // Journal of the Indian Institute of Science. – 2010. – Т. 90, № 2. – С. 299-325.

78. Yamazaki K., Takahashi N., Shinjoh H., Sugiura M. The performance of NO_x storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging // Applied Catalysis B: Environmental. – 2004. – Т. 53, № 1. – С. 1-12.

79. Li C., Gu X., Wang Y., Wang Y., Wang Y., Liu X., Lu G. Synthesis and characterization of mesostructured ceria-zirconia solid solution // Journal of Rare Earths. – 2009. – Т. 27, № 2. – С. 211-215.

80. Wu X., Wu X., Liang Q., Fan J., Weng D., Xie Z., Wei S. Structure and oxygen storage capacity of Pr/Nd doped CeO_2–ZrO_2 mixed oxides // Solid State Sciences. – 2007. – Т. 9, № 7. – С. 636-643.

81. Fan J., Wu X., Yang L., Weng D. The SMSI between supported platinum and CeO_2–ZrO_2–La_2O_3 mixed oxides in oxidative atmosphere // Catalysis Today. – 2007. – Т. 126, № 3-4. – С. 303-312.

82. Dong F., Tanabe T., Suda A., Takahashi N., Sobukawa H., Shinjoh H. Investigation of the OSC performance of Pt/CeO_2–ZrO_2–Y_2O_3 catalysts by CO oxidation and $^{18}O/^{16}O$ isotopic exchange reaction // Chemical Engineering Science. – 2008. – Т. 63, № 20. – С. 5020-5027.

83. He X., Sun J., Huan Y., Hu J., Yang D. Influence of Al_2O_3/CeZrAl composition on the catalytic behavior of Pd/Rh catalyst // Journal of Rare Earths. – 2010. – Т. 28, № 1. – С. 59-63.

84. Katta L., Vinod Kumar T., Durgasri D. N., Reddy B. M. Nanosized $Ce_{1-x}La_xO_{2-\delta}/Al_2O_3$ solid solutions for CO oxidation: Combined study of structural characteristics and catalytic evaluation // Catalysis Today. – 2012. – Т. 198, № 1. – С. 133-139.

85. Han Z., Wang J., Yan H., Shen M., Wang J., Wang W., Yang M. Performance of dynamic oxygen storage capacity, water–gas shift and steam reforming reactions over Pd-only three-way catalysts // Catalysis Today. – 2010. – Т. 158, № 3-4. – С. 481-489.

86. Reddy B. M., Thrimurthulu G., Katta L. Design of Efficient $Ce_xM_{1-x}O_{2-\delta}$ (M = Zr, Hf, Tb and Pr) Nanosized Model Solid Solutions for CO Oxidation // Catalysis Letters. – 2010. – Т. 141, № 4. – С. 572-581.

87. Fernández-García M., Martínez-Arias A., Iglesias-Juez A., Belver C., Hungría A. B., Conesa J. C., Soria J. Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO_2–ZrO_2/Al_2O_3 Supports // Journal of Catalysis. – 2000. – Т. 194, № 2. – С. 385-392.

88. He H., Dai H. X., Wong K. W., Au C. T. $RE_{0.6}Zr_{0.4-x}Y_xO_2$ (RE = Ce, Pr; x = 0, 0.05) solid solutions: an investigation on defective structure, oxygen mobility, oxygen storage capacity, and redox properties // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Т. 251, № 1. – С. 61-74.

89. Jia L., Shen M., Wang J., Chu X., Wang J., Hu Z. Redox behaviors and structural characteristics of $Mn_{0.1}Ce_{0.9}O_x$ and $Mn_{0.1}Ce_{0.6}Zr_{0.3}O_x$ // Journal of Rare Earths. – 2008. – Т. 26, № 4. – С. 523-527.

90. Lambrou P. S., Savva P. G., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. The effect of Fe on the catalytic behavior of model Pd-Rh/CeO_2-Al_2O_3 three-way catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – Т. 76, № 3-4. – С. 375-385.

91. Satsuma A., Osaki K., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K. Activity controlling factors for low-temperature oxidation of CO over supported Pd catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – Т. 132-133. – С. 511-518.

92. Kim J.-R., Myeong W.-J., Ihm S.-K. Characteristics of CeO_2–ZrO_2 mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as support of Rh catalyst for catalytic reduction of NO by CO // Journal of Catalysis. – 2009. – Т. 263, № 1. – С. 123-133.

93. Reddy B. M., Reddy G. K., Katta L. Structural characterization and dehydration activity of CeO_2–SiO_2 and CeO_2–ZrO_2 mixed oxides prepared by a rapid microwave-assisted combustion synthesis method // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2010. – Т. 319, № 1-2. – С. 52-57.

94. Kaftan A., Kollhoff F., Nguyen T.-S., Piccolo L., Laurin M., Libuda J. Sensitivity of CO oxidation toward metal oxidation state in ceria-supported catalysts: an operando DRIFTS-MS study // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Т. 6, № 3. – С. 818-828.

95. Ševčíková K., Kolářová T., Skála T., Tsud N., Václavů M., Lykhach Y., Matolín V., Nehasil V. Impact of Rh–CeO_x interaction on CO oxidation mechanisms // Applied Surface Science. – 2015. – Т. 332. – С. 747-755.

96. Shen M., Lin F., Wei G., Wang J., Zhu S. Improved sulfur-resistant ability on CO oxidation of Pd/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ over Pd/CeO_2-TiO_2 and Pd/CeO_2 // Journal of Rare Earths. – 2015. – Т. 33, № 1. – С. 56-61.

97. Zhang S., Katz M. B., Sun K., Ezekoye O. K., Nandasiri M. I., Jen H. W., Graham G. W., Pan X. Q. Spatial distribution of cerium valence in model planar Pd/$Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ catalysts // Journal of Catalysis. – 2013. – Т. 300. – С. 201-204.

98. Wang J., Shen M., Wang J., Gao J., Ma J., Liu S. Effect of cobalt doping on ceria-zirconia mixed oxide: Structural characteristics, oxygen storage/release capacity and three-way catalytic performance // Journal of Rare Earths. – 2012. – Т. 30, № 9. – С. 878-883.

99. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. A new insight into the role of transition metals doping with CeO_2–ZrO_2 and its application in Pd-only three-way catalysts for automotive emission control // Fuel. – 2012. – Т. 92, № 1. – С. 360-368.

100. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. The promotional effect of transition metals on the catalytic behavior of model Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ three-way catalyst // Catalysis Today. – 2010. – Т. 158, № 3-4. – С. 385-392.

101. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Ni doping in Pd/CeO_2–ZrO_2 three-way catalysts // Catalysis Today. – 2011. – Т. 175, № 1. – С. 40-47.

102. Li G., Zhao B., Wang Q., Zhou R. The effect of Ni on the structure and catalytic behavior of model Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ three-way catalyst before and after aging // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 97, № 1-2. – С. 41-48.

103. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. Promoting effect of synthesis method on the property of nickel oxide doped CeO_2-ZrO_2 and the catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 105, № 1-2. – С. 151-162.

104. Li G., Wang Q., Zhao B., Shen M., Zhou R. Effect of iron doping into CeO_2–ZrO_2 on the properties and catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst for automotive emission control // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Т. 186, № 1. – С. 911-920.

105. Li G., Wang Q., Zhao B., Zhou R. Modification of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ mixed oxides by coprecipitated/impregnated Co: Effect on the surface and catalytic behavior of Pd only three-way catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2010. – Т. 326, № 1-2. – С. 69-74.

106. Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. The effect of rare earth modification on ceria–zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Т. 339, № 1-2. – С. 52-60.

107. Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. Investigation on properties of a novel ceria–zirconia–praseodymia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst for gasoline engine emission control // Fuel. – 2011. – Т. 90, № 10. – С. 3047-3055.

108. Simson A., Roark K., Farrauto R. A feasibility study of niobium-containing materials for oxygen storage in three way catalytic converters // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 158-159. – С. 106-111.

109. Marr A. C., Fan Y., Wang Z., Xin Y., Li Q., Zhang Z., Wang Y. Significant Improvement of Thermal Stability for CeZrPrNd Oxides Simply by Supercritical CO_2 Drying // PLoS ONE. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 0088236.

110. Zhao B., Wang Q., Li G., Zhou R. Effect of rare earth (La, Nd, Pr, Sm and Y) on the performance of Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}MO_{2-\delta}$ three-way catalysts // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Т. 1, № 3. – С. 534-543.

111. Colussi S., Trovarelli A., Cristiani C., Lietti L., Groppi G. The influence of ceria and other rare earth promoters on palladium-based methane combustion catalysts // Catalysis Today. – 2012. – Т. 180, № 1. – С. 124-130.

112. Tanabe T., Morikawa A., Hatanaka M., Takahashi N., Nagai Y., Sato A., Kuno O., Suzuki H., Shinjoh H. The interaction between supported Rh- and Nd_2O_3-enriched surface layer on ZrO_2 for Rh sintering suppression // Catalysis Today. – 2012. – Т. 184, № 1. – С. 219-226.

113. Nakatsuji T., Kunishige M., Li J., Hashimoto M., Matsuzono Y. Effect of CeO_2 addition into Pd/Zr–Pr mixed oxide on three-way catalysis and thermal durability // Catalysis Communications. – 2013. – Т. 35. – С. 88-94.

114. Wang Q., Li G., Zhao B., Shen M., Zhou R. The effect of La doping on the structure of $Ce_{0.2}Zr_{0.8}O_2$ and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 101, № 1-2. – С. 150-159.

115. Guo J., Wu D., Zhang L., Gong M., Zhao M., Chen Y. Preparation of nanometric CeO_2–ZrO_2–Nd_2O_3 solid solution and its catalytic performances // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Т. 460, № 1-2. – С. 485-490.

116. Jiaxiu G., Zhonghua S., Dongdong W., Huaqiang Y., Maochu G., Yaoqiang C. Study of Pt–Rh/CeO_2–ZrO_2–M_xO_y (M=Y, La)/Al_2O_3 three-way catalysts // Applied Surface Science. – 2013. – Т. 273. – С. 527-535.

117. Ran R., Zhang H., Wu X., Fan J., Weng D. Structure and oxygen storage capacity of Pd/Pr/CeO_2-ZrO2 catalyst: effects of impregnated praseodymia // Journal of Rare Earths. – 2014. – Т. 32, № 2. – С. 108-116.

118. Parres-Esclapez S., Illán-Gómez M. J., de Lecea C. S.-M., Bueno-López A. On the importance of the catalyst redox properties in the N_2O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 96, № 3-4. – С. 370-378.

119. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials / Patil K. C., Hegde M. S., Rattan T., Aruna S. T., 2008.

120. Bi Y.-S., Dang G.-Y., Zhao X.-H., Meng X.-F., Lu H.-J., Jin J.-T. Preparation, characterization and catalytic properties of Pd–Fe–zeolite and Pd–Ce–zeolite composite catalysts // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Т. 229-230. – С. 245-250.

121. Lokhande S., Doggali P., Rayalu S., Devotta S., Labhsetwar N. High catalytic activity of Pt–Pd containing USY zeolite catalyst for low temperature CO oxidation from industrial off gases // Atmospheric Pollution Research. – 2015. – Т. 6, № 4. – С. 589-595.

122. Wang H., Liu C.-j. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 106, № 3-4. – С. 672-680.

123. Han W., Zhang P., Tang Z., Lu G. Low temperature CO oxidation over Pd–Ce catalysts supported on ZSM-5 zeolites // Process Safety and Environmental Protection. – 2014. – Т. 92, № 6. – С. 822-827.

124. Weng X., Zhang J., Wu Z., Liu Y., Wang H., Darr J. A. Continuous syntheses of highly dispersed composite nanocatalysts via simultaneous co-precipitation in

supercritical water // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – T. 103, № 3-4. – C. 453-461.

125. Liu X., Wang R., Song L., He H., Zhang G., Zi X., Qiu W. The oxidation of carbon monoxide over the palladium nanocube catalysts: Effect of the basic-property of the support // Catalysis Communications. – 2014. – T. 46. – C. 213-218.

126. Muñoz F. F., Baker R. T., Leyva A. G., Fuentes R. O. Reduction and catalytic behaviour of nanostructured Pd/gadolinia-doped ceria catalysts for methane combustion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – T. 136-137. – C. 122-132.

127. Martín J. C., Suarez S., Yates M., Ávila P. Pd/γ-Al_2O_3 monolithic catalysts for NO_x reduction with CH_4 in excess of O_2: Effect of precursor salt // Chemical Engineering Journal. – 2009. – T. 150, № 1. – C. 8-14.

128. Lin S., Yang X., Yang L., Zhou R. Three-way catalytic performance of Pd/$Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$–Al_2O_3 catalysts: Role of the different Pd precursors // Applied Surface Science. – 2015. – T. 327. – C. 335-343.

129. Rico Pérez V., Ángeles Velasco Beltrán M., He Q., Wang Q., Salinas Martínez de Lecea C., Bueno López A. Preparation of ceria-supported rhodium oxide sub-nanoparticles with improved catalytic activity for CO oxidation // Catalysis Communications. – 2013. – T. 33. – C. 47-50.

130. Soda A. Development of exhaust catalyst // Nanoparticle Technology Handbook, 2012. – C. 550-554.

131. Santina Mohallem N. D., Machado M., A R. Automotive Catalysts: Performance, Characterization and Development // New Trends and Developments in Automotive Industry, 2011.

132. Shim W. G., Jung S. C., Seo S. G., Kim S. C. Evaluation of regeneration of spent three-way catalysts for catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons // Catalysis Today. – 2011. – T. 164, № 1. – C. 500-506.

133. Matam S. K., Otal E. H., Aguirre M. H., Winkler A., Ulrich A., Rentsch D., Weidenkaff A., Ferri D. Thermal and chemical aging of model three-way catalyst Pd/Al_2O_3 and its impact on the conversion of CNG vehicle exhaust // Catalysis Today. – 2012. – T. 184, № 1. – C. 237-244.

134. Christou S. Y., García-Rodríguez S., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. Deactivation of $Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Т. 111-112. – С. 233-245.

135. Matam S. K., Newton M. A., Weidenkaff A., Ferri D. Time resolved operando spectroscopic study of the origin of phosphorus induced chemical aging of model three-way catalysts Pd/Al_2O_3 // Catalysis Today. – 2013. – Т. 205. – С. 3-9.

136. Fernandes D. M., Alcover Neto A., Cardoso M. J. B., Zotin F. M. Z. Commercial automotive catalysts: Chemical, structural and catalytic evaluation, before and after aging // Catalysis Today. – 2008. – Т. 133-135. – С. 574-581.

137. Zhao B., Yang C., Wang Q., Li G., Zhou R. Influence of thermal treatment on catalytic performance of $Pd/(Ce,Zr)O_x–Al_2O_3$ three-way catalysts // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 494, № 1-2. – С. 340-346.

138. Shinjoh H., Hatanaka M., Nagai Y., Tanabe T., Takahashi N., Yoshida T., Miyake Y. Suppression of Noble Metal Sintering Based on the Support Anchoring Effect and its Application in Automotive Three-Way Catalysis // Topics in Catalysis. – 2009. – Т. 52, № 13-20. – С. 1967-1971.

139. Winkler A., Ferri D., Hauert R. Influence of aging effects on the conversion efficiency of automotive exhaust gas catalysts // Catalysis Today. – 2010. – Т. 155, № 1-2. – С. 140-146.

140. Roy S., Hegde M. S., Madras G. Catalysis for NO_x abatement // Applied Energy. – 2009. – Т. 86, № 11. – С. 2283-2297.

141. Lin Q., Shimizu K.-i., Satsuma A. Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al_2O_3 catalysts by time resolved in-situ UV–vis spectroscopy // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Т. 419-420. – С. 142-147.

142. Cao Y., Ran R., Wu X., Zhao B., Wan J., Weng D. Comparative study of ageing condition effects on $Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ and Pd/Al_2O_3 catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction // Applied Catalysis A: General. – 2013. – Т. 457. – С. 52-61.

143. Ramanathan K., Oh S. H. Modeling and analysis of rapid catalyst aging cycles // Chemical Engineering Research and Design. – 2014. – Т. 92, № 2. – С. 350-361.

144. Lu Y., Santhosh Kumar M., Chiarello G. L., Dimopoulos Eggenschwiler P., Bach C., Weilenmann M., Spiteri A., Weidenkaff A., Ferri D. Operando XANES study of simulated transient cycles on a Pd-only three-way catalyst // Catalysis Communications. – 2013. – Т. 39. – С. 55-59.

145. Kang S. B., Han S. J., Nam S. B., Nam I.-S., Cho B. K., Kim C. H., Oh S. H. Effect of Aging Atmosphere on Thermal Sintering of Modern Commercial TWCs // Topics in Catalysis. – 2013. – Т. 56, № 1-8. – С. 298-305.

146. Lupescu J. A., Schwank J. W., Fisher G. B., Chen X., Peczonczyk S. L., Drews A. R. Pd model catalysts: Effect of aging duration on lean redispersion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Т. 185. – С. 189-202.

147. Lupescu J. A., Schwank J. W., Dahlberg K. A., Seo C. Y., Fisher G. B., Peczonczyk S. L., Rhodes K., Jagner M. J., Haack L. P. Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Т. 183. – С. 343-360.

148. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M., Valsamakis I. Part I: A Comparative Thermal Aging Study on the Regenerability of Rh/Al_2O_3 and Rh/Ce_xO_y-ZrO_2 as Model Catalysts for Automotive Three Way Catalysts // Catalysts. – 2015. – Т. 5, № 4. – С. 1770-1796.

149. Marchionni V., Newton M. A., Kambolis A., Matam S. K., Weidenkaff A., Ferri D. A modulated excitation ED-EXAFS/DRIFTS study of hydrothermal ageing of Rh/Al_2O_3 // Catalysis Today. – 2014. – Т. 229. – С. 80-87.

150. Fathali A., Olsson L., Ekström F., Laurell M., Andersson B. Hydrothermal aging-induced changes in washcoats of commercial three-way catalysts // Topics in Catalysis. – 2013. – Т. 56, № 1-8. – С. 323-328.

151. Subramanian B., Christou S. Y., Efstathiou A. M., Namboodiri V., Dionysiou D. D. Regeneration of three-way automobile catalysts using biodegradable metal chelating agent—S, S-ethylenediamine disuccinic acid (S, S-EDDS) // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Т. 186, № 2-3. – С. 999-1006.

152. Christou S. Y., Gåsste J., Karlsson H. L., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. Regeneration of Aged Commercial Three-Way Catalytic Converters // Topics in Catalysis. – 2009. – Т. 52, № 13-20. – С. 2029-2034.

153. Haneda M., Houshito O., Sato T., Takagi H., Shinoda K., Nakahara Y., Hiroe K., Hamada H. Improved activity of $Rh/CeO_2–ZrO_2$ three-way catalyst by high-temperature ageing // Catalysis Communications. – 2010. – Т. 11, № 5. – С. 317-321.

154. Gomes S. R., Bion N., Blanchard G., Rousseau S., Bellière-Baca V., Harlé V., Duprez D., Epron F. Thermodynamic and experimental studies of catalytic reforming of exhaust gas recirculation in gasoline engines // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 102, № 1-2. – С. 44-53.

155. González-Marcos M. P., Pereda-Ayo B., Aranzabal A., González-Marcos J. A., González-Velasco J. R. On the effect of reduction and ageing on the TWC activity of $Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O_2$ under simulated automotive exhausts // Catalysis Today. – 2012. – Т. 180, № 1. – С. 88-95.

156. Lambrou P. S., Polychronopoulou K., Petallidou K. C., Efstathiou A. M. Oxy-chlorination as an effective treatment of aged Pd/CeO_2-Al_2O_3 catalysts for Pd redispersion // Applied Catalysis B-Environmental. – 2012. – Т. 111. – С. 349-359.

157. Heo I., Yoon D. Y., Cho B. K., Nam I.-S., Choung J. W., Yoo S. Activity and thermal stability of Rh-based catalytic system for an advanced modern TWC // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Т. 121-122. – С. 75-87.

158. Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Т. 173, № 1-2. – С. 117-134.

159. Hungría A. B., Iglesias-Juez A., Martínez-Arias A., Fernández-García M., Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J. Effects of copper on the catalytic properties of bimetallic $Pd–Cu/(Ce,Zr)O_x/Al_2O_3$ and $Pd–Cu/(Ce,Zr)O_x$ catalysts for CO and NO elimination // Journal of Catalysis. – 2002. – Т. 206, № 2. – С. 281-294.

160. Fernández-García M., Martínez-Arias A., Iglesias-Juez A., Hungría A. B., Anderson J. A., Conesa J. C., Soria J. Behavior of bimetallic Pd-Cr/Al_2O_3 and Pd-$Cr/(Ce,Zr)O_x/Al_2O_3$ catalysts for CO and NO elimination // Journal of Catalysis. – 2003. – Т. 214, № 2. – С. 220-233.

161. Iglesias-Juez A., Hungría A. B., Martínez-Arias A., Anderson J. A., Fernández-García M. Pd-based $(Ce,Zr)O_x$-supported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr,

Cu, Ni) in CO and NO elimination // Catalysis Today. – 2009. – Т. 143, № 3-4. – С. 195-202.

162. Hilli Y., Kinnunen N. M., Suvanto M., Savimäki A., Kallinen K., Pakkanen T. A. Preparation and characterization of Pd–Ni bimetallic catalysts for CO and C_3H_6 oxidation under stoichiometric conditions // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Т. 497. – С. 85-95.

163. Fernandes V. R., Bossche M. V. d., Knudsen J., Farstad M. H., Gustafson J., Venvik H. J., Grönbeck H., Borg A. Reversed Hysteresis during CO Oxidation over $Pd_{75}Ag_{25}(100)$ // ACS Catalysis. – 2016. – Т. 6, № 7. – С. 4154-4161.

164. Plyusnin P. E., Slavinskaya E. M., Kenzhin R. M., Kirilovich A. K., Makotchenko E. V., Stonkus O. A., Shubin Y. V., Vedyagin A. A. Synthesis of bimetallic AuPt/CeO_2 catalysts and their comparative study in CO oxidation under different reaction conditions // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Т. 127, № 1. – С. 69-83.

165. Shipitcyna A., Kinnunen N. M., Hilli Y., Suvanto M., Pakkanen T. A. Characterization and Activity of Pd–Ir Catalysts in CO and C_3H_6 Oxidation Under Stoichiometric Conditions // Topics in Catalysis. – 2016. – Т. 59, № 13-14. – С. 1097-1103.

166. Kostin G. A., Plyusnin P. E., Filatov E. Y., Kuratieva N. V., Vedyagin A. A., Kal'nyi D. B. Double complex salts $[PdL_4][RuNO(NO_2)_4OH]$ (L = NH_3, Py) synthesis, structure and preparation of bimetallic metastable solid solution $Pd_{0.5}Ru_{0.5}$ // Polyhedron. – 2019. – Т. 159. – С. 217-225.

167. De Clercq A., Margeat O., Sitja G., Henry C. R., Giorgio S. Core–shell Pd–Pt nanocubes for the CO oxidation // Journal of Catalysis. – 2016. – Т. 336. – С. 33-40.

168. Kobayashi H., Kusada K., Kitagawa H. Creation of novel solid-solution alloy nanoparticles on the basis of density-of-states engineering by interelement fusion // Accounts of Chemical Research. – 2015. – Т. 48, № 6. – С. 1551-1559.

169. Shubin Y. V., Plyusnin P. E., Korenev S. V. Determination of the equilibrium miscibility gap in the Pd–Rh alloy system using metal nanopowders obtained by

decomposition of coordination compounds // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 622. – С. 1055-1060.

170. Okamoto H. Comment on Pd–Rh (palladium–rhodium) // J. Phase Equilib. – 1994. – Т. 15. – С. 369–369.

171. Binary Alloy Phase Diagrams. Под ред. Massalski T. B. – 2nd изд. – Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 1990. – Т. 3. – 3589 с.

172. Granger P., Pietrzyk S. Steady-state and unsteady-state kinetic approaches for studying reactions over three-way natural gas vehicle catalysts // Comptes Rendus Chimie. – 2014. – Т. 17, № 7-8. – С. 656-671.

173. Renzas J. R., Huang W., Zhang Y., Grass M. E., Hoang D. T., Alayoglu S., Butcher D. R., Tao F., Liu Z., Somorjai G. A. $Rh_{1-x}Pd_x$ nanoparticle composition dependence in CO oxidation by oxygen: catalytic activity enhancement in bimetallic systems // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Т. 13, № 7. – С. 2556-2562.

174. Renzas J. R., Huang W., Zhang Y., Grass M. E., Somorjai G. A. $Rh_{1-x}Pd_x$ Nanoparticle Composition Dependence in CO Oxidation by NO // Catalysis Letters. – 2010. – Т. 141, № 2. – С. 235-241.

175. Eyidogan M., Ozsezen A. N., Canakci M., Turkcan A. Impact of alcohol–gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine // Fuel. – 2010. – Т. 89, № 10. – С. 2713-2720.

176. Canakci M., Ozsezen A. N., Alptekin E., Eyidogan M. Impact of alcohol–gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine // Renewable Energy. – 2013. – Т. 52. – С. 111-117.

177. Thangavel V., Momula S. Y., Gosala D. B., Asvathanarayanan R. Experimental studies on simultaneous injection of ethanol–gasoline and n-butanol–gasoline in the intake port of a four stroke SI engine // Renewable Energy. – 2016. – Т. 91. – С. 347-360.

178. Doğan B., Erol D., Yaman H., Kodanli E. The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Т. 120. – С. 433-443.

179. Coskun G., Demir U., Soyhan H. S., Turkcan A., Ozsezen A. N., Canakci M. An experimental and modeling study to investigate effects of different injection parameters on a direct injection HCCI combustion fueled with ethanol–gasoline fuel blends // Fuel. – 2018. – T. 215. – C. 879-891.

180. Costagliola M. A., Prati M. V., Florio S., Scorletti P., Terna D., Iodice P., Buono D., Senatore A. Performances and emissions of a 4-stroke motorcycle fuelled with ethanol/gasoline blends // Fuel. – 2016. – T. 183. – C. 470-477.

181. Yusuf A. A., Inambao F. L. Bioethanol production from different Matooke peels species: A surprising source for alternative fuel // Case Studies in Thermal Engineering. – 2019. – T. 13.

182. Samuel S., Morrey D., Fowkes M., Taylor D. H. C., Garner C. P., Austin L. Real-world performance of catalytic converters // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. – 2005. – T. 219, № 7. – C. 881-888.

183. Twigg M. V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions // Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – T. 70, № 1-4. – C. 2-15.

184. Zhu R., Hu J., Bao X., He L., Lai Y., Zu L., Li Y., Su S. Tailpipe emissions from gasoline direct injection (GDI) and port fuel injection (PFI) vehicles at both low and high ambient temperatures // Environmental Pollution. – 2016. – T. 216. – C. 223-234.

185. Di Iorio S., Catapano F., Sementa P., Vaglieco B. M., Florio S., Rebesco E., Scorletti P., Terna D. Effect of Octane Number Obtained with Different Oxygenated Components on the Engine Performance and Emissions of a Small GDI Engine // SAE Technical Paper. 2014. – C. 2014-32-0038.

186. Kunze K., Wolff S., Lade I., Tonhauser J. A Systematic Analysis of CO_2-Reduction by an Optimized Heat Supply during Vehicle Warm-up // SAE Technical Paper. 2006. – C. 2006-01-1450.

187. Roberts A., Brooks R., Shipway P. Internal combustion engine cold-start efficiency: A review of the problem, causes and potential solutions // Energy Conversion and Management. – 2014. – T. 82. – C. 327-350.

188. Chan T. W., Meloche E., Kubsh J., Brezny R., Rosenblatt D., Rideout G. Impact of ambient temperature on gaseous and particle emissions from a direct injection gasoline vehicle and its implications on particle filtration // SAE International Journal of Fuels and Lubricants. – 2013. – Т. 6, № 2. – С. 350-371.
189. Khan S. R., Zeeshan M., Iqbal S. Thermal management of newly developed non-noble metal-based catalytic converter to reduce cold start emissions of small internal combustion engine // Chemical Engineering Communications. – 2018. – Т. 205, № 5. – С. 680-688.
190. Tamura Y., Kikuchi S., Okada K., Koga K., Dogahara T., Nakayama O., Ando H. Development of advanced emission-control technologies for gasoline direct-injection engines // SAE Technical Paper. 2001. – С. 2001-01-0254.
191. Lee D., Heywood J. B. Effects of secondary air injection during cold start of SI engines // SAE International Journal of Engines. – 2010. – Т. 3, № 2. – С. 182-196.
192. von Rickenbach J., Lucci F., Dimopoulos Eggenschwiler P., Poulikakos D. Pore scale modeling of cold-start emissions in foam based catalytic reactors // Chemical Engineering Science. – 2015. – Т. 138. – С. 446-456.
193. Choudary N. V., Jasra R. V., Bhat S. G. T., Prasada Rao T. S. R. Liquid phase adsorption, diffusion and counter diffusion of aromatic hydrocarbons on ZSM-5 zeolites // Zeolites: Facts, Figures, Future Part A - Proceedings of the 8th International Zeolite Conference, 1989. – С. 867-876.
194. Liu X., Lampert J. K., Arendarskiia D. A., Farrauto R. J. FT-IR spectroscopic studies of hydrocarbon trapping in Ag^{+}-ZSM-5 for gasoline engines under cold-start conditions // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Т. 35, № 2. – С. 125-136.
195. Yoshimoto R., Hara K., Okumura K., Katada N., Niwa M. Analysis of toluene adsorption on Na-form zeolite with a temperature-programmed desorption method // The Journal of Physical Chemistry C. – 2006. – Т. 111, № 3. – С. 1474-1479.
196. Azambre B., Westermann A., Finqueneisel G., Can F., Comparot J. D. Adsorption and desorption of a model hydrocarbon mixture over HY zeolite under dry and wet conditions // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 119, № 1. – С. 315-331.

197. Yang H., Ma C., Li Y., Wang J., Zhang X., Wang G., Qiao N., Sun Y., Cheng J., Hao Z. Synthesis, characterization and evaluations of the Ag/ZSM-5 for ethylene oxidation at room temperature: Investigating the effect of water and deactivation // Chemical Engineering Journal. – 2018. – T. 347. – C. 808-818.

198. Kustov L., Golubeva V., Korableva A., Anischenko O., Yegorushina N., Kapustin G. Alkaline-modified ZSM-5 zeolite to control hydrocarbon cold-start emission // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – T. 260. – C. 54-58.

199. Mudrakovskii I. L., Mastikhin V. M., Bogdanchikova N. E., Khasin A. V. Nature of ethylene complexes on the surface of Ag/SiO_2 as evidenced by ^{13}C NMR data // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – T. 34, № 1. – C. 185-190.

200. Zalucka J., Kozyra P., Mitoraj M., Broclawik E., Datka J. Cu^+, Ag^+ and Na^+ Cationic Sites in ZSM-5 Interacting with Benzene: DFT Modeling // Zeolites and related materials: Trends, targets and challenges, Proceedings of the 4th International FEZA Conference, 2008. – C. 709-712.

201. Kozyra P., Broclawik E., Mitoraj M. P., Datka J. C═C, C≡C, and C═O Bond Activation by Coinage Metal Cations in ZSM-5 Zeolites: Quantitative Charge Transfer Resolution // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – T. 117, № 15. – C. 7511-7518.

202. Broclawik E., Załucka J., Kozyra P., Mitoraj M., Datka J. New Insights into Charge Flow Processes and Their Impact on the Activation of Ethene and Ethyne by Cu(I) and Ag(I) Sites in MFI // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – T. 114, № 21. – C. 9808-9816.

203. Kang S. B., Kalamaras C., Balakotaiah V., Epling W. Hydrocarbon Trapping over Ag-Beta Zeolite for Cold-Start Emission Control // Catalysis Letters. – 2017. – T. 147, № 6. – C. 1355-1362.

204. Kim H., Jang E., Jeong Y., Kim J., Kang C. Y., Kim C. H., Baik H., Lee K.-Y., Choi J. On the synthesis of a hierarchically-structured ZSM-5 zeolite and the effect of its physicochemical properties with Cu impregnation on cold-start hydrocarbon trap performance // Catalysis Today. – 2018. – T. 314. – C. 78-93.

205. Wu Y., Li C., Bai J. Preparation of silver supported porous 4A-zeolite through hard template agent combined with heat treatment and study on its catalytic performance // Journal of Porous Materials. – 2018. – Т. 25, № 6. – С. 1669-1677.
206. Zhang X., Dong H., Wang Y., Liu N., Zuo Y., Cui L. Study of catalytic activity at the Ag/Al-SBA-15 catalysts for CO oxidation and selective CO oxidation // Chemical Engineering Journal. – 2016. – Т. 283. – С. 1097-1107.
207. Sadykov V., Usoltsev V., Yeremeev N., Mezentseva N., Pelipenko V., Krieger T., Belyaev V., Sadovskaya E., Muzykantov V., Fedorova Y., Lukashevich A., Ishchenko A., Salanov A., Okhlupin Y., Uvarov N., Smorygo O., Arzhannikov A., Korobeynikov M., Thumm M. K. A. Functional nanoceramics for intermediate temperature solid oxide fuel cells and oxygen separation membranes // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – Т. 33, № 12. – С. 2241-2250.
208. Venediktov A. B., Korenev S. V., Khranenko S. P., Tkachev S. V., Plyusnin P. E., Mamonov S. N., Ivanova L. V., Vostrikov V. A. Properties of nitric acid palladium solutions with a high metal concentration // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 695-704.
209. Rybinskaya A. A., Plyusnin P. E., Bykova E. A., Gromilov S. A., Shubin Y. V., Korenev S. V. Double complex salts $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$, $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2 \cdot H_2O$ as promising precursors to prepare Pd-Rh nanoalloys // Journal of Structural Chemistry. – 2012. – Т. 53, № 3. – С. 527-533.
210. Рычков В. Н., Машковцев М. А., Плюснин П. Е., Шубин Ю. В., Ведягин А. А., Берескина П. А. Способ приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов // Заявка на патент RU 2019139661, 2020.
211. Starokon E. V., Parfenov M. V., Arzumanov S. S., Pirutko L. V., Stepanov A. G., Panov G. I. Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite // Journal of Catalysis. – 2013. – Т. 300. – С. 47-54.
212. Pirutko L. V., Chernyavsky V. S., Starokon E. V., Ivanov A. A., Kharitonov A. S., Panov G. I. The role of α-sites in N_2O decomposition over FeZSM-5. Comparison with the oxidation of benzene to phenol // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 91, № 1-2. – С. 174-179.

213. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // Journal of Applied Crystallography. – 1996. – T. 29, № 3. – C. 301-303.
214. Tripathi S. N., Bharadwqj S. R. The Pd-Rh (Palladium-Rhodium) system // Journal of Phase Equilibria. – 2007. – T. 15, № 2. – C. 208-212.
215. Klementev K. V. Extraction of the fine structure from X-ray absorption spectra // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – T. 34, № 2. – C. 209-217.
216. Binsted N., Campbell J. V., Gurman S. J., Stephenson P. C. SERC Daresbury Laboratory EXCURV92 Program // Book SERC Daresbury Laboratory EXCURV92 Program / Editor, 1991.
217. X-ray photoelectron spectroscopy of chemical compounds: handbook / Nefedov V. I. – Moscow Khimiya, 1984.
218. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. – Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
219. Khaleel A. A., Klabunde K. J. Characterization of Aerogel Prepared High-Surface-Area Alumina: In Situ FTIR Study of Dehydroxylation and Pyridine Adsorption // Chemistry - A European Journal. – 2002. – T. 8, № 17. – C. 3991-3998.
220. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J.-O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2002. – T. 40, № 1. – C. 70-76.
221. Couto H. J. B., Braga P. F. A., França S. C. A. Use of gas pycnometry for estimating the iron content in mineral samples // Minerals Engineering. – 2012. – T. 39. – C. 45-47.
222. Sinfelt J., Yates D. J. C. Catalytic hydrogenolysis of ethane over the noble metals of Group VIII // Journal of Catalysis. – 1967. – T. 8, № 1. – C. 82-90.
223. Yates D., Sinfelt J. H. The catalytic activity of rhodium in relation to its state of dispersion // Journal of Catalysis. – 1967. – T. 8, № 4. – C. 348-358.
224. Sinfelt J. Kinetics of ethane hydrogenolysis // Journal of Catalysis. – 1972. – T. 27, № 3. – C. 468-471.
225. Sinfelt J. H. Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals, 1973. – C. 91-119.

226. Порсин А. В., Аликин Е. А., Данченко Н. М., Рычков В. Н., Смирнов М. Ю., Бухтияров В. И. Исследование кислородной емкости церийсодержащих оксидов различного состава для катализаторов очистки выхлопных газов автомобилей // Катализ в промышленности. – 2007. № 6. – С. 39-46.

227. Ведягин А. А., Мишаков И. В., Низовский А. И. Возможности гравиметрии для экологического мониторинга воздушной среды // Омский Научный Вестник. – 2006. – Т. 35, № 2. – С. 144-147.

228. Tzimpilis E., Moschoudis N., Stoukides M., Bekiaroglou P. Preparation, active phase composition and Pd content of perovskite-type oxides // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – Т. 84, № 3-4. – С. 607-615.

229. Tzimpilis E., Moschoudis N., Stoukides M., Bekiaroglou P. Ageing and SO_2 resistance of Pd containing perovskite-type oxides // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 87, № 1-2. – С. 9-17.

230. Hromádko J., Miler P., Hromádko J., Hönig V., Schwarzkopf M. The influence of three-way catalysts on harmful emission production // Transportation Research Part D: Transport and Environment. – 2010. – Т. 15, № 2. – С. 103-107.

231. Gasoline Sulfur. URL: https://www.epa.gov/gasoline-standards/gasoline-sulfur (дата обращения: 05.02.2020).

232. US: Fuels: Diesel and gasoline. URL: https://www.transportpolicy.net/standard/us-fuels-diesel-and-gasoline/ (дата обращения: 05.02.2020).

233. Fuel Standards. URL: https://www.dccae.gov.ie/en-ie/environment/topics/air-quality/fuel-standards/Pages/default.aspx (дата обращения: 05.02.2020).

234. Lieske H., Voelter J. Palladium redispersion by spreading of palladium(II) oxide in oxygen treated palladium/alumina // The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Т. 89, № 10. – С. 1841-1842.

235. Lupescu J. A., Schwank J. W., Fisher G. B., Hangas J., Peczonczyk S. L., Paxton W. A. Pd model catalysts: Effect of air pulse length during redox aging on Pd redispersion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Т. 223. – С. 76-90.

236. Homeyer S. T., Sachtler W. M. H. Oxidative Redispersion of Palladium and Formation of PdO Particles in NaY - an Application of High-Precision TPR // Applied Catalysis. – 1989. – Т. 54, № 2. – С. 189-202.

237. Feeley O., Sachtler W. Oxidative Redispersion of Metals in Y Zeolites Effect of Ammonia on Pd/HY Rejuvenation // Applied Catalysis. – 1990. – Т. 67, № 1. – С. 141-150.

238. Fuchs G., Neiman D., Poppa H. 3-Dimensional Transmission Electron-Microscopy Observations of Supported Palladium Particles // Langmuir. – 1991. – Т. 7, № 11. – С. 2853-2859.

239. Simone D. O., Kennelly T., Brungard N. L., Farrauto R. J. Reversible Poisoning of Palladium Catalysts for Methane Oxidation // Applied Catalysis. – 1991. – Т. 70, № 1. – С. 87-100.

240. Karski S. Stability of Pd/Al_2O_3 and Pd/Silicalite catalysts in atmosphere of oxygen and hydrogen // Przemysl Chemiczny. – 1992. – Т. 71, № 5. – С. 177-180.

241. Ali A., Chin Y. H., Resasco D. E. Redispersion of Pd on acidic supports and loss of methane combustion activity during the selective reduction of NO by CH_4 // Catalysis Letters. – 1998. – Т. 56, № 2-3. – С. 111-117.

242. Datye A. K., Bravo J., Nelson T. R., Atanasova P., Lyubovsky M., Pfefferle L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd <-> PdO transformation on alumina supports // Applied Catalysis a-General. – 2000. – Т. 198, № 1-2. – С. 179-196.

243. Monteiro R. S., Dieguez L. C., Schmal M. The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al_2O_3 and $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts // Catalysis Today. – 2001. – Т. 65, № 1. – С. 77-89.

244. Birgersson H., Boutonnet M., Jaras S., Eriksson L. Deactivation and regeneration of spent three-way automotive exhaust gas catalysts (TWC) // Topics in Catalysis. – 2004. – Т. 30-1, № 1-4. – С. 433-437.

245. Hinokuma S., Fujii H., Okamoto M., Ikeue K., Machida M. Metallic Pd Nanoparticles Formed by Pd-O-Ce Interaction: A Reason for Sintering-Induced

Activation for CO Oxidation // Chemistry of Materials. – 2010. – T. 22, № 22. – C. 6183-6190.

246. Paredis K., Ono L. K., Behafarid F., Zhang Z. F., Yang J. C., Frenkel A. I., Roldan Cuenya B. Evolution of the Structure and Chemical State of Pd Nanoparticles during the in Situ Catalytic Reduction of NO with H_2 // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – T. 133, № 34. – C. 13455-13464.

247. Behafarid F., Roldan Cuenya B. Towards the Understanding of Sintering Phenomena at the Nanoscale: Geometric and Environmental Effects // Topics in Catalysis. – 2013. – T. 56, № 15-17. – C. 1542-1559.

248. Liu B. B., Zhang G. Z., He H., Li J. Z., Zi X. H., Qiu W. G., Dai H. X. Three-way Catalytic Acitvities and Thermal Stabilities of $Pd@SiO_2/Ce_{0.4}Zr_{0.6}O_2$ Nanocatalysts with Core-shell Structure // Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese. – 2013. – T. 34, № 8. – C. 1936-1944.

249. Goldsmith B. R., Sanderson E. D., Ouyang R. H., Li W. X. CO- and NO-Induced Disintegration and Redispersion of Three-Way Catalysts Rhodium, Palladium, and Platinum: An ab Initio Thermodynamics Study // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – T. 118, № 18. – C. 9588-9597.

250. Morgan K., Goguet A., Hardacre C. Metal Redispersion Strategies for Recycling of Supported Metal Catalysts: A Perspective // Acs Catalysis. – 2015. – T. 5, № 6. – C. 3430-3445.

251. He J. J., Wang C. X., Zheng T. T., Zhao Y. K. Thermally Induced Deactivation and the Corresponding Strategies for Improving Durability in Automotive Three-Way Catalysts // Johnson Matthey Technology Review. – 2016. – T. 60, № 3. – C. 196-203.

252. Boukha Z., Ayastuy J. L., Gonzalez-Velasco J. R., Gutierrez-Ortiz M. A. CO elimination processes over promoter-free hydroxyapatite supported palladium catalysts // Applied Catalysis B-Environmental. – 2017. – T. 201. – C. 189-201.

253. Onn T. M., Monai M., Dai S., Fonda E., Montini T., Pan X. Q., Graham G. W., Fornasiero P., Gorte R. J. Smart Pd catalyst with improved thermal stability supported on high-surface-area $LaFeO_3$ prepared by atomic layer deposition // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – T. 140, № 14. – C. 4841-4848.

254. Seo C. Y., Chen X. Y., Sun K., Allard L. F., Fisher G. B., Schwank J. W. Palladium redispersion at high temperature within the Pd@SiO_2 core@shell structure // Catalysis Communications. – 2018. – T. 108. – C. 73-76.

255. Spezzati G., Benavidez A. D., DeLaRiva A. T., Su Y. Q., Hofmann J. P., Asahina S., Olivier E. J., Neethling J. H., Miller J. T., Datye A. K., Hensen E. J. M. CO oxidation by Pd supported on CeO_2(100) and CeO_2(111) facets // Applied Catalysis B-Environmental. – 2019. – T. 243. – C. 36-46.

256. Wu X., Yang B., Weng D. Effect of Ce–Zr mixed oxides on the thermal stability of transition aluminas at elevated temperature // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – T. 376, № 1-2. – C. 241-245.

257. Suda A., Yamamura K., Morikawa A., Nagai Y., Sobukawa H., Ukyo Y., Shinjo H. Atmospheric pressure solvothermal synthesis of ceria–zirconia solid solutions and their large oxygen storage capacity // Journal of Materials Science. – 2007. – T. 43, № 7. – C. 2258-2262.

258. Cai L., Zhao M., Pi Z., Gong M., Chen Y. Preparation of Ce-Zr-La-Al_2O_3 and supported single palladium three-way catalyst // Chinese Journal of Catalysis. – 2008. – T. 29, № 2. – C. 108-112.

259. Kato S., Yoshizawa T., Kakuta N., Akiyama S., Ogasawara M., Wakabayashi T., Nakahara Y., Nakata S. Preparation of apatite-type-silicate-supported precious metal catalysts for selective catalytic reduction of NO_x // Research on Chemical Intermediates. – 2008. – T. 34, № 8-9. – C. 703-708.

260. Morikawa A., Suzuki T., Kanazawa T., Kikuta K., Suda A., Shinjo H. A new concept in high performance ceria–zirconia oxygen storage capacity material with Al_2O_3 as a diffusion barrier // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – T. 78, № 3-4. – C. 210-221.

261. Sharma S., Hegde M. S., Das R. N., Pandey M. Hydrocarbon oxidation and three-way catalytic activity on a single step directly coated cordierite monolith: High catalytic activity of $Ce_{0.98}Pd_{0.02}O_{2-\delta}$ // Applied Catalysis A: General. – 2008. – T. 337, № 2. – C. 130-137.

262. Cai L., Wang K.-C., Zhao M., Gong M.-C., Chen Y.-Q. Application of Ultrasonic Vibrations in the Preparation of Ce-Zr-La/Al_2O_3 and Supported Pd Three-Way-Catalyst // Acta Phys. -Chim. Sin. – 2009. – Т. 25, № 05. – С. 859-863.

263. Chuang C.-C., Hsiang H.-I., Hwang J. S., Wang T. S. Synthesis and characterization of Al_2O_3-$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ powders prepared by chemical coprecipitation method // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Т. 470, № 1-2. – С. 387-392.

264. Li Y., Zhang X., Long E., Li H., Wu D., Cai L., Gong M., Chen Y. Influence of CeO_2 and La_2O_3 on properties of palladium catalysts used for emission control of natural gas vehicles // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – Т. 18, № 4. – С. 415-420.

265. Santhosh Kumar M., Eyssler A., Hug P., van Vegten N., Baiker A., Weidenkaff A., Ferri D. Elucidation of structure–activity relationships of model three way catalysts for the combustion of methane // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 94, № 1-2. – С. 77-84.

266. Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. Synthesis of La modified ceria–zirconia solid solution by advanced supercritical ethanol drying technology and its application in Pd-only three-way catalyst // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 100, № 3-4. – С. 516-528.

267. Zhao B., Li G., Ge C., Wang Q., Zhou R. Preparation of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Т. 96, № 3-4. – С. 338-349.

268. Zhao B., Wang Q., Li G., Zhou R. Effect of synthesis condition on properties of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ mixed oxides and its application in Pd-only three-way catalysts // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 508, № 2. – С. 500-506.

269. Bassil J., AlBarazi A., Da Costa P., Boutros M. Catalytic combustion of methane over mesoporous silica supported palladium // Catalysis Today. – 2011. – Т. 176, № 1. – С. 36-40.

270. Chuang C.-C., Chen M.-J., Hsiang H.-I., Yen F.-S., Chen C.-C. Effect of Ba^{2+} Addition on Phase Separation and Oxygen Storage Capacity of $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Powder // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Т. 94, № 3. – С. 895-901.

271. Tanikawa K., Egawa C. Effect of barium addition over palladium catalyst for CO–NO–O_2 reaction // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Т. 349, № 1-2. – С. 94-99.

272. Wakabayashi T., Kato S., Nakahara Y., Ogasawara M., Nakata S. Oxidation property of Pt/$La_{7.33}BaYSi_6O_{25.5}$ catalysts for hydrocarbon species // Catalysis Today. – 2011. – Т. 164, № 1. – С. 575-579.

273. Wang Q., Li Z., Zhao B., Li G., Zhou R. Effect of synthesis method on the properties of ceria–zirconia modified alumina and the catalytic performance of its supported Pd-only three-way catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – Т. 344, № 1-2. – С. 132-137.

274. Zheng Y., Hu Z., Huang H., Ji W., Sun M., Chen C. Synthesis and Characterization of Nanometer $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ Powders by Solid-State Chemical Reaction Method // Journal of Nanomaterials. – 2011. – Т. 2011. – С. 1-7.

275. Ziaei-Azad H., Khodadadi A., Esmaeilnejad-Ahranjani P., Mortazavi Y. Effects of Pd on enhancement of oxidation activity of $LaBO_3$ (B=Mn, Fe, Co and Ni) pervoskite catalysts for pollution abatement from natural gas fueled vehicles // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 102, № 1-2. – С. 62-70.

276. Huang P., Jiang H., Zhang M. Structures and oxygen storage capacities of CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3 ternary oxides prepared by a green route: supercritical anti-solvent precipitation // Journal of Rare Earths. – 2012. – Т. 30, № 6. – С. 524-528.

277. Jin M., Park J.-N., Shon J. K., Kim J. H., Li Z., Park Y.-K., Kim J. M. Low temperature CO oxidation over Pd catalysts supported on highly ordered mesoporous metal oxides // Catalysis Today. – 2012. – Т. 185, № 1. – С. 183-190.

278. Rodríguez G. C. M., Kelm K., Heikens S., Grünert W., Saruhan B. Pd-integrated perovskites for TWC applications: Synthesis, microstructure and N_2O-selectivity // Catalysis Today. – 2012. – Т. 184, № 1. – С. 184-191.

279. Wang J., Shen M., Wang J., Cui M., Gao J., Ma J., Liu S. Preparation of $Fe_xCe_{1-x}O_y$ solid solution and its application in Pd-only three-way catalysts // Journal of Environmental Sciences. – 2012. – Т. 24, № 4. – С. 757-764.

280. Baidya T., Bera P., Mukri B. D., Parida S. K., Kröcher O., Elsener M., Hegde M. S. DRIFTS studies on CO and NO adsorption and NO+CO reaction over Pd^{2+}-substituted CeO_2 and $Ce_{0.75}Sn_{0.25}O_2$ catalysts // Journal of Catalysis. – 2013. – Т. 303. – С. 117-129.

281. Tou A., Einaga H., Teraoka Y. Preparation of alumina-supported Pd and $LaMnO_3$ catalysts with the site-selective deposition and their catalytic activity for NO–CO reaction // Catalysis Today. – 2013. – Т. 201. – С. 103-108.

282. Wang G., You R., Meng M. An optimized highly active and thermo-stable oxidation catalyst Pd/Ce–Zr–Y/Al_2O_3 calcined at superhigh temperature and used for C_3H_8 total oxidation // Fuel. – 2013. – Т. 103. – С. 799-804.

283. Kucharczyk B. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Pd-Containing $LaMnO_3$ Perovskites // Catalysis Letters. – 2015. – Т. 145, № 6. – С. 1237-1245.

284. Yang L., Yang X., Lin S., Zhou R. DRIFTS study of the role of alkaline earths in promoting the catalytic activity of HC and NO_x conversion over Pd-only three-way catalysts // Catalysis Science & Technology. – 2015. – Т. 5, № 3. – С. 1495-1503.

285. Yoon D. Y., Kim Y. J., Lim J. H., Cho B. K., Hong S. B., Nam I.-S., Choung J. W. Thermal stability of Pd-containing $LaAlO_3$ perovskite as a modern TWC // Journal of Catalysis. – 2015. – Т. 330. – С. 71-83.

286. Nagao Y., Hamada T., Imamura A., Hinokuma S., Nakahara Y., Machida M. Local structures and TWC activity of Pd supported on Ni-substituted aluminium oxide borates // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Т. 6, № 14. – С. 5464-5472.

287. Zhou Z., Ouyang J., Yang H., Tang A. Three-way catalytic performances of Pd loaded halloysite-$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ hybrid materials // Applied Clay Science. – 2016. – Т. 121-122. – С. 63-70.

288. Wang J., Shen M., An Y., Wang J. Ce–Zr–Sr mixed oxide prepared by the reversed microemulsion method for improved Pd-only three-way catalysts // Catalysis Communications. – 2008. – Т. 10, № 1. – С. 103-107.

289. Lan L., Chen S., Cao Y., Gong M., Chen Y. New insights into the structure of a CeO_2–ZrO_2–Al_2O_3 composite and its influence on the performance of the supported Pd-

only three-way catalyst // Catalysis Science & Technology. – 2015. – Т. 5, № 9. – С. 4488-4500.

290. Lan L., Chen S., Cao Y., Wang S., Wu Q., Zhou Y., Huang M., Gong M., Chen Y. Promotion of CeO_2–ZrO_2–Al_2O_3 composite by selective doping with barium and its supported Pd-only three-way catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Т. 410. – С. 100-109.

291. Zhang Z., Fan Y., Xin Y., Li Q., Li R., Anderson J. A., Zhang Z. Improvement of Air/Fuel Ratio Operating Window and Hydrothermal Stability for Pd-Only Three-Way Catalysts through a Pd–$Ce_2Zr_2O_8$ Superstructure Interaction // Environmental Science & Technology. – 2015. – Т. 49, № 13. – С. 7989-7995.

292. Lan L., Li H., Chen S., Chen Y. Preparation of CeO_2–ZrO_2–Al_2O_3 composite with layered structure for improved Pd-only three-way catalyst // Journal of Materials Science. – 2017. – Т. 52, № 16. – С. 9615-9629.

293. Ferri D., Elsener M., Kröcher O. Methane oxidation over a honeycomb Pd-only three-way catalyst under static and periodic operation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Т. 220. – С. 67-77.

294. Lan L., Chen S., Li H., Wang J., Li D., Chen Y. Optimized synthesis of highly thermal stable CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3 composite for improved Pd-only three-way catalyst // Materials & Design. – 2018. – Т. 147. – С. 191-199.

295. Tessier D., Rakai A., Bozon-Verduraz F. Spectroscopic study of the interaction of carbon monoxide with cationic and metallic palladium in palladium–alumina catalysts // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1992. – Т. 88, № 5. – С. 741-749.

296. Maillet T., Solleau C., Barbier J., Duprez D. Oxidation of carbon monoxide, propene, propane and methane over a Pd/Al_2O_3 catalyst. Effect of the chemical state of Pd // Applied Catalysis B: Environmental. – 1997. – Т. 14, № 1-2. – С. 85-95.

297. Babu N. S., Lingaiah N., Gopinath R., Sankar Reddy P. S., Sai Prasad P. S. Characterization and Reactivity of Alumina-Supported Pd Catalysts for the Room-Temperature Hydrodechlorination of Chlorobenzene // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111, № 17. – С. 6447-6453.

298. Ballinger T. H., Yates J. T. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide. Correlation with aluminum-hydroxyl group removal // Langmuir. – 1991. – Т. 7, № 12. – С. 3041-3045.

299. Konovalova T. A., Volodin A. M., Chesnokov V. V., Paukshtis E. A., Echevskii G. V. ESR measurements of concentration for strong surface acceptor centers on zeolites and Al_2O_3 using nitroxide radical TEMPON // Reaction Kinetics & Catalysis Letters. – 1991. – Т. 43, № 1. – С. 225-229.

300. Liu X., Truitt R. E. DRFT-IR Studies of the Surface of γ-Alumina // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Т. 119, № 41. – С. 9856-9860.

301. Zaki M. I., Hasan M. A., Pasupulety L. Surface Reactions of Acetone on Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, and CeO_2: IR Spectroscopic Assessment of Impacts of the Surface Acid−Base Properties // Langmuir. – 2001. – Т. 17, № 3. – С. 768-774.

302. Flockhart B. D., Scott J. A. N., Pink R. C. Electron-transfer at alumina surfaces. Part 1.—Electron-acceptor properties of aluminas // Trans. Faraday Soc. – 1966. – Т. 62. – С. 730-740.

303. Flockhart B. D., Leith I. R., Pink R. C. Electron-transfer at alumina surfaces. Part 2.—Electron-donor properties of aluminas // Trans. Faraday Soc. – 1969. – Т. 65. – С. 542-551.

304. Flockhart B. D., Leith I. R., Pink R. C. Electron-transfer at alumina surfaces. Part 3.—Reduction of aromatic nitro-compounds // Trans. Faraday Soc. – 1970. – Т. 66. – С. 469-476.

305. Medvedev D. A., Rybinskaya A. A., Kenzhin R. M., Volodin A. M., Bedilo A. F. Characterization of electron donor sites on Al_2O_3 surface // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Т. 14, № 8.

306. Volodin A. M., Bolshov V. A., Konovalova T. A. Photostimulated formation of radicals on oxide surfaces // Molecular Engineering. – 1994. – Т. 4, № 1-3. – С. 201-226.

307. Larson J. G., Hall W. K. Studies of the Hydrogen Held by Solids. VII. The Exchange of the Hydroxyl Groups of Alumina and Silica-Alumina Catalysts with

Deuterated Methane // The Journal of Physical Chemistry. – 1965. – T. 69, № 9. – C. 3080-3089.

308. Joubert J., Salameh A., Krakoviack V., Delbecq F., Sautet P., Copéret C., Basset J. M. Heterolytic Splitting of H_2 and CH_4 on γ-Alumina as a Structural Probe for Defect Sites // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110, № 47. – C. 23944-23950.

309. Breysse M., Coudurier G., Claudel B., Faure L. Luminescence investigation of the surface states of η-alumina. Correlation with the infra-red study of the evolution of the surface hydroxyl groups // Journal of Luminescence. – 1982. – T. 26, № 3. – C. 239-250.

310. Pott G. T., McNicol B. D. The phosphorescence of Fe^{3+} ions in oxide host lattices. Zero-phonon transitions in $Fe^{3+}/LiAl_5O_8$ // Chemical Physics Letters. – 1971. – T. 12, № 1. – C. 62-64.

311. Siano S. A. Deconvolution of multicomponent fluorescence spectra in the presence of absorption inner-filter effects // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 1992. – T. 47, № 1. – C. 55-73.

312. Bedilo A. F., Ivanova A. S., Pakhomov N. A., Volodin A. M. Development of an ESR technique for testing sulfated zirconia catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – T. 158, № 1. – C. 409-412.

313. Bedilo A. F., Volodin A. M. Radical cations of aromatic molecules with high ionization potentials on the surfaces of oxide catalysts: Formation, properties, and reactivity // Kinetics and Catalysis. – 2009. – T. 50, № 2. – C. 314-324.

314. Bedilo A. F., Volodin A. M., Zenkovets G. A., Timoshok G. V. Formation of cation radicals from methylbenzenes on sulfated zirconia // Reaction Kinetics & Catalysis Letters. – 1995. – T. 55, № 1. – C. 183-190.

315. Zotov R. A., Molchanov V. V., Goidin V. V., Moroz E. M., Volodin A. M. Preparation and characterization of modified aluminum oxide catalysts // Kinetics and Catalysis. – 2010. – T. 51, № 1. – C. 139-142.

316. Yue B., Zhou R., Wang Y., Zheng X. Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce–Zr–M/Al_2O_3 catalysts with M=Mg, Ca, Sr, Ba // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Т. 238, № 1-2. – С. 241-249.
317. Juszczyk W., Karpiński Z., Ratajczykowa I., Stanasiuk Z., Zieliński J., Sheu L.-L., Sachtler W. M. H. Characterization of supported palladium catalysts: III. Pd/Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 1989. – Т. 120, № 1. – С. 68-77.
318. González-Velasco J. R., Botas J. A., Ferret R., Pilar González-Marcos M., Marc J.-L., Gutiérrez-Ortiz M. A. Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing–reducing environment // Catalysis Today. – 2000. – Т. 59, № 3-4. – С. 395-402.
319. Johns T. R., Goeke R. S., Ashbacher V., Thüne P. C., Niemantsverdriet J. W., Kiefer B., Kim C. H., Balogh M. P., Datye A. K. Relating adatom emission to improved durability of Pt–Pd diesel oxidation catalysts // Journal of Catalysis. – 2015. – Т. 328. – С. 151-164.
320. Herz R. K., Shinouskis E. J., Datye A., Schwank J. Application of high-resolution analytical electron microscopy to the analysis of automotive catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1985. – Т. 24, № 1. – С. 6-10.
321. Gotti A., Prins R. Basic Metal Oxides as Co-Catalysts in the Conversion of Synthesis Gas to Methanol on Supported Palladium Catalysts // Journal of Catalysis. – 1998. – Т. 175, № 2. – С. 302-311.
322. Sicolo S., Pacchioni G. Charging and stabilization of Pd atoms and clusters on an electron-rich MgO surface // Surface Science. – 2008. – Т. 602, № 16. – С. 2801-2807.
323. Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A., Noskov A. S. Characterization of active sites of Pd/Al_2O_3 model catalysts with low Pd content by luminescence, EPR and ethane hydrogenolysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 103, № 3-4. – С. 397-403.
324. Croft G., Fuller M. J. Water-promoted oxidation of carbon monoxide over tin(IV) oxide-supported palladium // Nature. – 1977. – Т. 269, № 5629. – С. 585-586.

325. Oh S., Hoflund G. Low-temperature catalytic carbon monoxide oxidation over hydrous and anhydrous palladium oxide powders // Journal of Catalysis. – 2007. – Т. 245, № 1. – С. 35-44.

326. Qian K., Zhang W., Sun H., Fang J., He B., Ma Y., Jiang Z., Wei S., Yang J., Huang W. Hydroxyls-induced oxygen activation on “inert” Au nanoparticles for low-temperature CO oxidation // Journal of Catalysis. – 2011. – Т. 277, № 1. – С. 95-103.

327. Ide M. S., Davis R. J. The important role of hydroxyl on oxidation catalysis by gold nanoparticles // Accounts of Chemical Research. – 2013. – Т. 47, № 3. – С. 825-833.

328. Busca G., Finocchio E., Escribano V. S. Infrared studies of CO oxidation by oxygen and by water over Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Т. 113-114. – С. 172-179.

329. Parker S. F. The role of hydroxyl groups in low temperature carbon monoxide oxidation // Chemical Communications. – 2011. – Т. 47, № 7.

330. Caporali R., Chansai S., Burch R., Delgado J. J., Goguet A., Hardacre C., Mantarosie L., Thompsett D. Critical role of water in the direct oxidation of CO and hydrocarbons in diesel exhaust after treatment catalysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 147. – С. 764-769.

331. Храмцов В. В., Вайнер Л. М. Реакция переноса протона в свободных радикалах. Спиновые pH – зонды // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 9. – С. 1440-1466.

332. Lieske H., Lietz G., Hanke W., Völter J. Oberflächenchemie, Sintern und Redispergieren von Pd/Al_2O_3-Katalysatoren // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1985. – Т. 527, № 8. – С. 135-149.

333. Glyzdova D. V., Vedyagin A. A., Tsapina A. M., Kaichev V. V., Trigub A. L., Trenikhin M. V., Shlyapin D. A., Tsyrulnikov P. G., Lavrenov A. V. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Applied Catalysis A: General. – 2018. – Т. 563. – С. 18-27.

334. Ershov B. G., Anan’ev A. V., Abkhalimov E. V., Kochubei D. I., Kriventsov V. V., Plyasova L. M., Molina I. Y., Kozitsyna N. Y., Nefedov S. E., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Bimetallic Pd-M (M = Co, Ni, Zn, Ag) nanoparticles containing transition metals: Synthesis, characterization, and catalytic performance // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Т. 6, № 5-6. – С. 323-329.

335. Kriventsov V. V., Novgorodov B. N., Yakimchuk E. P., Kochubey D. I., Zyuzin D. A., Simakova I. L., Chistyakov A. V., Zhmakin V. V., Bukhtenko O. V., Tsodikov M. V., Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Maksimovskii E. A., Nechepurenko S. F., Navio J. A., Nikitenko S. G. Determination of the local structure of a highly dispersed Pd-Nanosystem located on a titanium dioxide carrier // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – Т. 4, № 4. – С. 636-639.

336. Beck I. E., Kriventsov V. V., Novgorodov B. N., Yakimchuk E. P., Kochubey D. I., Zaikovsky V. I., Pakharukov I. Y., Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Bukhtiyarov V. I. Structural determination of palladous oxide–ceria nanosystem supported on γ-alumina // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – Т. 603, № 1-2. – С. 178-181.

337. Kriventsov V. V., Yakimchuk E. P., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Simakova I. L., Zyuzin D. A., Aksenov D. G., Chistyakov A. V., Fedotov A. S., Golubev K. V., Murzin V. Y., Tsodikov M. V. XAFS structural study of specific features of the active component of model palladium catalysts // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – Т. 77, № 9. – С. 1190-1194.

338. Kriventsov V. V., Novgorodov B. N., Kochubey D. I., Bukhtenko O. V., Tsodikov M. V., Kozitsyna N. Y., Vargaftik M. N., Moiseev I. I., Colon G., Hidalgo M. C., Navio J. A., Nikitenko S. G. XAFS study of high-disperse Pd-containing nanosystem supported on TiO_2 oxide matrix // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – Т. 575, № 1-2. – С. 180-184.

339. Gaspar A. B., Dieguez L. C. Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al_2O_3 catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2000. – T. 201, № 2. – C. 241-251.

340. Ciuparu D. Pd–Ce interactions and adsorption properties of palladium: CO and NO TPD studies over $Pd–Ce/Al_2O_3$ catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – T. 26, № 4. – C. 241-255.

341. Nilsson P. O. Optical properties of PdO in the range of 0.5-5.4 eV // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1979. – T. 12, № 7. – C. 1423-1427.

342. Okamoto H., Asô T. Formation of Thin Films of PdO and Their Electric Properties // Japanese Journal of Applied Physics. – 1967. – T. 6, № 6. – C. 779-779.

343. Yang X.-F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis // Accounts of Chemical Research. – 2013. – T. 46, № 8. – C. 1740-1748.

344. Bruix A., Lykhach Y., Matolínová I., Neitzel A., Skála T., Tsud N., Vorokhta M., Stetsovych V., Ševčíková K., Mysliveček J., Fiala R., Václavů M., Prince K. C., Bruyère S., Potin V., Illas F., Matolín V., Libuda J., Neyman K. M. Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum // Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53, № 39. – C. 10525-10530.

345. Zhang H., Gromek J., Fernando G. W., Marcus H. L., Boorse S. PdO/Pd system equilibrium phase diagram under a gas mixture of oxygen and nitrogen // Journal of Phase Equilibria. – 2002. – T. 23, № 3. – C. 246-248.

346. Chen X., Cheng Y., Seo C. Y., Schwank J. W., McCabe R. W. Aging, re-dispersion, and catalytic oxidation characteristics of model Pd/Al_2O_3 automotive three-way catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – T. 163. – C. 499-509.

347. Rakai A., Tessier D., Bozon-Verduraz F. Palladium-Alumina Catalysts: A Diffuse Reflectance Study // New Journal of Chemistry. – 1992. – T. 16, № 8-9. – C. 869-875.

348. Rajasree R. Transient kinetics of carbon monoxide oxidation by oxygen over supported palladium/ceria/zirconia three-way catalysts in the absence and presence of water and carbon dioxide // Journal of Catalysis. – 2004. – T. 223, № 1. – C. 36-43.

349. Li S., Jia M., Gao J., Wu P., Yang M., Huang S., Dou X., Yang Y., Zhang W. Infrared Studies of the Promoting Role of Water on the Reactivity of Pt/FeO_x Catalyst in Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – T. 119, № 5. – C. 2483-2490.

350. Misono M. Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society // Catalysis Today. – 2009. – T. 144, № 3-4. – C. 285-291.

351. Zhou Y., Wang Z., Liu C. Perspective on CO oxidation over Pd-based catalysts // Catalysis Science & Technology. – 2015. – T. 5, № 1. – C. 69-81.

352. Beck I. E., Bukhtiyarov V. I., Pakharukov I. Y., Zaikovsky V. I., Kriventsov V. V., Parmon V. N. Platinum nanoparticles on Al_2O_3: Correlation between the particle size and activity in total methane oxidation // Journal of Catalysis. – 2009. – T. 268, № 1. – C. 60-67.

353. Bychkov V. Y., Tulenin Y. P., Slinko M. M., Khudorozhkov A. K., Bukhtiyarov V. I., Sokolov S., Korchak V. N. Self-oscillations of methane oxidation rate over Pd/Al_2O_3 catalysts: Role of Pd particle size // Catalysis Communications. – 2016. – T. 77. – C. 103-107.

354. Bychkov V. Y., Tulenin Y. P., Slinko M. M., Khudorozhkov A. K., Bukhtiyarov V. I., Sokolov S., Korchak V. N. Self-oscillations during methane oxidation over Pd/Al_2O_3: Variations of Pd oxidation state and their effect on Pd catalytic activity // Applied Catalysis A: General. – 2016. – T. 522. – C. 40-44.

355. Zhao G., Liu H., Ye J. Constructing and controlling of highly dispersed metallic sites for catalysis // Nano Today. – 2018. – T. 19. – C. 108-125.

356. Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Y. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation // Catalysis Today. – 2009. – T. 144, № 3-4. – C. 201-211.

357. Spezzati G., Benavidez A. D., DeLaRiva A. T., Su Y., Hofmann J. P., Asahina S., Olivier E. J., Neethling J. H., Miller J. T., Datye A. K., Hensen E. J. M. CO oxidation

by Pd supported on CeO_2(100) and CeO_2(111) facets // Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – T. 243. – C. 36-46.

358. Wang L., Huang L., Liang F., Liu S., Wang Y., Zhang H. Preparation, characterization and catalytic performance of single-atom catalysts // Chinese Journal of Catalysis. – 2017. – T. 38, № 9. – C. 1528-1539.

359. 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.

360. 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. – T. 130, № 3. – C. 1865-1874.

361. Ceramic and Glass Materials. / Shackelford J. F., Doremus R. H., 2008.

362. Loong C. K., Richardson J. W., Ozawa M. Structural phase transformations of rare-earth modified transition alumina to corundum // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – T. 250, № 1-2. – C. 356-359.

363. Tijburg I. I. M., De Bruin H., Elberse P. A., Geus J. W. Sintering of pseudo-boehmite and γ-Al_2O_3 // Journal of Materials Science. – 1991. – T. 26, № 21. – C. 5945-5949.

364. Bowen P., Carry C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides // Powder Technology. – 2002. – T. 128, № 2-3. – C. 248-255.

365. Castro R. H. R., Ushakov S. V., Gengembre L., Gouvêa D., Navrotsky A. Surface Energy and Thermodynamic Stability of γ-Alumina: Effect of Dopants and Water // Chemistry of Materials. – 2006. – T. 18, № 7. – C. 1867-1872.

366. McHale J. M. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas // Science. – 1997. – T. 277, № 5327. – C. 788-791.

367. McHale J. M., Navrotsky A., Perrotta A. J. Effects of Increased Surface Area and Chemisorbed H_2O on the Relative Stability of Nanocrystalline γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3 // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Т. 101, № 4. – С. 603-613.

368. Castro R. H. R. On the thermodynamic stability of nanocrystalline ceramics // Materials Letters. – 2013. – Т. 96. – С. 45-56.

369. Khabibulin D. F., Volodin A. M., Lapina O. B. Structure of C@Al_2O by multinuclear solid-state NMR spectroscopy // Journal of Structural Chemistry. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 354-360.

370. O'Dell L. A., Savin S. L. P., Chadwick A. V., Smith M. E. A ^{27}Al MAS NMR study of a sol–gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ-Al_2O_3 transition alumina phase // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2007. – Т. 31, № 4. – С. 169-173.

371. Pecharromán C., Sobrados I., Iglesias J. E., González-Carreño T., Sanz J. Thermal Evolution of Transitional Aluminas Followed by NMR and IR Spectroscopies // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Т. 103, № 30. – С. 6160-6170.

372. Kim H. N., Lee S. K. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study // American Mineralogist. – 2013. – Т. 98, № 7. – С. 1198-1210.

373. Wischert R., Florian P., Copéret C., Massiot D., Sautet P. Visibility of Al Surface Sites of γ-Alumina: A Combined Computational and Experimental Point of View // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118, № 28. – С. 15292-15299.

374. 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.

375. 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. – Т. 44, № 5. – С. 4801-4806.

376. 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.

377. Kwak J. H., Hu J., Mei D., Yi C. W., Kim D. H., Peden C. H. F., Allard L. F., Szanyi J. Coordinatively Unsaturated Al^{3+} Centers as Binding Sites for Active Catalyst Phases of Platinum on γ-Al_2O_3 // Science. – 2009. – Т. 325, № 5948. – С. 1670-1673.

378. Mei D., Kwak J. H., Hu J., Cho S. J., Szanyi J., Allard L. F., Peden C. H. F. Unique Role of Anchoring Penta-Coordinated Al^{3+} Sites in the Sintering of γ-Al_2O_3-Supported Pt Catalysts // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Т. 1, № 18. – С. 2688-2691.

379. Peterson E. J., DeLaRiva A. T., Lin S., Johnson R. S., Guo H., Miller J. T., Hun Kwak J., Peden C. H. F., Kiefer B., Allard L. F., Ribeiro F. H., Datye A. K. Low-temperature carbon monoxide oxidation catalysed by regenerable atomically dispersed palladium on alumina // Nature Communications. – 2014. – Т. 5, № 1.

380. Konovalova T. A., Volodin A. M. Photo-induced generation of radicals from m-dinitrobenzene adsorbed on γ-Al_2O_3: Direct evidence for the formation of electron donor-acceptor (EDA) complexes with participation of solvent molecules // Reaction Kinetics & Catalysis Letters. – 1993. – Т. 51, № 1. – С. 227-232.

381. Park J.-H., Cho J. H., Kim Y. J., Kim E. S., Han H. S., Shin C.-H. Hydrothermal stability of Pd/ZrO_2 catalysts for high temperature methane combustion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 160-161. – С. 135-143.

382. Lin S., Yang X., Yang L., Zhou R. Three-way catalytic performance of a $Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$–Al_2O_3 catalyst for automotive emission control: the role of pretreatment gas // RSC Advances. – 2015. – Т. 5, № 47. – С. 37353-37359.

383. Yang X., Yang L., Lin S., Zhou R. New Insight into the Doping Effect of Pr_2O_3 on the Structure–Activity Relationship of Pd/CeO_2–ZrO_2 Catalysts by Raman and XRD Rietveld Analysis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Т. 119, № 11. – С. 6065-6074.

384. Guo J., Shi Z., Wu D., Yin H., Gong M., Chen Y. Effects of Nd on the properties of CeO_2–ZrO_2 and catalytic activities of three-way catalysts with low Pt and Rh // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 621. – С. 104-115.

385. Leung E., Lin Q., Farrauto R., Barmak K. Oxygen storage and redox properties of Nb-doped ZrO_2-CeO_2-Y_2O_3 solid solutions for three-way automobile exhaust catalytic converters // Catalysis Today. – 2016. – Т. 277. – С. 227-233.

386. Zhou Y., Deng J., Lan L., Wang J., Yuan S., Gong M., Chen Y. Remarkably promoted low-temperature reducibility and thermal stability of CeO_2–ZrO_2–La_2O_3–Nd_2O_3 by a urea-assisted low-temperature (90 °C) hydrothermal procedure // Journal of Materials Science. – 2017. – Т. 52, № 10. – С. 5894-5907.

387. Ouyang J., Zhao Z., Zhang Y., Yang H. Textual properties and catalytic performances of halloysite hybrid CeO_2-ZrO_2 nanoparticles // Journal of Colloid and Interface Science. – 2017. – Т. 505. – С. 430-436.

388. Li L., Zhang N., Huang X., Liu Y., Li Y., Zhang G., Song L., He H. Hydrothermal Stability of Core–Shell Pd@$Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$/Al_2O_3 Catalyst for Automobile Three-Way Reaction // ACS Catalysis. – 2018. – Т. 8, № 4. – С. 3222-3231.

389. Chen S., Li J., Wu Q., Zhang H., Lan L., Wang R., Shi Z., Gong M., Chen Y. Synthesis of Zirconia–Palladium Core–Shell Nanoparticles as Three-Way Catalysts // Catalysis Letters. – 2015. – Т. 145, № 7. – С. 1420-1428.

390. Chen A., Zhou Y., Ta N., Li Y., Shen W. Redox properties and catalytic performance of ceria–zirconia nanorods // Catalysis Science & Technology. – 2015. – Т. 5, № 8. – С. 4184-4192.

391. Ozawa M., Takahashi-Morita M., Kobayashi K., Haneda M. Core-shell type ceria zirconia support for platinum and rhodium three way catalysts // Catalysis Today. – 2017. – Т. 281. – С. 482-489.

392. Nakano Y. Surface properties of zirconium oxide and its catalytic activity for isomerization of 1-butene // Journal of Catalysis. – 1979. – Т. 57, № 1. – С. 1-10.

393. Bedilo A. F., Plotnikov M. A., Mezentseva N. V., Volodin A. M., Zhidomirov G. M., Rybkin I. M., Klabunde K. J. Superoxide radical anions on the surface of zirconia

and sulfated zirconia: formation mechanisms, properties and structure // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Т. 7, № 16.

394. Kenzhin R. M., Volodin A. M., Bedilo A. F. Reactivity of O^{2-} radical anions on hydrated ZrO_2 surface // Research on Chemical Intermediates. – 2012. – Т. 39, № 4. – С. 1789-1797.

395. Wang Q., Li C., Guo M., Hu C., Xie Y. Controllable synthesis of zirconia nano-powders using vapor-phase hydrolysis and theoretical analysis // J. Mater. Chem. A. – 2014. – Т. 2, № 5. – С. 1346-1352.

396. Khramtsov V. V., Vainer L. M. Photon Transfer Reactions in Free Radicals. Spin pH Probes // Russian Chemical Reviews. – 1988. – Т. 57, № 9. – С. 824-838.

397. Vedyagin A., Volodin A., Kenzhin R., Chesnokov V., Mishakov I. CO Oxidation over Pd/ZrO_2 Catalysts: Role of Support′s Donor Sites // Molecules. – 2016. – Т. 21, № 10. – С. 1289.

398. Liang J., Wang H. P., Spicer L. D. FT-IR study of nitric oxide chemisorbed on rhodium/alumina // The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Т. 89, № 26. – С. 5840-5845.

399. Trzeciak A. M., Ziółkowski J. J., Jaworska-Galas Z., Migta W., Wrzyszcz J. Homogeneous and alumina supported rhodium complex catalysed hydrogenation // Journal of Molecular Catalysis. – 1994. – Т. 88, № 1. – С. 13-21.

400. Hwang C.-P., Yeh C.-T., Zhu Q. Rhodium-oxide species formed on progressive oxidation of rhodium clusters dispersed on alumina // Catalysis Today. – 1999. – Т. 51, № 1. – С. 93-101.

401. Alini S., Bottino A., Capannelli G., Carbone R., Comite A., Vitulli G. The catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over a rhodium/alumina catalyst in a three phase slurry reactor // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Т. 206, № 1-2. – С. 363-370.

402. Maroto-Valiente A., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Surface study of rhodium nanoparticles supported on alumina // Catalysis Today. – 2004. – Т. 93-95. – С. 567-574.

403. Sohlberg K., Zhuo S., Nellist P., Peng Y., Pennycook S. Evidence of High-Pressure Rhodium Sesquioxide in the Rhodium/γ-Alumina Catalytic System // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 112, № 31. – С. 11831-11834.
404. Haber J., Nattich M., Machej T. Alkali-metal promoted rhodium-on-alumina catalysts for nitrous oxide decomposition // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – Т. 77, № 3-4. – С. 278-283.
405. Hebben N., Diehm C., Deutschmann O. Catalytic partial oxidation of ethanol on alumina-supported rhodium catalysts: An experimental study // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 388, № 1-2. – С. 225-231.
406. Zapf R., Thiele R., Wichert M., O'Connell M., Ziogas A., Kolb G. Application of rhodium nanoparticles for steam reforming of propane in microchannels // Catalysis Communications. – 2013. – Т. 41. – С. 140-145.
407. Choi K., Joo J. M., Lee C. Rhodium-catalyzed tandem addition–cyclization of alkynylimines // Tetrahedron. – 2015. – Т. 71, № 35. – С. 5910-5917.
408. Zhang Q., Mixdorf J. C., Reynders G. J., Nguyen H. M. Rhodium-catalyzed benzylic fluorination of trichloroacetimidates // Tetrahedron. – 2015. – Т. 71, № 35. – С. 5932-5938.
409. Özhava D., Özkar S. Nanoalumina-supported rhodium(0) nanoparticles as catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane // Molecular Catalysis. – 2017. – Т. 439. – С. 50-59.
410. 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/Al_2O_3 // Catalysis Communications. – 2017. – Т. 97. – С. 18-22.
411. Taylor K. C. Nitric Oxide Catalysis in Automotive Exhaust Systems // Catalysis Reviews. – 1993. – Т. 35, № 4. – С. 457-481.
412. Gandhi H. S., Graham G. W., McCabe R. W. Automotive exhaust catalysis // Journal of Catalysis. – 2003. – Т. 216, № 1-2. – С. 433-442.
413. Shelef M., Graham G. W. Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts? // Catalysis Reviews. – 2006. – Т. 36, № 3. – С. 433-457.

414. Gokalp B. Using the three-way catalyst monolith reactor for reducing exhaust emissions // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 2012. – Т. 4, № 4.

415. Deutschmann O., Grunwaldt J.-D. Abgasnachbehandlung in mobilen Systemen: Stand der Technik, Herausforderungen und Perspektiven // Chemie Ingenieur Technik. – 2013. – Т. 85, № 5. – С. 595-617.

416. Fajardie F., Tempere J. F., Manoli J. M., Touret O., Djéga-Mariadassou G. Thermal stability of (0.15–0.35 wt%) rhodium on low-loaded ceria-supported rhodium catalysts // Catalysis Letters. – 1998. – Т. 54, № 4. – С. 187-193.

417. Bernal S., Blanco G., Calvino J. J., López-Cartes C., Pérez-Omil J. A., Gatica J. M., Stephan O., Colliex C. Electron Microscopy (HREM, EELS) Study of the Reoxidation Conditions for Recovery of NM/CeO_2 (NM: Rh, Pt) Catalysts from Decoration or Alloying Phenomena // Catalysis Letters. – 2001. – Т. 76, № 3/4. – С. 131-137.

418. Suhonen S., Valden M., Hietikko M., Laitinen R., Savimäki A., Härkönen M. Effect of Ce–Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 218, № 1-2. – С. 151-160.

419. Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A., Aleshina G. I., Volodin A. M., Noskov A. S. Characterization of Rh/Al_2O_3 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.

420. Cimino S., Mancino G., Lisi L. Sulphur tolerance of a P-doped Rh/γ-Al_2O_3 catalyst during the partial oxidation of methane to syngas // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – Т. 138-139. – С. 342-352.

421. Kurnatowska M., Kepinski L. Structure and thermal stability of nanocrystalline $Ce_{1-x}Rh_xO_{2-y}$ in reducing and oxidizing atmosphere // Materials Research Bulletin. – 2013. – Т. 48, № 2. – С. 852-862.

422. 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. – Т. 950. – С. 190-194.

423. Nishio Y., Ozawa M. Formation of featured nano-structure in thermal stable La-doped alumina composite catalyst // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Т. 488, № 2. – С. 546-549.

424. Ni H., Guo Y., Wang L., Guo Y., Zhan W., Lu G. Facile synthesis of highly thermal-stable doped alumina with high surface area by low temperature solid-state reaction // Powder Technology. – 2017. – Т. 315. – С. 22-30.

425. Daley R. A., Christou S. Y., Efstathiou A. M., Anderson J. A. Influence of oxychlorination treatments on the redox and oxygen storage and release properties of thermally aged Pd-Rh/$Ce_xZr_{1-x}O_2$/Al_2O_3 model three-way catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2005. – Т. 60, № 1-2. – С. 117-127.

426. An Y., Shen M., Wang J. Comparison of the microstructure and oxygen storage capacity modification of $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ from CaO and MgO doping // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 441, № 1-2. – С. 305-310.

427. 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.

428. Haneda M., Tomida Y., Takahashi T., Azuma Y., Fujimoto T. Three-way catalytic performance and change in the valence state of Rh in Y- and Pr-doped Rh/ZrO_2 under lean/rich perturbation conditions // Catalysis Communications. – 2017. – Т. 90. – С. 1-4.

429. Chen J. G., Colaianni M. L., Chen P., Yates J. T., Fisher G. B. Thermal behavior of a rhodium/alumina model catalyst: disappearance of surface rhodium upon heating // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. – Т. 94, № 12. – С. 5059-5062.

430. Ballinger T. H., Yates J. T. High-temperature behavior of rhodium/alumina catalysts // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Т. 95, № 4. – С. 1694-1698.

431. Wong C., McCabe R. W. Effects of high-temperature oxidation and reduction on the structure and activity of Rh/Al_2O_3 and Rh/SiO_2 catalysts // Journal of Catalysis. – 1989. – Т. 119, № 1. – С. 47-64.

432. Dohmae K., Nonaka T., Seno Y. Local structure change of Rh on alumina after treatments in high-temperature oxidizing and reducing environments // Surface and Interface Analysis. – 2005. – Т. 37, № 2. – С. 115-119.

433. Weng W., Pei X., Li J., Luo C., Liu Y., Lin H., Huang C., Wan H. Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al_2O_3 for methane partial oxidation to synthesis gas // Catalysis Today. – 2006. – Т. 117, № 1-3. – С. 53-61.

434. Burch R., Loader P. K., Cruise N. A. An investigation of the deactivation of Rh/alumina catalysts under strong oxidising conditions // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Т. 147, № 2. – С. 375-394.

435. Beck D. D., Carr C. J. Effects of High-Temperature Aging on the Dispersion of Rh/Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 1993. – Т. 144, № 1. – С. 296-310.

436. Beck D. D., Capehart T. W., Wong C., Belton D. N. XAFS Characterization of Rh/Al_2O_3 After Treatment in High-Temperature Oxidizing Environments // Journal of Catalysis. – 1993. – Т. 144, № 1. – С. 311-324.

437. Blasse G., Bril A. Fluorescence of Rhodium-Activated Aluminum Oxide // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – Т. 114, № 12.

438. Snytnikov V. N., Stoyanovskii V. O., Ushakov V. A., Parmon V. N. Luminescence of Al_2O_3 crystal modifications excited by the ArF excimer laser // Kinetics and Catalysis. – 2005. – Т. 46, № 2. – С. 260-268.

439. Usmen R. K., McCabe R. W., Graham G. W., Weber W. H., Peters C. R., Gandhi H. S. Techniques for Analyzing Thermal Deactivation of Automotive Catalysts // SAE Technical Paper. 1992. – С. 922336.

440. Yang J., Wang Q., Wang T., Liang Y. Rapid preparation process, structure and thermal stability of lanthanum doped alumina aerogels with a high specific surface area // RSC Advances. – 2016. – Т. 6, № 31. – С. 26271-26279.

441. Costa G. C. C., Muccillo R. Synthesis of lanthanum beta-alumina powders by the polymeric precursor technique // Ceramics International. – 2008. – Т. 34, № 7. – С. 1703-1707.

442. Kuncewicz J., Ohtani B. Rhodium-doped titania photocatalysts with two-step bandgap excitation by visible light—influence of the dopant concentration on

photosensitization efficiency // RSC Advances. – 2016. – Т. 6, № 81. – С. 77201-77211.

443. Kiss B., Manning T. D., Hesp D., Didier C., Taylor A., Pickup D. M., Chadwick A. V., Allison H. E., Dhanak V. R., Claridge J. B., Darwent J. R., Rosseinsky M. J. Nano-structured rhodium doped $SrTiO_3$–Visible light activated photocatalyst for water decontamination // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Т. 206. – С. 547-555.

444. Some Aspects of the Luminescence of Solids. / Kroger F. A. – New York, U.S.A.: Elsevier Publishing company, Inc., 1948.

445. Stoyanovskii V. O., Vedyagin A. A., Volodin A. M., Kenzhin R. M., Bespalko Y. N., Plyusnin P. E., Shubin Y. V. Optical spectroscopy of Rh^{3+} ions in the lanthanum-aluminum oxide systems // Journal of Luminescence. – 2018. – Т. 204. – С. 609-617.

446. Gulyaev R. V., Slavinskaya E. M., Novopashin S. A., Smovzh D. V., Zaikovskii A. V., Osadchii D. Y., Bulavchenko O. A., Korenev S. V., Boronin A. I. Highly active $PdCeO_x$ composite catalysts for low-temperature CO oxidation, prepared by plasma-arc synthesis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 147. – С. 132-143.

447. Kardash T. Y., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V., Zaikovskii A. V., Novopashin S. A., Boronin A. I. Enhanced Thermal Stability of Pd/Ce–Sn–O Catalysts for CO Oxidation Prepared by Plasma-Arc Synthesis // Topics in Catalysis. – 2017. – Т. 60, № 12-14. – С. 898-913.

448. Sasmaz E., Wang C., Lance M. J., Lauterbach J. In situ spectroscopic investigation of a Pd local structure over Pd/CeO_2 and Pd/MnO_x–CeO_2 during CO oxidation // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Т. 5, № 25. – С. 12998-13008.

449. Fernández-García M., Wang X., Belver C., Iglesias-Juez A., Hanson J. C., Rodriguez J. A. Ca Doping of Nanosize Ce−Zr and Ce−Tb Solid Solutions: Structural and Electronic Effects // Chemistry of Materials. – 2005. – Т. 17, № 16. – С. 4181-4193.

450. Chen B. H.-Y., Chang H.-L. Development of Low Temperature Three-Way Catalysts for Future Fuel Efficient Vehicles // Johnson Matthey Technology Review. – 2015. – Т. 59, № 1. – С. 64-67.

451. Baidya T. Synthesis, Structure And Redox Catalytic Properties Of Pt And Pd Ion Substituted $Ce_{1-x}M_xO_2$(M= Ti, Zr & Hf) Oxygen Storage Capacity Nano-materials: 1189784; Indian Institute of Science. – Bangalore, India, 2007.

452. Hegde M. S., Bera P. Noble metal ion substituted CeO_2 catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO_2 lattice // Catalysis Today. – 2015. – Т. 253. – С. 40-50.

453. Botu V., Ramprasad R., Mhadeshwar A. B. Ceria in an oxygen environment: Surface phase equilibria and its descriptors // Surface Science. – 2014. – Т. 619. – С. 49-58.

454. Zhou J., Baddorf A. P., Mullins D. R., Overbury S. H. Growth and Characterization of Rh and Pd Nanoparticles on Oxidized and Reduced CeO_x(111) Thin Films by Scanning Tunneling Microscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Т. 112, № 25. – С. 9336-9345.

455. Hirano M., Miwa T., Inagaki M. Low-Temperature Direct Synthesis of Nanoparticles of Fluorite-Type Ceria–Zirconia Solid Solutions by “Forced Cohydrolysis” at 100°C // Journal of Solid State Chemistry. – 2001. – Т. 158, № 1. – С. 112-117.

456. Fu Y.-P., Hu S.-H., Liu B.-L. Structure characterization and mechanical properties of CeO_2–ZrO_2 solid solution system // Ceramics International. – 2009. – Т. 35, № 8. – С. 3005-3011.

457. Yan P., Mori T., Wu Y., Li Z., Auchterlonie G. J., Zou J., Drennan J. Microstructural and Chemical Characterization of Ordered Structure in Yttrium Doped Ceria // Microscopy and Microanalysis. – 2013. – Т. 19, № 1. – С. 102-110.

458. Markaryan G. L., Ikryannikova L. N., Muravieva G. P., Turakulova A. O., Kostyuk B. G., Lunina E. V., Lunin V. V., Zhilinskaya E., Aboukais A. Red–ox properties and phase composition of CeO_2–ZrO_2 and Y_2O_3–CeO_2–ZrO_2 solid solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – Т. 151, № 3. – С. 435-447.

459. Favre C., Zidat S. Emission Systems Optimization to Meet Future European Legislation // SAE Technical Paper. 2004. – С. 2004-01-0138.

460. Datye A. K., Bravo J., Nelson T. R., Atanasova P., Lyubovsky M., Pfefferle L. Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd↔PdO transformation on alumina supports // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Т. 198, № 1-2. – С. 179-196.

461. Oh S., Carpenter J. E. The oxidation state and catalytic activity of supported rhodium // Journal of Catalysis. – 1983. – Т. 80, № 2. – С. 472-478.

462. Van C. Z., Dettling J. C. Rhodium – Support Interactions in Automotive Exhaust Catalysts // Catalysis and Automotive Pollution Control, Proceedings of the First International Symposium (CAPOC I), 1987. – С. 369-386.

463. Hangas J., Chen A. E. Comparative Analytical Study of Two Pt–Rh Three-way Catalysts // Catalysis Letters. – 2006. – Т. 108, № 1-2. – С. 103-111.

464. Shinjoh H., Muraki H., Fujitani Y. Effect of Severe Thermal Aging on Noble Metal Catalysts, 1991. – С. 617-628.

465. 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.

466. Hungria A., Browning N., Erni R., Fernandezgarcia M., Conesa J., Perezomil J., Martinezarias A. The effect of Ni in Pd–Ni/(Ce,Zr)O/AlO catalysts used for stoichiometric CO and NO elimination. Part 1: Nanoscopic characterization of the catalysts // Journal of Catalysis. – 2005. – Т. 235, № 2. – С. 251-261.

467. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Hungría A. B., Iglesias-Juez A., Anderson J. A. DRIFTS–XANES study of Pd-Ni/(Ce,Zr)O_x/Al_2O_3 model automotive catalysts // Catalysis Today. – 2007. – Т. 126, № 1-2. – С. 90-95.

468. Luo J.-Y., Meng M., Yao J.-S., Li X.-G., Zha Y.-Q., Wang X., Zhang T.-Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO_x-CeO_2 (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C_3H_8 total oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – Т. 87, № 1-2. – С. 92-103.

469. Park J. Y., Zhang Y., Joo S. H., Jung Y., Somorjai G. A. Size effect of RhPt bimetallic nanoparticles in catalytic activity of CO oxidation: Role of surface segregation // Catalysis Today. – 2012. – Т. 181, № 1. – С. 133-137.

470. Hinokuma S., Katsuhara Y., Ando E., Ikeue K., Machida M. PdFe/CeO_2 bimetal catalysts prepared by dual arc-plasma deposition // Catalysis Today. – 2013. – Т. 201. – С. 92-97.
471. Wu X., Xu L., Weng D. The thermal stability and catalytic performance of Ce-Zr promoted Rh-Pd/γ-Al_2O_3 automotive catalysts // Applied Surface Science. – 2004. – Т. 221, № 1-4. – С. 375-383.
472. 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. – Т. 102. – С. 196-202.
473. Vedyagin A. A., Gavrilov 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.
474. 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-Al_2O_3 support // Catalysis Today. – 2014. – Т. 238. – С. 80-86.
475. Shang H., Wang Y., Cui Y., Fang R., Hu W., Gong M., Chen Y. Catalytic performance of Pt–Rh/CeZrYLa+LaAl with stoichiometric natural gas vehicles emissions // Chinese Journal of Catalysis. – 2015. – Т. 36, № 3. – С. 290-298.
476. Cai F., Yang L., Shan S., Mott D., Chen B., Luo J., Zhong C.-J. Preparation of PdCu alloy nanocatalysts for nitrate hydrogenation and carbon monoxide oxidation // Catalysts. – 2016. – Т. 6, № 7. – С. 96.
477. Shan S., Petkov V., Prasai B., Wu J., Joseph P., Skeete Z., Kim E., Mott D., Malis O., Luo J., Zhong C.-J. Catalytic activity of bimetallic catalysts highly sensitive to the atomic composition and phase structure at the nanoscale // Nanoscale. – 2015. – Т. 7, № 45. – С. 18936-18948.
478. Granados M. L., Galisteo F. C., Mariscal R., Alifanti M., Gurbani A., Fierro J. L. G., Fernández-Ruíz R. Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: A study

along the longitudinal axis // Applied Surface Science. – 2006. – Т. 252, № 24. – С. 8442-8450.

479. Nunan J. G., Williamson W. B., Robota H. J., Henk M. G. Impact of Pt-Rh and Pd-Rh Interactions on Performance of Bimetal Catalysts // SAE Technical Paper. 1995. – С. 950258.

480. Nieuwenhuys B. E. The Surface Science Approach Toward Understanding Automotive Exhaust Conversion Catalysis at the Atomic Level, 1999. – С. 259-328.

481. Araya P., Díaz V. Synergism in the reaction of CO with O_2 on bimetallic Rh-Pd catalysts supported on silica // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1997. – Т. 93, № 21. – С. 3887-3891.

482. 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. – Т. 749. – С. 155-162.

483. 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. – Т. 62, № 1-4. – С. 305-314.

484. Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I. V., Papavasiliou A., Tsetsekou A., Boukos N. Thermal Aging Behavior of Pt-only TWC Converters Under Simulated Exhaust Conditions: Effect of Rare Earths (CeO_2, La_2O_3) and Alkali (Na) Modifiers // Topics in Catalysis. – 2011. – Т. 54, № 16-18. – С. 1124-1134.

485. Lin S., Yang L., Yang X., Zhou R. Redox properties and metal–support interaction of $Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2–Al_2O_3$ catalyst for CO, HC and NO_x elimination // Applied Surface Science. – 2014. – Т. 305. – С. 642-649.

486. Lin S., Yang L., Yang X., Zhou R. Redox behavior of active PdO_x species on $(Ce,Zr)_xO_2–Al_2O_3$ mixed oxides and its influence on the three-way catalytic performance // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 247. – С. 42-49.

487. Elding L. I. Palladium(II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes // Inorganica Chimica Acta. – 1972. – T. 6. – C. 647-651.

488. Espinosa-Alonso L., de Jong K. P., Weckhuysen B. M. A UV-Vis micro-spectroscopic study to rationalize the influence of Cl^-(aq) on the formation of different Pd macro-distributions on γ-Al_2O_3 catalyst bodies // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – T. 12, № 1. – C. 97-107.

489. 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. – T. 60, № 1-2. – C. 152-161.

490. 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. – T. 293-294. – C. 73-81.

491. 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-Al_2O_3 catalysts // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – T. 127, № 1. – C. 137-148.

492. 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/Al_2O_3 Three-Way Catalysts // Topics in Catalysis. – 2018. – T. 62, № 1-4. – C. 296-304.

493. Ozawa M., Okouchi T., Haneda M. Three way catalytic activity of thermally degenerated Pt/Al_2O_3 and Pt/CeO_2–ZrO_2 modified Al_2O_3 model catalysts // Catalysis Today. – 2015. – T. 242. – C. 329-337.

494. Papavasiliou A., Tsetsekou A., Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I. V. An investigation of the role of Zr and La dopants into $Ce_{1-x-y}Zr_xLa_yO_\delta$ enriched γ-Al_2O_3 TWC washcoats // Applied Catalysis A: General. – 2010. – T. 382, № 1. – C. 73-84.

495. Haneda M., Tomida Y., Sawada H., Hattori M. Effect of Rare Earth Additives on the Catalytic Performance of Rh/ZrO_2 Three-Way Catalyst // Topics in Catalysis. – 2016. – Т. 59, № 10-12. – С. 1059-1064.

496. 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.

497. 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. – doi: 10.1007/s11244-019-01213-x.

498. Hao Z. P., Hu C., Jiang Z., Lu G. Q. Preparation and catalytic properties of ZrO_2-Al_2O_3 composite oxide supported nickel catalysts for methane reforming with carbon dioxide // J. Environ. Sci. (China). – 2004. – Т. 16, № 2. – С. 316-20.

499. Tiznado H., Fuentes S., Zaera F. Infrared study of CO adsorbed on Pd/Al_2O_3-ZrO_2. Effect of zirconia added by impregnation // Langmuir. – 2004. – Т. 20, № 24. – С. 10490-7.

500. Sagar G. V., Rao P. V., Srikanth C. S., Chary K. V. Dispersion and reactivity of copper catalysts supported on Al_2O_3-ZrO_2 // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Т. 110, № 28. – С. 13881-13888.

501. Szutkowska M., Morgiel J. Defects formed within hardness indenter interaction zone in Al_2O_3-ZrO_2 composite // J Microsc. – 2006. – Т. 223, № Pt 3. – С. 279-281.

502. Mahboob S., Haghighi M., Rahmani F. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic $Ni\text{-}Co/Al_2O_3$-ZrO_2 nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH_4 // Ultrason Sonochem. – 2017. – Т. 38. – С. 38-49.

503. Koltsov I., Kimmel G., Stelmakh S., Sobczak K., Lojkowski W. The new nano-enabled phase map of ZrO_2-Al_2O_3 // Sci. Rep. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 5540.

504. Peuckert M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides // The Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Т. 89, № 12. – С. 2481-2486.

505. Fleisch T. H., Zajac G. W., Schreiner J. O., Mains G. J. An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides // Applied Surface Science. – 1986. – Т. 26, № 4. – С. 488-497.

506. Fox E. B., Lee A. F., Wilson K., Song C. In-situ XPS Study on the Reducibility of Pd-Promoted Cu/CeO_2 Catalysts for the Oxygen-assisted Water-gas-shift Reaction // Topics in Catalysis. – 2008. – Т. 49, № 1-2. – С. 89-96.

507. Luo J.-Y., Meng M., Xian H., Tu Y.-B., Li X.-G., Ding T. The Nanomorphology-Controlled Palladium-Support Interaction and the Catalytic Performance of Pd/CeO_2 Catalysts // Catalysis Letters. – 2009. – Т. 133, № 3-4. – С. 328-333.

508. Devener B. V., Anderson S. L., Shimizu T., Wang H., Nabity J., Engel J., Yu J., Wickham D., Williams S. In Situ Generation of Pd/PdO Nanoparticle Methane Combustion Catalyst: Correlation of Particle Surface Chemistry with Ignition // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Т. 113, № 48. – С. 20632-20639.

509. Mason M. G. Electronic structure of supported small metal clusters // Physical Review B. – 1983. – Т. 27, № 2. – С. 748-762.

510. Weng-Sieh Z., Gronsky R., Bell A. T. Microstructural Evolution of γ-Alumina-Supported Rh upon Aging in Air // Journal of Catalysis. – 1997. – Т. 170, № 1. – С. 62-74.

511. Peuckert M. A comparison of thermally and electrochemically prepared oxidation adlayers on rhodium: Chemical nature and thermal stability // Surface Science. – 1984. – Т. 141, № 2-3. – С. 500-514.

512. Burkhard J., Schmidt L. D. Comparison of microstructures in oxidation and reduction: Rh and Ir particles on SiO_2 and Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 1989. – Т. 116, № 1. – С. 240-251.

513. Beck D. D., DiMaggio C. L., Fisher G. B. Surface enrichment of $Pt_{10}Rh_{90}$(111) // Surface Science. – 1993. – Т. 297, № 3. – С. 303-311.

514. Tolia A. A., Smiley R. J., Delgass W. N., Takoudis C. G., Weaver M. J. Surface Oxidation of Rhodium at Ambient Pressures as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies // Journal of Catalysis. – 1994. – Т. 150, № 1. – С. 56-70.

515. 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.

516. 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 $ZrCeYLaO_2$ support during thermal aging and its effect on the CO oxidation activity // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2020. – doi: 10.1007/s11144-019-01704-8.

517. Reiter M. S., Kockelman K. M. The problem of cold starts: A closer look at mobile source emissions levels // Transportation Research Part D: Transport and Environment. – 2016. – Т. 43. – С. 123-132.

518. Kirchner T., Eigenberger G. Optimization of the cold-start behaviour of automotive catalysts using an electrically heated pre-catalyst // Chemical Engineering Science. – 1996. – Т. 51, № 10. – С. 2409-2418.

519. Golben P. M., DaCosta D., Sandrock G. Hydride-based cold-start heater for automotive catalyst // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Т. 253-254. – С. 686-688.

520. Bissett E. J., Oh S. H. Electrically heated converters for automotive emission control: determination of the best size regime for the heated element // Chemical Engineering Science. – 1999. – Т. 54, № 18. – С. 3957-3966.

521. Karkanis A. N., Botsaris P. N., Sparis P. D. A Catalyst Surface Control Automation System for Emission Reduction During Cold Start // SAE Technical Paper. 2004. – С. 145-151.

522. Gao J., Tian G., Sorniotti A., Karci A. E., Di Palo R. Review of thermal management of catalytic converters to decrease engine emissions during cold start and warm up // Applied Thermal Engineering. – 2019. – T. 147. – C. 177-187.
523. Yang B. L., Kung H. H. Reactor Trap To Remove Hydrocarbons from Engine Exhaust during Cold Start // Environ. Sci. Technol. – 1994. – T. 28, № 8. – C. 1561-1564.
524. Sampara C. S., Bissett E. J., Assanis D. Hydrocarbon storage modeling for diesel oxidation catalysts // Chemical Engineering Science. – 2008. – T. 63, № 21. – C. 5179-5192.
525. López J. M., Navarro M. V., García T., Murillo R., Mastral A. M., Varela-Gandía F. J., Lozano-Castelló D., Bueno-López A., Cazorla-Amorós D. Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – T. 130, № 1-3. – C. 239-247.
526. Navlani-Garcia M., Puertolas B., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Navarro M. V., Garcia T. CuH-ZSM-5 as hydrocarbon trap under cold start conditions // Environ. Sci. Technol. – 2013. – T. 47, № 11. – C. 5851-5857.
527. Navlani-Garcia M., Varela-Gandia F. J., Bueno-Lopez A., Cazorla-Amoros D., Puertolas B., Lopez J. M., Garcia T., Lozano-Castello D. BETA zeolite thin films supported on honeycomb monoliths with tunable properties as hydrocarbon traps under cold-start conditions // ChemSusChem. – 2013. – T. 6, № 8. – C. 1467-77.
528. Puertolas B., Navlani-Garcia M., Garcia T., Navarro M. V., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D. Optimizing the performance of catalytic traps for hydrocarbon abatement during the cold-start of a gasoline engine // J. Hazard. Mater. – 2014. – T. 279. – C. 527-536.
529. Wiebenga M. H., Oh S. H., Qi G. Cold-Start Emission Reduction Potential and Limitations of Commercial Passive Hydrocarbon Adsorbers // Emission Control Science and Technology. – 2016. – T. 3, № 1. – C. 47-58.

530. Jiang M., Wang J., Wang J., Shen M. The Influence of Si/Al Ratios on Adsorption and Desorption Characterizations of Pd/Beta Served as Cold-Start Catalysts // Materials. – 2019. – Т. 12, № 7. – С. 1045.

531. Коскин А. П., Голохваст К. С., Данилова И. Г., Ведягин А. А., Мишаков И. В. Исследование каталитической активности природных цеолитов в реакции газофазного нитрования ароматических соединений // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – Т. 21, № 3. – С. 329-337.

532. Derouane E. G., Védrine J. C., Pinto R. R., Borges P. M., Costa L., Lemos M. A. N. D. A., Lemos F., Ribeiro F. R. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity // Catalysis Reviews. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 454-515.

533. Li H. X., Donohue J. M., Chrmier W. E., Chu Y. F. Application of zeolites as hydrocarbon traps in automotive emission controls // Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA), 2005. – С. 1375-1382.

534. Meyer M. B., Patashnick H., Ambs J. L., Rupprecht E. Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor // J Air Waste Manag Assoc. – 2000. – Т. 50, № 8. – С. 1345-1349.

535. Greenwell L. L., Jones T. P., Richards R. J. The Collection of PM10 for Toxicological Investigation: Comparisons between Different Collecting Devices // Environmental Monitoring and Assessment. – 2002. – Т. 79, № 3. – С. 251-273.

536. Bulpitt S., Price M. The composition of PM10 as collected by a conventional TEOM, a modified TEOM and a Partisol gravimetric monitor at a kerbside site in the North East of England // Environ Monit Assess. – 2006. – Т. 121, № 1-3. – С. 479-489.

537. Tortajada-Genaro L. A., Borras E. Temperature effect of tapered element oscillating microbalance (TEOM) system measuring semi-volatile organic particulate matter // J. Environ. Monit. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 1017-1026.

538. Cropper P. M., Hansen J. C., Eatough D. J. Measurement of light scattering in an urban area with a nephelometer and PM2.5 FDMS TEOM monitor: accounting for the effect of water // J. Air Waste Manag. Assoc. – 2013. – Т. 63, № 9. – С. 1004-1011.

539. De C., Grønvold A., Rebo H. P., Moljord K., Holmen A. Catalyst deactivation studied by conventional and oscillating microbalance reactors // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Т. 137, № 1. – С. L1-L8.

540. Alpay E., Chadwick D., Kershenbaum L. S., Barrie P. J., Sivadinarayana C., Gladden L. F. TEOM analysis of the equilibria and kinetics of n-hexane and n-heptane adsorption on FCC catalyst/silicalite // Chemical Engineering Science. – 2003. – Т. 58, № 13. – С. 2777-2784.

541. Delgado J. A., Nijhuis T. A., Kapteijn F., Moulijn J. A. Determination of adsorption and diffusion parameters in zeolites through a structured approach // Chemical Engineering Science. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 2477-2487.

542. Brauer P., D'Agostino C. Base adsorption mechanism over zeolite catalysts at different Al contents probed by the tapered element oscillating microbalance (TEOM) // Phys Chem Chem Phys. – 2018. – Т. 20, № 39. – С. 25357-25364.

543. Farrauto R. J., Voss K. E. Monolithic diesel oxidation catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 1996. – Т. 10, № 1-3. – С. 29-51.

544. 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.

545. Wichtelová B., Sobalík Z., Dědeček J. Redox catalysis over metallo-zeolites: Contribution to environmental catalysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Т. 41, № 1-2. – С. 97-114.

546. Eliseev A. A., Vyacheslavov A. S., Lukashin A. V., Tretyakov Y. D., Suzdalev I. P., Maximov Y. V., Goernert P. Iron-Containing Nanocomposites Based on ZSM-5 Zeolite // International Journal of Nanoscience. – 2011. – Т. 05, № 04n05. – С. 459-463.

547. Chen H.-Y., Sachtler W. M. H. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor // Catalysis Today. – 1998. – Т. 42, № 1-2. – С. 73-83.

548. Dubkov K. A., Ovanesyan N. S., Shteinman A. A., Starokon E. V., Panov G. I. Evolution of Iron States and Formation of α-Sites upon Activation of FeZSM-5 Zeolites // Journal of Catalysis. – 2002. – Т. 207, № 2. – С. 341-352.

549. Yuranov I., Bulushev D., Renken A., Kiwiminsker L. Benzene hydroxylation over FeZSM-5 catalysts: which Fe sites are active? // Journal of Catalysis. – 2004. – Т. 227, № 1. – С. 138-147.

550. Pirngruber G., Roy P., Prins R. The role of autoreduction and of oxygen mobility in N_2O decomposition over Fe-ZSM-5 // Journal of Catalysis. – 2007. – Т. 246, № 1. – С. 147-157.

551. Taboada J., Overweg A., Kooyman P., Arends I., Mul G. Following the evolution of iron from framework to extra-framework positions in isomorphously substituted [Fe,Al]MFI with Fe Mössbauer spectroscopy // Journal of Catalysis. – 2005. – Т. 231, № 1. – С. 56-66.

552. Fierro G., Moretti G., Ferraris G., Andreozzi G. B. A Mössbauer and structural investigation of Fe-ZSM-5 catalysts: Influence of Fe oxide nanoparticles size on the catalytic behaviour for the NO-SCR by C_3H_8 // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Т. 102, № 1-2. – С. 215-223.

553. Panov G. I. Advances in Oxidation Catalysis; Oxidation of Benzene to Phenol by Nutrous Oxide // Cattech. – 2000. – Т. 4, № 1. – С. 18-31.

554. Parfenov M. V., Starokon E. V., Pirutko L. V., Panov G. I. Quasicatalytic and catalytic oxidation of methane to methanol by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite // Journal of Catalysis. – 2014. – Т. 318. – С. 14-21.

555. Guesmi H., Berthomieu D., Kiwi-Minsker L. Reactivity of oxygen species formed upon N_2O dissociation over Fe–ZSM-5 zeolite: CO oxidation as a model // Catalysis Communications. – 2010. – Т. 11, № 12. – С. 1026-1031.

556. Uddin M. A., Komatsu T., Yashima T. Catalytic activity of framework iron in MFI-type ferrisilicate for the oxidation of carbon monoxide // Microporous Materials. – 1993. – Т. 1, № 3. – С. 201-205.

557. Doronkin D. E., Piryutko L. V., Starokon' E. V., Panov G. I., Stakheev A. Y. Role of α-Sites in the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over Fe-ZSM-5 catalysts // Kinetics and Catalysis. – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 747-752.

558. Iwasaki M., Shinjoh H. A comparative study of "standard", "fast" and "NO_2" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 390, № 1-2. – С. 71-77.

559. Kumar M. S., Schwidder M., Grünert W., Brückner A. On the nature of different iron sites and their catalytic role in Fe-ZSM-5 $DeNO_x$ catalysts: new insights by a combined EPR and UV/VIS spectroscopic approach // Journal of Catalysis. – 2004. – Т. 227, № 2. – С. 384-397.

560. Michalkiewicz B. Partial oxidation of methane to formaldehyde and methanol using molecular oxygen over Fe-ZSM-5 // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Т. 277, № 1-2. – С. 147-153.

561. 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.

562. Sadeghi M., Yekta S., Mirzaei D. A novel CuO NPs/AgZSM-5 zeolite composite adsorbent: Synthesis, identification and its application for the removal of sulfur mustard agent simulant // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Т. 748. – С. 995-1005.

563. Deng H., Yu Y., Liu F., Ma J., Zhang Y., He H. Nature of Ag Species on $Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$: A Combined Experimental and Theoretical Study // ACS Catalysis. – 2014. – Т. 4, № 8. – С. 2776-2784.

564. Xu G., Yu Y., He H. Silver Valence State Determines the Water Tolerance of Ag/Al_2O_3 for the H_2–C_3H_6–SCR of NO_x // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 122, № 1. – С. 670-680.

565. Araújo A. P., Patrício A. C. L., de Sousa A. K. F., Mota M. F., Freire Rodrigues M. G. Adsorption Capacity of Y Zeolite Using Organic Solvents such as Adsorbates // Materials Science Forum. – 2014. – Т. 805. – С. 641-645.

566. Djeffal N., Benbouzid M., Boukoussa B., Sekkiou H., Bengueddach A. CO_2 adsorption properties of ion-exchanged zeolite Y prepared from natural clays // Materials Research Express. – 2017. – Т. 4, № 3. – С. 035504.

567. Conterosito E., Palin L., Caliandro R., van Beek W., Chernyshov D., Milanesio M. CO_2 adsorption in Y zeolite: a structural and dynamic view by a novel principal-component-analysis-assisted in situ single-crystal X-ray diffraction experiment // Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances. – 2019. – Т. 75, № 2. – С. 214-222.

568. Domoroshchina E. N., Chernyshev V. V., Kuz'micheva G. M., Dorokhov A. V., Pirutko L. V., Kravchenko G. V., Chumakov R. B. Changing the characteristics and properties of zeolite Y and nano-anatase in the formation of a nano-anatase/Y composite with improved photocatalytic and adsorption properties // Applied Nanoscience. – 2018. – Т. 8, № 1-2. – С. 19-31.

569. Xu L., Li Y., Zhu J., Liu Z. Removal of Toluene by Adsorption/Desorption Using Ultra-stable Y Zeolite // Transactions of Tianjin University. – 2019. – Т. 25, № 4. – С. 312-321.

570. Kim S. Y., Kim Y., Seff K. Two Crystal Structures of Fully Dehydrated, Fully Ag^+-Exchanged Zeolite X. Dehydration in Oxygen Prevents Ag+Reduction. Without Oxygen, Ag_8^{n+}(Td) and cyclo-Ag_4^{m+}(nearS4) Form // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Т. 107, № 37. – С. 10320-10320.

571. Kumar R., Ratnasamy P. Isomerization and formation of xylenes over ZSM-22 and ZSM-23 zeolites // Journal of Catalysis. – 1989. – Т. 116, № 2. – С. 440-448.

572. Yang M. X., Jacobs P. W., Yoon C., Muray L., Anderson E., Attwood D., Somorjai G. A. Thermal stability of uniform silver clusters prepared on oxidized silicon and aluminum surfaces by electron beam lithography in oxidizing and reducing ambients // Catalysis Letters. – 1997. – Т. 45, № 1/2. – С. 5-13.

573. Bogdanchikova N., Petranovskii V., Fuentes S., Paukshtis E., Sugi Y., Licea-Claverie A. Role of mordenite acid properties in silver cluster stabilization // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Т. 276, № 1-2. – С. 236-242.

574. Ogden J. S., Bogdanchikova N. E., Corker J. M., Petranovskii V. P. Structure of silver clusters embedded in erionite channels // The European Physical Journal D. – 1999. – Т. 9, № 1. – С. 605-608.

575. Rattanasumrit A., Ruangpornvisuti V. Theoretical study of conversion reactions of ketone to hydroxyalkylene in cluster models of zeolite H-ZSM-5 // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – Т. 239, № 1-2. – С. 68-75.

576. Lin B., Zhang Q., Wang Y. Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H−ZSM-5 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Т. 48, № 24. – С. 10788-10795.

577. Ulrich V., Moroz B., Sinev I., Pyriaev P., Bukhtiyarov V., Grünert W. Studies on three-way catalysis with supported gold catalysts. Influence of support and water content in feed // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Т. 203. – С. 572-581.

578. Li Z., Divakara S. G., Richards R. M. Oxidation Catalysis by Nanoscale Gold, Silver, and Copper // Advanced Nanomaterials, 2009. – С. 333-364.

579. Dutov V. V., Mamontov G. V., Zaikovskii V. I., Liotta L. F., Vodyankina O. V. Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO_2 catalysts: Effect of OH/Ag ratio // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Т. 221. – С. 598-609.

580. De Cremer G., Coutiño-Gonzalez E., Roeffaers M. B. J., Moens B., Ollevier J., Van der Auweraer M., Schoonheydt R., Jacobs P. A., De Schryver F. C., Hofkens J., De Vos D. E., Sels B. F., Vosch T. Characterization of Fluorescence in Heat-Treated Silver-Exchanged Zeolites // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – Т. 131, № 8. – С. 3049-3056.

581. De Cremer G., Coutiño-Gonzalez E., Roeffaers M. B. J., De Vos D. E., Hofkens J., Vosch T., Sels B. F. In Situ Observation of the Emission Characteristics of Zeolite-Hosted Silver Species During Heat Treatment // ChemPhysChem. – 2010. – Т. 11, № 8. – С. 1627-1631.

582. Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., Beyer H. K. Cleavage of water over zeolites // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1977. – № 4. – С. 128-129.

583. Qu Z., Cheng M., Huang W., Bao X. Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts // Journal of Catalysis. – 2005. – Т. 229, № 2. – С. 446-458.

584. Qu Z., Huang W., Cheng M., Bao X. Restructuring and Redispersion of Silver on SiO_2 under Oxidizing/Reducing Atmospheres and Its Activity toward CO Oxidation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Т. 109, № 33. – С. 15842-15848.

585. Furusawa T., Seshan K., Lercher J. A., Lefferts L., Aika K.-i. Selective reduction of NO to N_2 in the presence of oxygen over supported silver catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2002. – Т. 37, № 3. – С. 205-216.

586. Guerba H., Djellouli B., Petit C., Pitchon V. CO oxidation catalyzed by Ag/SBA-15 catalysts: Influence of the hydrothermal treatment // Comptes Rendus Chimie. – 2014. – Т. 17, № 7-8. – С. 775-784.

587. Nagy A., Mestl G., Rühle T., Weinberg G., Schlögl R. The Dynamic Restructuring of Electrolytic Silver during the Formaldehyde Synthesis Reaction // Journal of Catalysis. – 1998. – Т. 179, № 2. – С. 548-559.

588. Kolobova E., Pestryakov A., Shemeryankina A., Kotolevich Y., Martynyuk O., Tiznado Vazquez H. J., Bogdanchikova N. Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation // Fuel. – 2014. – Т. 138. – С. 65-71.

589. Aspromonte S. G., Mizrahi M. D., Schneeberger F. A., López J. M. R., Boix A. V. Study of the Nature and Location of Silver in Ag-Exchanged Mordenite Catalysts. Characterization by Spectroscopic Techniques // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Т. 117, № 48. – С. 25433-25442.

590. Coutiño-Gonzalez E., Baekelant W., Steele J. A., Kim C. W., Roeffaers M. B. J., Hofkens J. Silver Clusters in Zeolites: From Self-Assembly to Ground-Breaking Luminescent Properties // Accounts of Chemical Research. – 2017. – Т. 50, № 9. – С. 2353-2361.

591. Mayoral A., Carey T., Anderson P. A., Lubk A., Diaz I. Atomic Resolution Analysis of Silver Ion-Exchanged Zeolite A // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Т. 50, № 47. – С. 11230-11233.

592. Shimizu K., Sawabe K., Satsuma A. Unique catalytic features of Ag nanoclusters for selective NO_x reduction and green chemical reactions // Catalysis Science & Technology. – 2011. – Т. 1, № 3.

593. Temerev V., Vedyagin A., Iost K., Afonasenko T., Tsyrulnikov P. Enhanced Adsorption Properties of Ag-Loaded β-Zeolite towards Toluene // Materials Science Forum. – 2018. – Т. 917. – С. 180-184.

594. Temerev V. L., Vedyagin A. A., Afonasenko T. N., Iost K. N., Kotolevich Y. S., Baltakhinov V. P., Tsyrulnikov 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.

595. 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. – Т. 127, № 2. – С. 945-959.