На правах рукописи

Завьялова Ульяна Федоровна

ПОВЕРХНОСТНЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ТЕРМОСИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Третьяков Валентин Филиппович
Научный консультант:	академик Лунин Валерий Васильевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Голосман Евгений Зиновьевич
	доктор химических наук, профессор Юдиков Марк Вениаминович
Ведущая организация:	Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Защита диссертации состоится 22 декабря 2005 г. в 12 00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Автореферат диссертации разослан 21 ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук Сорокина Е.Ю.

2006-4
26957

2247925

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Энергетика и автомобильный транспорт, базирующиеся на применении природных энергоносителей, с одной стороны, обеспечивают условия существования цивилизованного человечества, с другой - являются основными источниками загрязнения атмосферы. Экологическую опасность представляют все процессы, связанные с переработкой нефти и использованием нефтепродуктов. В настоящее время более половины средств, вкладываемых в развитие нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, приходится на производство моторных топлив для двигателей внутреннего сгорания. Интенсивное расширение автомобильного парка приводит к постоянному увеличению концентрации в атмосфере таких токсичных соединений, как монооксид углерода, углеводороды и оксиды азота. В крупных городах доля загрязнения воздуха автомобильными выхлопами в общем количестве выбросов, поступающих в атмосферу, в настоящее время составляет от 80 до 95%. Поэтому стратегическое значение имеют исследования, направленные на разработку каталитических нейтрализаторов для комплексной очистки газовых выбросов промышленности, в первую очередь нефтехимической, и автомобильного транспорта от CO, NO_x и углеводородов (C_xH_y), эффективно работающих при относительно низких температурах и высоких объемных скоростях газовых потоков.

В последнее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов нейтрализации выхлопных газов, от которых в значительной степени зависит их активность, так как морфология поверхности, дисперсность активных компонентов, наличие в структуре микронапряжений и дефектов определяются условиями синтеза и термической обработки катализаторов. К таким перспективным методам относятся синтез горением, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и другие способы приготовления, в которых для получения активных компонентов катализаторов используется энергия экзотермических реакций. Однако эти методы не позволяют приготовить нанесенные катализаторы [illegible] как правило, к

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 352

получению порошкообразных каталитических систем, неприменимых для практического использования. Поэтому перспективной задачей является разработка нового способа приготовления нанесенных катализаторов обезвреживания выхлопных газов, основанного на использовании химической энергии реакций. Основная идея разработанного метода, названного поверхностным самораспространяющимся термосинтезом (ПСТ), заключается в проведении экзотермических реакций в слое нанесенных на носитель предшественников активных компонентов, взаимодействующих между собой и с атмосферным кислородом с выделением энергии, достаточной для поддержания процесса горения. После кратковременного инициирования реакции фронт самораспространяющегося беспламенного горения проходит по образцу. При этом образуется прочно связанный с носителем активный компонент. Проведение самораспространяющегося термосинтеза на поверхности носителей приводит к экономии активного компонента, уменьшению времени воздействия высоких температур и увеличению дисперсности частиц образующихся оксидов. Варьирование условий ПСТ позволяет направленно влиять на температуру синтеза, скорость распространения фронта горения и физико-химические свойства катализаторов.

Цель работы состояла в разработке способа получения эффективных катализаторов нейтрализации выхлопных газов на основе метода ПСТ. В задачи исследования входило:

1. Поиск оптимальных условий для приготовления катализаторов на основе простых и смешанных оксидов кобальта, меди, марганца и церия методом ПСТ на поверхности блочных носителей сотовой структуры, гранулированном γ-Al_2O_3, стеклотканном и металлических носителях.

2. Изучение процесса терморазложения предшественников активных компонентов катализаторов и фазовых превращений в процессе ПСТ.

3. Установление зависимости физико-химических и каталитических свойств оксидов кобальта, меди и марганца в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов от природы и содержания предшественников активных компонентов и природы носителей.

4. Изучение физико-химических свойств и активности блочных церийсодержащих катализаторов в реакциях окисления CO, глубокого окисления CH_4, C_3H_8 и селективного каталитического восстановления (СКВ) NO_x пропаном.

Научная новизна

Разработан новый способ приготовления оксидных катализаторов с использованием самораспространяющегося термосинтеза активных компонентов на поверхности носителей различной природы и формы. Получены катализаторы на основе простых и смешанных оксидов кобальта, меди, марганца и церия, нанесенных на блочный носитель сотовой структуры, гранулированный γ-Al_2O_3, армированные металлические спеки, пористые металлы и стеклотканный носитель.

Впервые методом рентгеновской дифрактометрии in situ с временным разрешением установлен механизм фазовых превращений в процессе синтеза простых и смешанных оксидов кобальта и меди. Показано, что температурный интервал терморазложения солей, скорость фазовых превращений, состав промежуточных и конечных продуктов ПСТ зависят от природы и содержания предшественников активных компонентов.

Установлено, что наблюдаемое в четырех изученных реакциях неаддитивное увеличение каталитической активности на смешанном кобальт-медном катализаторе с соотношением Co:Cu=2:1 связано с образованием в процессе ПСТ шпинели $CuCo_2O_{4+\delta}$.

Впервые показано, что активные компоненты катализаторов, образующиеся на поверхности носителей в результате ПСТ из эквимолярных смесей ацетатов и нитратов кобальта, меди, марганца, характеризуются большими значениями удельной поверхности и дисперсности частиц по сравнению с катализаторами, полученными стандартным методом, что обуславливает их высокую каталитическую активность в реакциях окисления CO, CH_4, C_3H_8 и СКВ NO_x пропаном.

Практическая ценность работы

На основании проведенных исследований разработаны эффективные катализаторы очистки выхлопных газов промышленности и автомобильного

транспорта от CO, C_xH_y и NO_x и способ их получения, отличающийся возможностью контролируемого синтеза активных компонентов на поверхности носителей заданного размера и формы, низкими энергетическими затратами, экспрессностью и уменьшением выбросов оксидов азота. По наиболее значительным результатам, составляющим объекты интеллектуальной собственности, поданы две заявки на получение патентов РФ.

Апробация работы

Основные результаты работы были доложены на следующих Российских и международных конференциях:

1. IV Всероссийская конференция "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", Саратов, 2003.
2. V Российская конференция "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", Омск, 2004;
3. Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, 2004;
4. I Всероссийская конференция "Химия для автомобильного транспорта", Новосибирск, 2004;
5. 4th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC-4), Heidelberg, Germany, 2005;
6. Конференция памяти профессора Ю.И. Ермакова "Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации", Омск, 2005;
7. 2th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design", Novosibirsk, 2005;
8. VII European congress on catalysis "Catalysis: a key to a richer and cleaner society" (EUROPACAT-VII), Sofia, Bulgaria, 2005.
9. Конференция РФФИ "Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий", Владимир, 2005.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах и 10 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и содержит 54 рисунка, 26 таблиц и 230 библиографических ссылок. Общий объем диссертации составляет 130 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы, практическая значимость и новизна полученных результатов, сформулированы цель и основные задачи исследования.

В Главе 1 представлен литературный обзор каталитических систем для нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов химических и нефтехимических производств, теплоэлектростанций и автомобильных выхлопных газов. Рассмотрены и проанализированы современные данные по влиянию методов приготовления оксидных катализаторов на их активность в реакциях окисления монооксида углерода, глубокого окисления углеводородов и разложения оксидов азота. В заключении суммируются приведенные данные и ставятся конкретные задачи исследования.

В Главе 2 приведены методики синтеза катализаторов, схемы и описания основных экспериментальных установок и методов исследования. Для приготовления катализаторов на основе оксидов Co, Cu и Mn методом ПСТ* в качестве предшественников активных компонентов использовали: ацетаты Co, Cu и Mn, эквимолярные смеси ацетатов и нитратов соответствующих металлов и смеси нитратов металлов с добавками, поддерживающими ПСТ и не входящими в состав активного компонента (карбамид, глицерин, лимонная кислота). Носителями служили гранулированный γ-Al_2O_3 (ОАО "НИИГП" г. Рязань), блочный носитель сотовой структуры из γ-Al_2O_3 (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), стеклотканный носитель (СТ), армированный спек Ti-Si, армированный спек Ni-Al-Si, пористая нержавеющая сталь Х18Н9Т и пористый Ti (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). Активные компоненты наносили методом пропитки по влагоёмкости на гранулированный γ-Al_2O_3, стеклотканный и металлические носители; блочный носитель пропитывали избытком раствора предшественника активного компонента. Образцы сушили при 120°С в течение 12-ти часов.

---

* Самораспространяющийся термосинтез оксидов Co и Mn, нанесенных на металлические носители, был впервые обнаружен Шитовой Н.Б. в лаборатории КМЗА Института проблем переработки углеводородов СО РАН под руководством Цырульникова П.Г.

Экзотермические реакции инициировали с помощью локального нагрева нихромовой спиралью до температуры ≈500°С. Синтез катализаторов на гранулированном и блочном носителе из γ-Al_2O_3 проводили в кварцевом реакторе, через который пропускали подогреваемый до 60°С воздух. Катализаторы на основе оксида церия были получены аналогичным образом с использованием в качестве предшественника комплексной соли церия – $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Допирование оксидных катализаторов палладием проводили методом пропитки в растворе нитрата палладия с последующей сушкой и прокаливанием при 550°С в течение 3-х часов. Скорость распространения фронта горения рассчитывали как отношение длины образца ко времени движения фронта. Температуру в тепловой волне определяли с помощью тепловизора и малоинерционной термопары.

Механизм фазообразования оксидов в процессе синтеза изучали методом рентгеновской дифрактометрии in situ с временным разрешением (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН)*. В каждом эксперименте при прохождении фронта горения через исследуемый участок образца площадью 10 мм^2 записывали до 50 рентгенограмм с экспозицией 5 секунд. Исследования терморазложения предшественников активного компонента выполнены с помощью метода ТГ-ДТА с анализом масс-спектров промежуточных соединений на приборе STA-449C Jupiter (NETZSCH), соединенного через нагреваемый капилляр с квадрупольным масс-спектрометром QMS-403C Aeolos.

Содержание металлов (Co, Cu, Mn, Ce, Pd) в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Удельную поверхность носителей и катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Фазовый состав, размер частиц и морфологию поверхности катализаторов определяли методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

---

* Автор выражает благодарность сотруднику Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН к.ф-м.н. А.Н. Шмакову за помощь в проведении исследований методом рентгеновской дифрактометрии с временным разрешением.

Изучение активности катализаторов на основе оксидов Co, Cu и Mn в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH_4 проводили на проточно-циркуляционной установке. За меру активности принимали скорость реакции окисления CO и CH_4 - W [$см^3/(г_{кат} \cdot с)$] при заданном составе реакционной смеси (0,5 об.% CH_4 в воздухе и 1,0 об.% CO в воздухе), определенной температуре (CH_4 - 500°C; CO - 100°C) и степени конверсии 50%. Активность оксидных катализаторов, допированных палладием, определяли на проточной установке в реакциях окисления CO (1,0 об.% CO и 0,5 об.% O_2 в азоте, объемная скорость 10000 $ч^{-1}$), глубокого окисления CH_4 и C_3H_8 (1,0 об.% углеводородов в воздухе, объемная скорость 10000 $ч^{-1}$) и СКВ NO_x пропаном (0,2 об.% NO, 0,1 об.% C_3H_8, 5,0 об.% O_2 в азоте, объемная скорость 11500 $ч^{-1}$).

Глава 3 посвящена изучению влияния природы предшественников активных компонентов на механизм образования простых и смешанных оксидов Co, Cu и Ce в процессе синтеза катализаторов методом ПСТ.

В процессе ПСТ кобальтсодержащего катализатора из ацетата кобальта на поверхности инертного стеклотканного носителя, при содержании соли 40,0 мас.%, скорость движения фронта горения составляет 0,4 мм/с. Идентификация линий полученных рентгенограмм с помощью базы данных ICDD PDF-2 показала, что в течение 30 секунд во фронте горения из рентгеноаморфного ацетата кобальта образуется CoO, который затем быстро окисляется до Co_3O_4 шпинельной структуры, являющийся в данном случае единственным продуктом синтеза (Рис. 1).

Таким образом, процесс горения ацетата кобальта в процессе ПСТ можно представить в следующем виде:

1) $3Co(CH_3COO)_2 + 12O_2 \rightarrow 3CoO + 12CO_2 + 9H_2O$

2) $3CoO + 0{,}5O_2 \rightarrow Co_3O_4$

Суммарная реакция:

$$3Co(CH_3COO)_2(т) + 12{,}5O_2(г) \rightarrow$$
$$Co_3O_4(т) + 12CO_2(г) + 9H_2O(г), \Delta H^\circ = -4840\ кДж/моль.$$

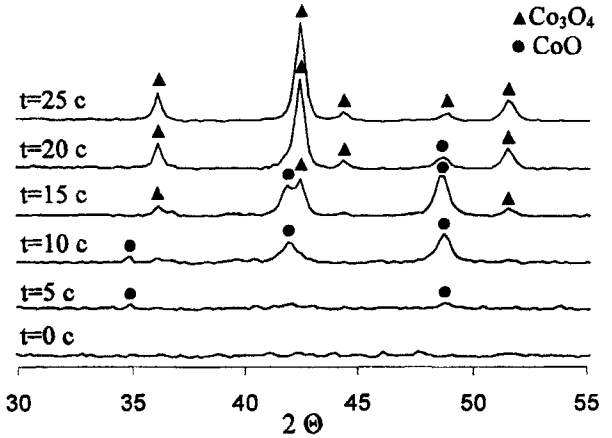


Рис. 1. Рентгенограммы, записанные в процессе ПСТ катализатора Co_3O_4/СТ. Предшественник $Co(CH_3COO)_2$; промежуточный продукт CoO; конечный продукт Co_3O_4.

Двустадийный процесс образования Co_3O_4 из ацетата кобальта связан с тем, что реакция лимитируется скоростью подачи окислителя (атмосферного кислорода) к частицам нанесенной соли. При добавлении к ацетату кобальта нитрата кобальта в мольном соотношении 1:1 скорость синтеза кобальтсодержащего катализатора при тех же условиях возрастает до 0,7 мм/с. Процесс горения эквимолярной смеси нитрата и ацетата кобальта протекает одностадийно, уже через 5 секунд во фронте горения образуется Co_3O_4 шпинельной структуры. В данном случае дополнительное количество окислителя в виде нитрат-ионов присутствует в составе исходных реагентов, поэтому снижаются диффузионные ограничения, связанные с доступом окислителя. Установлено, что в результате ПСТ кобальтсодержащих катализаторов, нанесенных на стеклотканный носитель, из смеси нитрата и ацетата кобальта образуется оксид с меньшим размером частиц ($d_{ОКР}$=6-8 нм), чем при синтезе из ацетата кобальта ($d_{ОКР}$=15-18 нм). Поскольку разложение нитрата – процесс эндотермический, при добавлении нитрата кобальта к ацетату кобальта температура во фронте горения снижается, что приводит к образованию частиц катализаторов с большей дисперсностью. ПСТ кобальтсодержащих катализаторов из эквимолярной смеси нитрата кобальта и добавок (карбамида, глицерина, лимонной кислоты) приводит к образованию как Co_3O_4, так и CoO.

В процессе ПСТ медьсодержащих катализаторов из ацетата меди скорость движения фронта горения при содержании соли 40 мас.% составляет 0,7 мм/с. Установлено, что во фронте горения ацетата меди образуется металлическая медь, которая затем окисляется до Cu_2O и CuO. При увеличении температуры предварительного подогрева образца до 100°С доля CuO в продуктах реакции возрастает. Добавление к ацетату меди нитрата меди в мольном соотношении 1:1, так же как и в случае кобальтсодержащих катализаторов, приводит к уменьшению температуры синтеза и увеличению скорости движения фронта горения, которая в этом случае достигает 0,8 мм/с. Сравнение рефлексов на рентгенограммах продуктов ПСТ медьсодержащих катализаторов из различных предшественников показало, что в результате горения эквимолярной смеси нитрата и ацетата меди образуется активный компонент с меньшим размером частиц ($d_{ОКР}$=6-7 нм), чем в процессе ПСТ медьсодержащего катализатора из ацетата меди ($d_{ОКР}$=15-17 нм).

Изучение фазовых превращений в процессе ПСТ смешанных кобальт-медных катализаторов (Рис. 2), показало, что в результате горения смеси ацетата кобальта и нитрата меди (Co:Cu=2:1) вначале образуются оксиды Co_3O_4 и Cu_2O, который затем окисляется до CuO, и происходит частичное

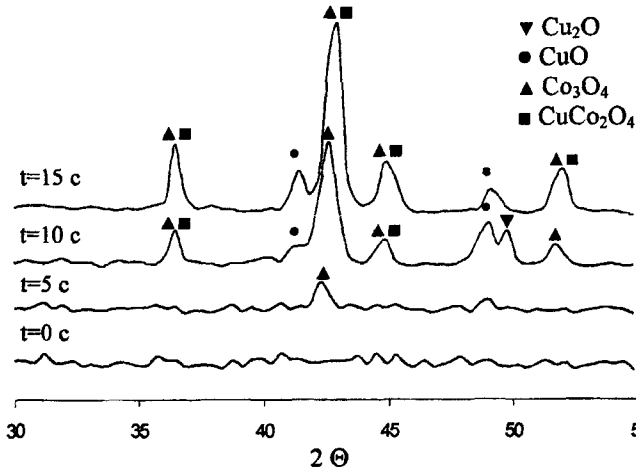


Рис. 2. Рентгенограммы, записанные в процессе ПСТ кобальт–медного катализатора. Предшественник $Co(CH_3COO)_2/Cu(NO_3)_2$; промежуточный продукт Cu_2O; конечные продукты Co_3O_4, CuO и $CuCo_2O_4$.

взаимодействие оксидов кобальта и меди с образованием смешанного оксида шпинельной структуры $CuCo_2O_4$.

В процессе ПСТ церийсодержащего катализатора на поверхности стеклотканного носителя скорость распространения фронта горения церийаммонийнитрата при содержании соли 40% мас. составляет 0,6 мм/с. Анализ полученных рентгенограмм, показал, что в процессе горения нанесенного $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ образуется CeO_2 с размером частиц порядка 5 нм (Рис. 3).

Проведенные исследования показывают, что в процессе ПСТ оксидных

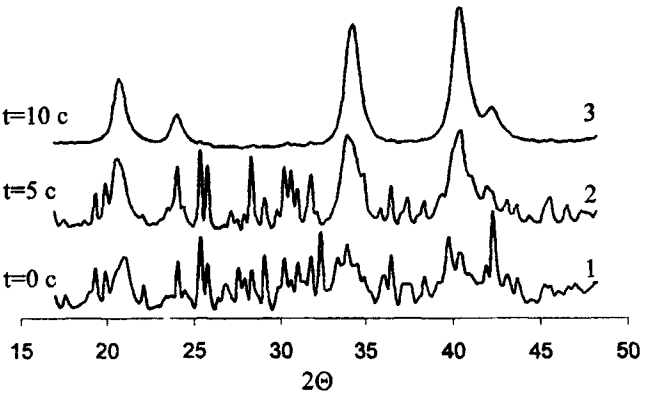


Рис. 3. Рентгенограммы, записанные в процессе ПСТ катализатора CeO_2/СТ. 1 – предшественник $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$; 2 - промежуточный продукт; 3 - конечный продукт CeO_2.

катализаторов скорость фазовых превращений, состав промежуточных и конечных продуктов зависят от природы предшественников активных компонентов. В результате горения смесей ацетатов и нитратов кобальта и меди образуются оксиды с меньшим размером частиц, чем в процессе горения ацетатов соответствующих металлов.

Глава 4 посвящена изучению терморазложения предшественников активных компонентов катализаторов – солей Co, Cu, Mn и Ce.

Обнаружено, что с увеличением содержания предшественников активных компонентов, нанесенных на различные носители, от 1 до 40 мас.% температура ПСТ катализаторов возрастает, что связано с увеличением концентрации реагирующих частиц на единицу площади носителя и, соответственно, увеличением количества тепла, выделяемого в единицу

времени. С помощью тепловизора установлено, что максимальная температура в процессе ПСТ наблюдается во фронте горения ацетата марганца при содержании соли 40 мас.%. При прохождении фронта горения температура поверхности катализатора в течение 3-4 секунд достигает 770°С, а затем, за счет интенсивного теплоотвода с поверхности носителя, резко падает. При содержании предшественников Co, Cu, Mn и Ce до 10 мас.% температура в процессе ПСТ катализаторов не превышает 450°С.

Сравнение ТГ и ДТА* кривых разложения на воздухе различных предшественников кобальта показало, что разложение нитрата кобальта происходит в более широком температурном интервале, чем разложение ацетата кобальта и сопровождается несколькими эндоэффектами. В случае разложения эквимолярной смеси нитрата и ацетата кобальта температурный интервал протекания реакции смещается в более низкотемпературную область, а величина максимального экзоэффекта снижается по сравнению с разложением чистого ацетата кобальта (Рис. 4).

Поскольку разложение нитрата кобальта – процесс эндотермический,

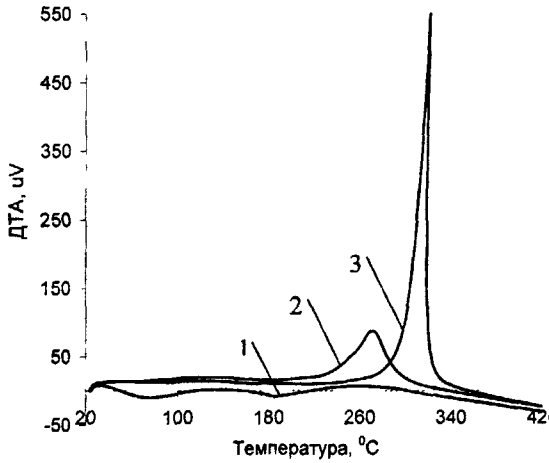


Рис. 4 Кривые ДТА разложения на воздухе нанесенных на γ-Al_2O_3: 1- нитрата кобальта; 2- эквимолярной смеси нитрата и ацетата кобальта, 3- ацетата кобальта. Содержание солей 15 мас.%.

энергия, выделяемая в результате окисления ацетата кобальта, расходуется на разложение нитрата кобальта, и температура во фронте горения снижается (Т=328°С), по сравнению с горением ацетата кобальта (Т=380°С).

* Автор выражает благодарность сотруднику Института проблем переработки углеводородов СО РАН П.С. Барбашовой за проведение исследований методом ТГ-ДТА и помощь в обсуждении полученных результатов.

Исследование терморазложения на воздухе ацетатов Co, Cu и Mn методом ТГ-ДТА показало, что они разлагаются при температурах от 200 до 365°С. По температурным интервалам разложения эти соли можно расположить в следующий ряд: $Co(CH_3COO)_2$>$Mn(CH_3COO)_2$>$Cu(CH_3COO)_2$. Этот ряд совпадает с последовательностью скоростей движения фронта горения в процессе ПСТ катализаторов из данных солей. По величине экзотермического эффекта на кривых ДТА для разложения на воздухе ацетатов Co, Cu и Mn ряд выглядит следующим образом: $Mn(CH_3COO)_2$>$Co(CH_3COO)_2$>$Cu(CH_3COO)_2$. Такая же последовательность наблюдается в ряду температур синтеза катализаторов в процессе ПСТ и тепловых эффектов реакций горения ацетатов Co, Cu и Mn, вычисленных по следующим термодинамическим уравнениям:

$$3Co(CH_3COO)_2(т)+12{,}5O_2(г)\rightarrow Co_3O_4+12CO_2(г)+9H_2O(г),\Delta H^\circ=-4840\ \text{кДж/моль}$$

$$3Mn(CH_3COO)_2(т)+12{,}5O_2(г)\rightarrow Mn_3O_4+12CO_2(г)+9H_2O(г),\Delta H^\circ=-4860\ \text{кДж/моль}$$

$$Cu(CH_3COO)_2(т)+4O_2(г)\rightarrow CuO+4CO_2(г)+3H_2O(г),\Delta H^\circ=-2040\ \text{кДж/моль}$$

Сравнение ТГ кривых предшественников церия – церийаммонийнитрата, используемого в методе ПСТ, и нитрата церия, используемого в стандартном методе, показало, что конечная температура формирования CeO_2 из $Ce(NO_3)_3$ на 20°С выше чем температура образования оксида из $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Максимальная скорость разложения $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ составляет 23,5%/мин, а $Ce(NO_3)_3$ - 8,4%/мин. На основании анализа масс-спектров промежуточных соединений, образующихся в процессе разложения $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, показано, что на первой стадии в интервале температур 30-100°С происходит потеря физически адсорбированной воды (интенсивные линии масс-спектра с m/e=17, 18). Следующая стадия разложения, протекающая при температуре 100-235°С, сопровождается выделением аммиака (соответствующие линии масс-спектра: 18 (NH_4^+), 17 (NH_3^+), 16 (NH_2^+), 15 (NH^+)). Остальные линии на спектрах соответствуют молекулярному азоту и различным оксидам азота: NO, NO_2, N_2O. Согласно этим данным, предполагаемую схему разложения массивного $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ можно представить как:

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6\cdot 0{,}4H_2O\rightarrow (NH_4)_2Ce(NO_3)_6\rightarrow$$
$$Ce(NO_3)_4\rightarrow Ce(NO_3)_3(NO_2)\rightarrow CeO_2$$

Механизм разложения $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, нанесенного на γ-Al_2O_3, можно представить следующим образом:

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 \rightarrow Ce(NO_3)_4 \cdot 2HNO_3 \rightarrow CeO(NO_3)_2 \rightarrow CeO_2$$

В Главе 5 исследованы физико-химические свойства и активность катализаторов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов. На основе экспериментальных данных установлены зависимости параметров ПСТ - температуры и скорости распространения фронта горения от следующих факторов: природы и содержания предшественников активных компонентов, остаточной влажности образцов, природы добавок, поддерживающих ПСТ и не входящих в состав активного компонента, скорости доступа окислителя и температуры предварительного подогрева образцов. Определены условия для проведения ПСТ катализаторов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn на поверхности стеклотканного (Рис. 5) и металлических носителей, а также на гранулированном и блочном носителе из γ-Al_2O_3.

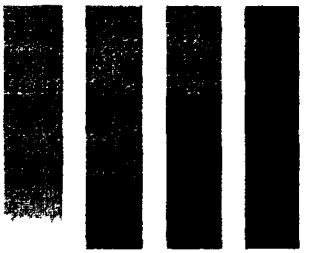
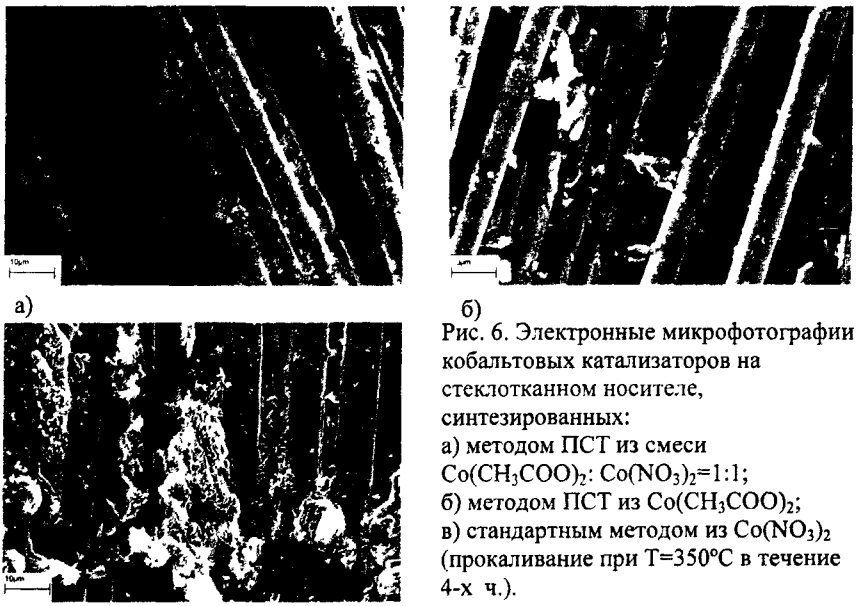


Рис. 5. Самораспространение фронта горения в процессе ПСТ катализатора 3%Mn_3O_4/СТ.

Катализаторы на основе индивидуальных и смешанных оксидов Co, Cu и Mn, нанесенные на стеклотканный и металлические носители

Согласно данным РФА, в результате ПСТ из ацетатов кобальта и марганца образуются оксиды состава $M^{II}(M_2^{III}O_4)$ (M=Co, Mn). В случае горения ацетата меди наблюдается образование Cu_2O и CuO. Анализ электронных микрофотографий катализаторов на основе оксидов Co, Cu и Mn, нанесенных на стеклотканный носитель и армированный спек Ni-Al-Si показал, что морфология поверхности зависит от природы синтезированного оксида и природы носителя.

По данным РФА и РЭМ, ПСТ катализаторов из эквимолярных смесей нитратов и ацетатов Co, Cu и Mn приводит к образованию оксидов с размером частиц в 3-4 раза меньше, чем в процессе синтеза катализаторов из ацетатов соответствующих металлов. Сравнение электронных микрофотографий кобальтовых катализаторов на стеклотканном носителе, синтезированных различными методами (Рис. 6.а.) показало, что дисперсный и равномерно



а) б)

в)

Рис. 6. Электронные микрофотографии кобальтовых катализаторов на стеклотканном носителе, синтезированных:
а) методом ПСТ из смеси $Co(CH_3COO)_2$: $Co(NO_3)_2$=1:1;
б) методом ПСТ из $Co(CH_3COO)_2$;
в) стандартным методом из $Co(NO_3)_2$ (прокаливание при T=350°C в течение 4-х ч.).

распределенный по поверхности носителя Co_3O_4 образуется в процессе ПСТ из эквимолярной смеси нитрата и ацетата кобальта. Использование стандартной методики (пропитка носителя нитратом кобальта и прокаливание при температуре 350°C в течение 4-х часов) приводит к неравномерному распределению и агломерации частиц активного компонента (Рис. 6.в.). Для катализаторов 10%Me_xO_y/стеклоткань (Me=Co, Cu, Mn), приготовленных методом ПСТ из смесей нитратов и ацетатов соответствующих металлов, удельная поверхность (S_{BET}=16-20 $м^2/г$) в два раза превышает значения удельной поверхности катализаторов, синтезированных стандартным методом (S_{BET}=8-10 $м^2/г$).

На основании исследования каталитических свойств простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn в реакциях окисления CO и глубокого

окисления CH_4 показано, что среди простых оксидов, нанесенных на стеклотканный носитель, армированные спеки и пористые металлы, наибольшей активностью обладают кобальтсодержащие катализаторы (предшественник $Co(CH_3COO)_2$, содержание Co 10 мас.%, $W_{CO}=2,9\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$; $W_{CH4}=1,2\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$). Установлено, что скорости реакций окисления CO и CH_4 на кобальтсодержащих катализаторах монотонно возрастают пропорционально содержанию активного компонента до 3 мас.% (на пористом титане) и до 10 мас.% (на стеклотканном носителе), а затем остаются практически неизменными. Вид зависимостей активности и удельной поверхности кобальтсодержащих катализаторов от содержания Co_3O_4, нанесенного на стеклотканный носитель, идентичен. По-видимому, активность нанесенного оксида определяется, главным образом, величиной удельной поверхности катализаторов, которая, в свою очередь, зависит от природы используемых предшественников и содержания активного компонента.

Установлено, что лучшим предшественником для синтеза катализаторов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn методом ПСТ является эквимолярная смесь нитратов и ацетатов соответствующих металлов. Добавление нитратов Co, Cu и Mn к ацетатам металлов приводит к снижению температуры образования оксидов, предотвращению спекания частиц активного компонента, что обуславливает увеличение их активности в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH_4 (предшественник - $Co(CH_3COO)_2/Co(NO_3)_2$, содержание Co 10 мас.%, $W_{CO}=6,3\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$; $W_{CH4}=2,8\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}\cdot с$). Сравнение свойств катализаторов Co_3O_4/стеклоткань, приготовленных различными методами в реакции окисления CO и глубокого окисления CH_4 показало, что активность образца, приготовленного методом ПСТ из смеси нитрата и ацетата кобальта, превышает активность катализатора, синтезированного стандартным методом (предшественник - $Co(NO_3)_2$, содержание Co 10 мас.%, $W_{CO}=1,6\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}\cdot с$; $W_{CH4}=1,1\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$) вследствие более высокой удельной поверхности катализатора и дисперсности частиц активного компонента.

Исследование активности смешанных оксидов Co, Cu и Mn показало, что кобальт-марганцевые катализаторы (предшественники – ацетаты Co и Mn, содержание металлов 5 мас.%, $W=0,4\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$) и медно-марганцевые

катализаторы (предшественники – ацетаты Cu и Mn, содержание металлов 5 мас.%, $W=0{,}2\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}\cdot с$) менее активны в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH_4 по сравнению с простыми оксидами ($W(Cu_xO)=0{,}8\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$; $W(Mn_3O_4)=0{,}6\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$). В то же время, активность кобальт-медных катализаторов с соотношением Co:Cu=2:1 (предшественники – ацетаты Cu и Co, содержание металлов 5 мас.%, $W_{CH4}=8{,}2\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат}\cdot с$) *превосходит суммарную активность простых оксидов* кобальта и меди (Рис. 7).

Рис. 7. Активности катализаторов на основе оксидов Co и Cu на различных носителях в реакции глубокого окисления CH_4. Содержание оксидов 2 мас.%.

Неаддитивное увеличение каталитической активности на кобальт-медных оксидах, нанесенных на все используемые носители, наблюдалось как в реакции окисления CO, так и в реакции глубокого окисления CH_4. Установлено, что данный эффект обусловлен образованием в процессе ПСТ кобальт-медных катализаторов шпинели $CuCo_2O_{4+\delta}$ (Рис. 2), в структуре которой, благодаря изменению соотношения металл/кислород и электронному разупорядочению, возможно образование большого количества дефектов, являющихся активными центрами в окислительно-восстановительных процессах.

Катализаторы на основе индивидуальных и смешанных оксидов Co, Cu и Mn, нанесенных на гранулированный и блочный носитель из γ-Al_2O_3

Каталитические испытания оксидов Co, Cu и Mn, нанесенных на гранулированный и блочный носитель из γ-Al_2O_3, в реакциях окисления CO и CH_4 показали, что активность кобальтсодержащего катализатора на γ-Al_2O_3 (предшественник – ацетат кобальта, содержание Co 5 мас.%, $W_{CO}=55\cdot10^{-2}$

$см^3/г_{кат.}·с$; $W_{CH4}=2,0·10^{-2}$ $см^3/г_{кат}·с$) ниже активности медьсодержащего катализатора ($W_{CO}=70·10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}·с$; $W_{CH4}=2,3·10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}·с$). В данном случае в результате взаимодействия активного компонента и носителя происходит частичное образование в приповерхностном слое шпинели $CoAl_2O_4$, менее активной в реакциях окисления, чем Co_3O_4.

В то же время, на катализаторе $CuCo_2O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$, как и в случае кобальт-медных катализаторов на стеклотканном и металлических носителях, наблюдалось неаддитивное увеличение каталитической активности по сравнению с простыми оксидами (предшественники $Co(CH_3COO)_2/Cu(NO_3)_2$, содержание металлов 5 мас.%, $W_{CO}=4,17$ $см^3/г_{кат}·с$; $W_{CH4}=0,17$ $см^3/г_{кат}·с$).

Показано, что среди медьсодержащих катализаторов на $\gamma\text{-}Al_2O_3$, синтезированных методом ПСТ из различных предшественников: ацетата меди, смесей нитрата и ацетата меди в разных мольных соотношениях, смесей нитрата меди с добавками (карбамидом, лимонной кислотой и глицерином), наиболее высокую активность в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH_4 проявил катализатор, приготовленный из эквимолярной смеси нитрата и ацетата меди (таблица 1).

Таблица 1 - Влияние природы предшественников активных компонентов на удельную поверхность и активность катализаторов в реакциях окисления CO и CH_4. Содержание меди 5 мас.%.

Катализатор	Предшественник	$S_{уд}$, $м^2/г$	$W_{CH4}·10^2$, $см^3/г·с$	$W_{CO}·10^2$, $см^3/г·с$
$Cu_xO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$Cu(CH_3COO)_2$	219	2,3	70
	$Cu(CH_3COO)_2$:$Cu(NO_3)_2$=1:1	244	5,9	177
	$Cu(CH_3COO)_2$:$Cu(NO_3)_2$=2:1	239	3,1	92
	$Cu(NO_3)_2$:$C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$=1:1	228	2,8	86
	$Cu(NO_3)_2$:$C_3H_5(OH)_3$ =1:1	218	2,1	61
	$Cu(NO_3)_2$:$CO(NH_2)_2$ =1:1	220	2,4	72

В данном случае удельная поверхность катализатора составляет 244 $м^2/г$, а средний размер частиц активного компонента, по данным РФА, 6 нм. Дополнительное прокаливание катализатора при 600°C в течение 9 часов не приводило к существенному снижению его удельной поверхности и активности, что свидетельствует о его стабильности.

Сравнение активностей марганецсодержащих катализаторов, приготовленных различными методами, показало, что скорость реакции окисления метана $W_{CH4}=4,4\cdot10^{-2}$ $см^3/г_{кат.}\cdot с$ на катализаторе $10\%Mn_3O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$, синтезированном методом ПСТ из смеси нитрата и ацетата марганца, в 7 раз выше скорости данной реакции на промышленном катализаторе глубокого окисления ИК-12-40 состава $12\%Mn_3O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Таким образом, в реакциях окисления CO и глубокого окисления CH_4 наиболее активным катализатором среди простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn является смешанный оксид шпинельной структуры $CuCo_2O_4$, синтезированный на гранулированном $\gamma\text{-}Al_2O_3$ из смеси нитрата меди и ацетата кобальта.

Блочные катализаторы на основе оксидов кобальта и меди, допированные палладием

Известно, что допирование оксидов благородными металлами приводит к увеличению каталитической активности. Поэтому в состав блочных катализаторов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu и Mn был введен палладий с концентрацией 0,1 мас.%. Результаты испытаний полученных катализаторов в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Температуры 50%-й конверсии CO, CH_4, C_3H_8 и NO_x на оксидных катализаторах, допированных палладием, в реакциях окисления CO, глубокого окисления углеводородов и восстановления NO_x пропаном.

Катализатор	Предшественники	$T_{50\%}$, °C			
		CO	CH_4	C_3H_8	NO_x
$0,1\%Pd\text{-}2,9\%Co_3O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$Co(CH_3COO)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$	85	398	252	284
$0,1\%Pd\text{-}2,9\%CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$Cu(CH_3COO)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$	96	406	264	319
$0,1\%Pd\text{-}2,9\%CuCo_2O_4/\gamma\text{-}Al_2O_3$	$Co(CH_3COO)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$	61	371	225	246

Установлено, что на кобальт-медном катализаторе, синтезированном методом ПСТ и допированном палладием, в реакции окисления монооксида

углерода 50%-я конверсия CO достигается уже при температуре 61°C, что сравнимо с активностью известных катализаторов, содержащих 4-6 мас.% Pd. В процессе СКВ NO_x пропаном наиболее активным также является кобальт-медный катализатор, синтезированный из смеси ацетата кобальта и нитрата меди с последующим введением палладия.

Полное превращение монооксида углерода, легких углеводородов и оксидов азота на блочном катализаторе 0,1%Pd-2,9%$CuCo_2O_4$/γ-Al_2O_3 с удельной поверхностью 162 $м^2/г$ и средним размером частиц 7 нм достигалось при температурах: $T_{100\%}$ (CO)=102°C , $T_{100\%}$ (CH_4)=460°C, $T_{100\%}$ (C_3H_8)=345°C и $T_{100\%}$ (NO_x)=370°C соответственно.

Глава 6 посвящена исследованию физико-химических свойств и активности катализаторов на основе оксида церия, допированного палладием, в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов.

По данным РФА установлено, что средний размер частиц оксида церия, приготовленного методом ПСТ из $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ на поверхности стеклоткани (S_{BET}=1,2 $м^2/г$), составляет 5 нм, а образец, синтезированный на блочном носителе из γ-Al_2O_3 с исходной поверхностью S_{BET}=150 $м^2/г$ и содержанием церия 10 мас.%, является практически рентгеноаморфным. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что размер частиц оксида в данном случае составляет менее 5 нм. Для катализатора CeO_2/γ-Al_2O_3, приготовленного по стандартной методике (пропитка раствором нитрата церия и прокаливание при 500°C в течение 4-х часов) средний размер частиц CeO_2 составляет 20 нм. Удельная поверхность церийсодержащих катализаторов, приготовленных методом ПСТ, практически равна поверхности исходного блочного носителя сотовой структуры (S_{BET}=143 $м^2/г$) и на 35 $м^2/г$ выше, чем у образца синтезированного по стандартной методике (S_{BET}=108 $м^2/г$).

Для повышения активности оксида церия, обладающего способностью легко накапливать и отдавать кислород при колебаниях соотношения воздух/топливо, препятствовать спеканию γ-Al_2O_3 и улучшать дисперсность и термическую стабильность благородных металлов, CeO_2/γ-Al_2O_3 допировали палладием (C_{Pd}=1,0 мас.%). Результаты испытаний блочных катализаторов состава 1%Pd-10%CeO_2/γ-Al_2O_3, синтезированных: 1) методом ПСТ из церийаммонийнитрата с последующим введением палладия; 2) путем

совместного нанесения предшественников церия - $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ и палладия - $Pd(NO_3)_2$ с последующим проведением ПСТ; 3) стандартным методом, в реакциях очистки выхлопных газов от CO, CH_4, C_3H_8 и NO_x представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Температуры 50%-й конверсии CO, CH_4, C_3H_8 и NO_x на церийсодержащих катализаторах, допированных палладием, в реакциях окисления CO, глубокого окисления углеводородов и восстановления NO_x пропаном.

Катализатор	Метод приготовления	$T_{50\%}$, °C			
		CO	CH_4	C_3H_8	NO_x
1%Pd-10%CeO_2/Al_2O_3	1	58	354	208	273
	2	82	371	235	291
	3	86	390	246	305

Установлено, что наиболее активным в реакциях нейтрализации токсичных компонентов выхлопных газов является катализатор, приготовленный по методике 1. В данном случае образуется высокодисперсный оксид церия с удельной поверхностью (S_{BET}=143 $м^2/г$) выше, чем у катализатора, полученного стандартным методом. При последовательном нанесении церия и палладия доля доступных для реакционной смеси частиц палладия на поверхности CeO_2/γ-Al_2O_3 выше, чем при совместном синтезе активных компонентов, что приводит к увеличению активности катализатора. Полная конверсия монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота на этом катализаторе достигалась при температурах: $T_{100\%}$ (CO)=97°C, $T_{100\%}$ (CH_4)=440°C, $T_{100\%}$ (C_3H_8)=323°C и $T_{100\%}$ (NO_x)=412°C соответственно.

Таким образом, блочные катализаторы на основе оксидов Co, Cu и Ce, синтезированные методом ПСТ и допированные палладием, проявляют высокую активность в реакциях окисления монооксида углерода, углеводородов и СКВ NO_x пропаном и могут быть рекомендованы для использования в процессах очистки выхлопных газов химических и нефтехимических производств, теплоэлектростанций и автомобильного транспорта.

Выводы

1. Разработан новый способ получения оксидных катализаторов, заключающийся в проведении самораспространяющегося термосинтеза активных компонентов, нанесенных на носители различной природы и формы. Получены эффективные катализаторы нейтрализации выхлопных газов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu, Mn и Ce, нанесенных на блочный носитель сотовой структуры, гранулированный γ-Al_2O_3, стеклотканный и металлические носители.

2. Впервые методом рентгеновской дифрактометрии in situ с временным разрешением установлен механизм фазовых превращений в процессе приготовления нанесенных оксидов кобальта, меди и церия. Показано, что ПСТ кобальт и медьсодержащих катализаторов из ацетатов кобальта и меди проходит с образованием промежуточных продуктов – CoO и Cu соответственно. Добавление нитратов кобальта и меди к ацетатам соответствующих металлов приводит к увеличению скорости фазовых превращений в процессе ПСТ.

3. На основании сравнения процессов терморазложения различных предшественников кобальта, меди, марганца и церия показано, что лучшими предшественниками активных компонентов для синтеза катализаторов на основе оксидов кобальта, меди и марганца являются эквимолярные смеси ацетатов и нитратов соответствующих металлов, а для церийсодержащих катализаторов – церийаммонийнитрат.

4. Установлено, что неаддитивное увеличение каталитической активности на смешанном кобальт-медном катализаторе с соотношением Co:Cu=2:1, наблюдаемое в реакциях окисления CO, глубокого окисления CH_4, C_3H_8 и восстановления NO_x пропаном, связано с образованием в процессе синтеза шпинели $CuCo_2O_{4+\delta}$.

5. Показано, что скорость реакций окисления CO и CH_4 на нанесенных Co-, Cu- и Mn-содержащих катализаторах, приготовленных методом ПСТ, в 4-7 раз превышает скорость данных реакций на катализаторах, приготовленных стандартным методом, что связано с высокой дисперсностью образующихся частиц активных компонентов (S_{BET}=140-245 $м^2/г$, d_{OKP}=5-15 нм). Эти катализаторы, допированные 0,1 мас.% палладия, показали высокую активность

в реакциях окисления CO, глубокого окисления CH_4, C_3H_8 и СКВ NO_x пропаном.

6. Установлено, что наибольшей активностью среди церийсодержащих катализаторов, нанесенных на блочный носитель сотовой структуры, в реакциях обезвреживания токсичных компонентов газовых выбросов обладает образец, приготовленный методом ПСТ из церийаммонийнитрата с последующим введением палладия.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи:

1. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Цырульников П.Г. Окисление CO, глубокое окисление CH_4 и восстановление NO_x пропаном на катализаторах $CuCo_2O_4$ и $Pd\text{-}CeO_2$, нанесенных на ленточные носители. // Нефтехимия, 2005, том 45, № 4, с. 255-262.

2. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Рыжова Н.Д., Шмаков А.Н., Низовский А.И., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления CO и глубокого окисления углеводородов. // Кинетика и катализ, 2005, том 46, № 5, с. 752-760.

3. У.Ф. Завьялова, В.Ф.Третьяков, Бурдейная Т.Н., Цырульников П.Г. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения. // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, выпуск 13, № 6, с. 735-742.

Тезисы докладов:

1. Завьялова У.Ф., Цырульников П.Г., Третьяков В.Ф. Новые катализаторы глубокого окисления, полученные методом самораспространяющегося термосинтеза. // Научная конференция института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 12-14 февраля 2003, Москва, с. 122.

2. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Цырульников П.Г. Нетрадиционные методы приготовления катализаторов глубокого окисления. // IV Всероссийская конференция «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», 23-25 июня 2003, Саратов, с. 295.

3. Завьялова У.Ф., Слептерев А.А., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Третьяков В.Ф. Метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза для приготовления нанесенных оксидных катализаторов. // V конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», Омск, 6-9 сентября 2004, с 70.

4. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Барбашова П.С., Цырульников П.Г. Характеристика и активность в реакциях нейтрализации выхлопных газов катализаторов Pd-CeO_2 синтезированных методом горения. // II международная школа-конференция молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации», Новосибирск, 21-25 июля 2005. с 364.

5. Завьялова У.Ф., Цырульников П.Г., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, приготовленные методом ПСТ. // Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, Звенигород, сентябрь 2004, с 42.

6. Zavyalova U.F., Tretyakov V.F., Tsyrulnikov P.G., Lunin V.V. New preparation method of automotive exhaust catalysts using self-propagating combustion. // 4th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC-4), 5-8 June, 2005, Heidelberg (Germany), p 129.

7. Завьялова У.Ф., Рыжова Н.В., Третьяков В.Ф., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. Самораспространяющийся термосинтез блочных катализаторов для очистки автомобильных выхлопных газов. // I Всероссийская конференция «Химия для автомобильного транспорта», 27-30 октября 2004, Новосибирск, с.65.

8. Zavyalova U.F., Tretyakov V.F., Lunin V.V., Tsyrulnikov P.G. Combustion synthesis of oxide-supported catalysts for CO and hydrocarbons oxidation. // VII European congress on catalysis «Catalysis: a key to a richer and cleaner society» (EUROPACAT-VII), 28 august-1 september 2005, Sofia (Bulgaria), p. 26.

9. Nizovskii A.I., Shmakov A.N., Zavyalova U.F., Tretyakov V.F., Lunin V.V. In situ study of self-propagating surface thermal synthesis of oxide catalysts by time-resolved X-ray diffraction. // VII European congress on catalysis «Catalysis: a key to a richer and cleaner society» (EUROPACAT-VII), 28 august-1 september 2005, Sofia (Bulgaria), p.60.

10. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Рыжова Н.Д., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Шмаков А.Н., Низовский А.И. Разработка и исследование нанесенных $CuCo_2O_x$ катализаторов глубокого окисления углеводородов синтезированных методом горения. // Конференция памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» (Омск, 2005), 20-25 июня, 2005, Омск, с 115.

11. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. Новый метод синтеза горением катализаторов для очистки газовых выбросов. // Конференция РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий», 12-14 сентября 2005, Владимир, с. 45.

Автор выражает благодарность фирме Haldor Topsøe A/S за финансовую поддержку работы.

Автор от всего сердца благодарит д.х.н., заведующего лабораторией каталитических методов защиты атмосферы ИППУ СО РАН Цырульникова Павла Григорьевича за постоянное внимание и неоценимую помощь в подготовке настоящей диссертации.

Принято к исполнению 17/11/2005
Исполнено 18/11/2005

Заказ № 1310
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

№23781

РНБ Русский фонд

2006-4
26957