

УДК 544.473-039.63

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РУТЕНИЯ В СОСТАВЕ ТРЕХМАРШРУТНЫХ ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2023 г. Ю. В. Шубин^а, П. Е. Плюснин^а, Р. М. Кенжин^б, А. А. Ведягин^б. *^аФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия^бФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vedyagin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Исследована возможность использования рутения в составе палладий-родиевых катализаторов, применяемых для нейтрализации отходящих газов автомобилей с бензиновыми двигателями. Термолиз нанесенного предшественника в окислительной и восстановительной средах приводит к формированию образцов с различной начальной каталитической активностью. Стабильность триметаллических систем сопоставлена в условиях форсированного термического старения с образцами сравнения аналогичного химического состава, но приготовленных механическим смешением монометаллических катализаторов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сплавные наночастицы более стабильны, а термолиз предшественника в восстановительной среде способствует более высокой начальной активности катализатора в окислении СО. По данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокая термическая стабильность триметаллических катализаторов обусловлена неизменным соотношением металлов на поверхности носителя в ходе каталитической реакции.

Ключевые слова: благородные металлы, комплексные соединения, наносплавы, форсированное термическое старение, трехмаршрутные катализаторы, Al_2O_3

DOI: 10.31857/S0453881123060163, **EDN:** KXCXBE

ВВЕДЕНИЕ

В связи с наблюдаемым стремительным ростом количества автомобилей с двигателями внутреннего сгорания в мировом масштабе поиск эффективных решений, направленных на нейтрализацию отходящих газов и снижение экологической нагрузки на атмосферу, приобретает особую важность и актуальность. Практически все современные автомобили оборудованы каталитическим блоком, основная задача которого – нейтрализация СО, несгоревших углеводородов и оксидов азота. В случае автомобилей с бензиновыми двигателями применяют так называемые трехмаршрутные катализаторы [1]. В их состав, как правило, входят платина или палладий, проявляющие высокую активность в реакциях окисления СО и углеводородов, и родий, главной функцией которого

является восстановление оксидов азота [2]. Следует отметить, что родий и палладий, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, достаточно быстро теряют свою активность в жестких условиях эксплуатации [3]. Известно, что монометаллические наночастицы палладия, нанесенные на оксид алюминия, мигрируют по поверхности носителя при повышенных температурах и агрегируют в более крупные частицы, обладающие значительно более низкой активностью. Для монометаллических родиевых катализаторов существует проблема диффузии ионов родия в объем носителя. При температурах около 900°C происходит локальный фазовый переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вблизи локализации ионов Rh^{3+} , что приводит к необратимой инкапсуляции родия. Перспективное решение данной проблемы – использование полиметаллических сплавных Pd–Rh–M-наночастиц, характеризующихся повышенной термической стабильностью [4], для синтеза которых наиболее подходит метод термолиза комплексных солей [5]. Следует отметить, что катализ нано-

Сокращения и обозначения: ФТС – форсированное термическое старение; T_{50} – температура достижения 50% конверсии СО; ДКС – двойной комплексной соли; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; $E_{\text{св}}$ – энергия связи.

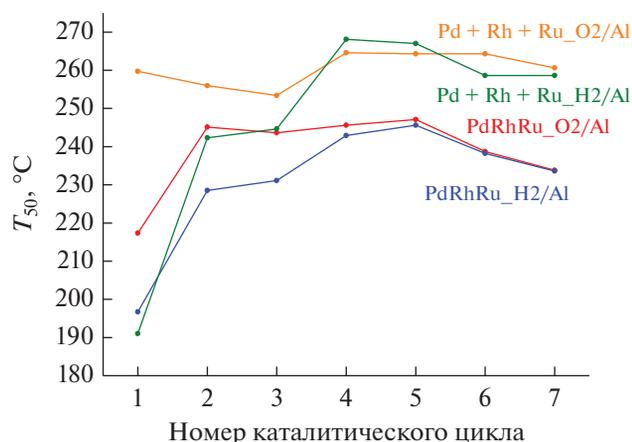


Рис. 1. Сопоставление значений T_{50} в каталитических циклах для исследуемых образцов.

частицами металлов является одним из наиболее активно развивающихся направлений [6].

С другой стороны, высокая стоимость родия постоянно мотивирует исследователей и производителей катализаторов на поиск путей снижения его содержания в составе каталитической композиции. В качестве альтернативного металла особое внимание привлекает рутений, цена на который в более чем 13 раз ниже, чем на родий. Однако эксплуатация рутенийсодержащих катализаторов при высоких температурах в окислительных условиях затруднена ввиду образования летучих оксидов RuO_x , что неминуемо приводит к уносу активного компонента реакционным потоком и потере каталитической активности [7]. Таким образом, целью настоящего исследования была оценка возможности стабилизации триметаллического Pd–Rh–Ru-катализатора за счет формирования сплавных наночастиц с заданным соотношением металлов (Pd : Rh : Ru = 2 : 1 : 1). Для этого применяли зарекомендовавший себя метод форсированного термического старения (ФТС) [4]. Для сопоставления сплавных катализаторов и образцов сравнения в качестве критерия активности использовали температуру достижения 50% конверсии CO (T_{50}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения твердого раствора двойной комплексной соли (ДКС) состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0.5}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_{0.5}[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ использовали водные растворы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. Методика синтеза подробно рассмотрена в работе [5]. Приготовление образцов катализаторов проводили по методике, описанной в [4]. Высушенные образ-

цы прокаливали в восстановительной атмосфере (5 об. % H_2 в He) в течение 1 ч при 400°C или на воздухе в течение 1 ч при 550°C . Суммарное содержание металлов (Pd, Rh, Ru) на носителе составляло 1.0 вес. %. Полученные образцы обозначены как PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al. В качестве образцов сравнения аналогичным образом готовили монометаллические Rh-, Ru- и Pd-образцы, которые затем механически смешивали. Суммарное содержание металлов также было 1.0 вес. %. Данные образцы обозначены как Pd + Rh + Ru_H2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al.

Каталитические испытания проводили на установке проточного типа в условиях форсированного термического старения. Каждый образец был испытан в семи каталитических циклах с повышением конечной температуры от цикла к циклу. Подробное описание методики каталитического эксперимента приведено в [4].

Образцы после четвертого (600°C) и шестого (800°C) циклов были исследованы методом рентгеновской электронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре РНОИБОС 150 (“SPECS”, Германия) с использованием излучения MgK_α двойного рентгеновского анода. Энергия пропускания спектрометра составляла 50 эВ. Концентрации элементов рассчитывали из интегральной площади пиков с учетом сечения фотоионизации и длины пробега электронов. Для учета подзарядки энергии связи отсчитывали относительно линии C1s с энергией связи $E_{\text{св}} = 284.6$ эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что для всех исследованных образцов наблюдается классическая S-образная форма кривых температурной зависимости конверсии CO в семи последовательных каталитических циклах. Значения T_{50} в этих циклах сопоставлены на рис. 1. Наибольшую начальную активность (цикл 1) демонстрируют образцы PdRhRu_H2/Al и Pd + Rh + Ru_H2/Al, полученные термолизом ДКС в восстановительной атмосфере. После первого и третьего циклов происходит ее снижение, а после пятого цикла она вновь повышается. Для образцов PdRhRu_O2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al характерно стабильное поведение, однако их активность ниже. Заметим, что в последних циклах этот показатель для сплавных катализаторов PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al становится практически одинаковым.

Для изучения поверхностного состава Pd–Rh–Ru-наночастиц в катализаторах использовали метод РФЭС. Наибольший интерес представляли образцы после пятого и седьмого циклов каталити-

Таблица 1. Положения энергий связи и атомная концентрация металлов по данным РФЭС

Образец	T, °C	Энергия связи, эВ			Концентрация, ат. %		
		Pd3d _{5/2}	Rh3d _{5/2}	Ru3p _{3/2}	Pd	Rh	Ru
PdRhRu_H2/Al	600	336.6	308.9 310.2	461.1	0.11	0.052	0.031
	800	336.7	309.8	461.4	0.11	0.050	0.042
PdRhRu_O2/Al	600	336.8	309.4	460.5	0.10	0.091	0.041
	800	336.7	309.8	461.0	0.10	0.039	0.052
Pd + Rh + Ru_H2/Al	600	337.1	308.9	461.2	0.06	0.012	0.057
	800	336.9	309.7	461.1	0.05	0.031	0.041
Pd + Rh + Ru_O2/Al	600	337.0	308.6 309.7	460.6	0.06	0.048	0.062
	800	337.4	309.5	461.2	0.06	0.041	0.050

ческих испытаний. Результаты, представленные в табл. 1, позволяют заключить, что в случае сплавных катализаторов соотношение металлов на поверхности носителя существенно не меняется. Повышение активности образцов PdRhRu_H2/Al и PdRhRu_O2/Al после старения при 800°C можно объяснить увеличением поверхностной концентрации рутения. Низкая активность катализаторов Pd + Rh + Ru_H2/Al и Pd + Rh + Ru_O2/Al, полученных механическим смешиванием монометаллических образцов, вероятнее всего, обусловлена меньшей поверхностной концентрацией палладия, что, в свою очередь, может быть связано с формированием агломерированных частиц. Также следует отметить снижение концентрации рутения в этих образцах после прогрева при 800°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что рутений может быть эффективно использован в составе трехмаршрутных катализаторов, в том числе в качестве частичной замены родия. Для приготовления сплавных Pd–Rh–Ru-катализаторов, обладающих повышенной термической стабильностью, термолиз соли-предшественника (ДКС) наиболее предпочтительно проводить в восстановительной атмосфере. В случае катализаторов, полученных термолизом ДКС в окислительной среде, для достижения сопоставимой активности необходимо провести их термическое старение при 800°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект № АААА-А21-121011390054-1, и Института неорганической химии СО РАН, проект № 121031700315-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kašpar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. 2003. V. 77. P. 419.
2. Shelef M., Graham G.W. // Catal. Rev. 2006. V. 36. P. 433.
3. Birgersson H., Boutonnet M., Jaras S., Eriksson L. // Top. Catal. 2004. V. 30. P. 433.
4. Vedyagin A.A., Shubin Y.V., Kenzhin R.M., Plyusnin P.E., Stoyanovskii V.O., Volodin A.M. // Top. Catal. 2018. V. 62. P. 305.
5. Kostin G.A., Plyusnin P.E., Filatov E.Y., Kuratieva N.V., Vedyagin A.A., Kal'nyi D.B. // Polyhedron. 2019. V. 159. P. 217.
6. Зибарева И.В., Ведягин А.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 1. С. 3. (Zibareva I.V., Vedyagin A.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2014. V. 55. № 1. P. 1.)
7. Samed A.J., Yamamoto Y., Hidaka M., Hinokuma S., Machida M. // Catal. Commun. 2017. V. 91. P. 6.

Prospects of Using Ruthenium within the Composition of Three-Way Palladium–Rhodium Catalysts

Y. V. Shubin¹, P. E. Plyusnin¹, R. M. Kenzhin², and A. A. Vedyagin², *

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, ave. Ac. Lavrentieva, 3, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Boreskov Institute of Catalysis, ave. Ac. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: vedyagin@catalysis.ru*

The possibility of using ruthenium within the composition of palladium-rhodium catalysts used to neutralize the exhaust gases of vehicles with gasoline engines was investigated. Thermolysis of the supported precursor in oxidizing and reducing media leads to the formation of samples with different initial catalytic activity. Stability of trimetallic systems is compared under conditions of prompt thermal aging with reference samples of similar chemical composition, but obtained by mechanical mixing of monometallic catalysts. The obtained results allow one to conclude that the alloy nanoparticles are more stable, and the thermolysis of the precursor in the reducing medium contributes to a higher initial activity of the catalyst in the oxidation of CO. According to the X-ray photoelectron spectroscopy method, the high thermal stability of trimetallic catalysts is due to the constant ratio of metals on the surface of the support during the catalytic reaction.

Keywords: precious metals, complex compounds, nanoalloys, prompt thermal aging, three-way catalysts, Al₂O₃