

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Темерева Виктора Леонидовича** «Серебро- и палладий-содержащие системы «адсорбент/катализатор» для решения проблемы холодного старта двигателей внутреннего сгорания», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

### **1. Актуальность темы диссертации**

Поддержание экологии на должном уровне требует жёсткого контроля над загрязняющими атмосферу факторами, в том числе, веществами, содержащимися в выхлопных газах автомобилей, поскольку выбросы таких веществ, как СО, оксидов азота и углеводородов (УВ) соизмеримы с выбросами промышленных предприятий. Разработанные к настоящему времени способы каталитической нейтрализации автомобильных выбросов достигли высокой эффективности для температур выше температуры зажигания трехмаршрутных катализаторов (ТМК). В результате, основные выбросы УВ в настоящее время приходятся на период «холодного старта» (запуск двигателя и прогрев ТМК до рабочего режима). Применение адсорбционных ловушек на основе немодифицированных цеолитов для предварительного улавливания и концентрирования УВ при прогреве ТМК до необходимой температуры, несмотря на перспективность подхода, оказалось малоэффективным. В связи с этим, диссертационная работа Темерева В. Л., посвященная изучению основных физико-химических факторов, определяющих характер протекания адсорбционно-десорбционных процессов на серебросодержащих цеолитных системах, и созданию эффективных материалов нейтрализации выхлопа бензинового двигателя в условиях холодного старта, несомненно, является актуальной и имеет важное практическое значение.

### **2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе**

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

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

Установлено влияние температуры и состава реакционной среды на состояние и свойства серебросодержащих адсорбционных центров цеолитов.

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

Продемонстрирована эффективность применения зонированной системы, состоящей из последовательно расположенных слоев 5 % Ag/ZSM-5 и 5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и обеспечивающей адсорбционное концентрирование углеводородов до температуры 200 °С и их последующее окисление при повышении температуры.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием комплекса современных высокочувствительных взаимодополняющих физико-химических методов анализа (атомно-эмиссионная спектрометрия, ЭПР, РФА, ПЭМ, ЭСДО, ДТА и ТГ, ТПД, низкотемпературная адсорбция азота, газовая хроматография, исследование адсорбционно-десорбционных и каталитических свойств, а также термической стабильности образцов проводили с использованием уникальных стендовых установок – АДУ-1 и ФТС). Все приведенные результаты хорошо воспроизводимы и согласуются с литературными данными.

Основные результаты исследований обсуждались на 6 конференциях различного уровня. Результаты были опубликованы в 5 статьях, из них 3 статьи – в рецензируемых журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, и 2 статьи – в периодических изданиях, индексируемых в базе данных Scopus.

### **3. Ценность диссертационной работы для науки и практики**

Научная ценность работы заключается в расширении научных представлений о влиянии пористой структуры и цеолитного модуля на адсорбционно-десорбционные свойства цеолитов, модифицированных серебром, 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.

Рассмотренные в работе такие важные аспекты, как конкурентная сорбция ненасыщенных УВ и паров воды, миграция серебра в ходе высокотемпературных воздействий, стабильность структуры цеолитов, несомненно, делает её актуальной с фундаментальной точки зрения.

Значимость результатов диссертации для практики заключается в создании эффективной двухкомпонентной адсорбционно-каталитической системы на основе Ag/ZSM-5 и Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для нейтрализации выхлопных газов автомобильных бензиновых двигателей в условиях холодного старта. Результа-

ты диссертационной работы могут быть использованы при разработке и внедрении двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор» для укомплектования автомобилей с бензиновыми двигателями.

При оценке уровня представленной диссертации следует отметить комплексный характер исследования – сочетание современных физико-химических методов изучения состава и состояния поверхности систем, полученных на основе различных типов цеолитов и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и применение всестороннего анализа их адсорбционно-каталитических свойств.

#### **4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и обозначений и списка использованной литературы, включающего 163 источника. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, включает 100 рисунков и 13 таблиц.

**Во введении** дано обоснование актуальности, новизны и практической значимости диссертационной работы, поставлена цель, сформулированы задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертации приведен литературный обзор, в котором рассматривается проблема нейтрализации выхлопных газов бензиновых двигателей в условиях «холодного старта», подходы к её решению, перспективность использования адсорбционных цеолитных материалов. Описаны физико-химические свойства модифицированных цеолитов, механизм взаимодействия ненасыщенных УВ с активными центрами за счёт образования прочно-связанных форм УВ, позволяющий достичь требуемых адсорбционно-десорбционных свойств. Обоснован выбор модифицированных серебром цеолитов. Описаны конкурентная адсорбция паров воды и УВ на серебросодержащих центрах цеолита, причины их дезактивации. Рассмотрены каталитические свойства Pd-содержащих систем в качестве ТМК и перспективы их использования в разрабатываемой системе. В заключении литературного обзора сформулированы требования, предъявляемые к адсорбционной и каталитической составляющим разрабатываемой двухкомпонентной системы.

**Во второй главе** представлена методическая часть работы, включающая методики приготовления катализаторов, описание физико-химических методов их исследования, в том числе исследования адсорбционно-каталитических свойств с применением оригинальных технологических стендов: АДУ-1 – для изучения адсорбционно/десорбционных свойств в условиях «холодного старта», и ФТС – установки форсированного термического старения для изучения каталитических свойств и термической стабильности образцов.

**В третьей главе** диссертации приведены результаты исследования влияния концентрации серебра на адсорбционно-десорбционные свойства цеолита ZSM-5, изучения конкурентной адсорбции прочносвязанного толуола (с температурой десорбции в диапазоне 200-400 °С) и паров воды на цеолите, а также показан и подтверждён данными физико-химических методов исследования перенос серебра с внешней поверхности цеолита на оксид алюминия и в обратном направлении. Полученные результаты свидетельствуют о росте количества прочносвязанной формы толуола с ростом содержания серебра в цеолите, при этом характер серебрясодержащих центров адсорбции меняется от ионного  $Ag^+$  и моноатомного  $Ag^0$  к кластерному  $Ag_n^{\delta+}$ , а при форсированном термостарении – к крупнодисперсному (до 15-20 нм) серебру. Показано, что преимущественная способность к адсорбции толуола, либо паров воды, чувствительна к состоянию активного центра, так на моноатомном серебре превалирует адсорбция молекул воды, в то время как с образованием кластерного серебра (показано на двухатомном кластере) энергия адсорбции воды резко снижается и становится ниже энергии адсорбции толуола, снижающейся незначительно. Раскрытие механизма данного адсорбционного процесса мотивирует к использованию серебрясодержащих цеолитов с высоким содержанием алюминия (низким силикатным модулем) в качестве адсорбционного блока концентрирования УВ в двухкомпонентной адсорбционно-каталитической системе нейтрализации выхлопа бензинового двигателя в условиях холодного старта, несмотря на гидрофильность данных цеолитов.

**В четвёртой главе** приведены результаты исследования адсорбционно-десорбционных свойств модифицированного серебром  $\beta$ -цеолита. Показано, что количество прочносвязанного толуола для данного цеолита довольно низкое и практически не зависит от содержания наносимого серебра. Установлено, что низкие адсорбционные свойства этих образцов связаны с особенностью методики их приготовления, включающей прокаливание при 600 °С, которое приводит к дегидроксилированию поверхности, что, в свою очередь, затрудняет ионный обмен при нанесении серебра и стабилизацию полученных кластеров. В результате слабого взаимодействия «металл-носитель» серебро подвергается агломерации и спеканию, что подтверждается методами ЭСДО и ПЭМ для образцов с высоким содержанием металла.

**В пятой и шестой главах** приведены результаты исследований адсорбционно-десорбционных свойств модифицированных серебром цеолитов ZSM-23 (с модулем 100) и Y (с модулем 6). Обнаружено, что модифицирование серебром цеолита ZSM-23 с высоким силикатным модулем и узкими одномерными каналами приводит к разрушению его структуры, существенному уменьшению поверхности, блокировке каналов, декорированию кластеров

серебра образующимся слоем  $\text{SiO}_2$ , и как следствие, приводит к низкому количеству толуола, сорбирующегося как в прочносвязанной, так и в слабосвязанной формах. Для образца с высоким содержанием алюминия (цеолит Y), напротив, характерно повышенное количество как слабосвязанного, так и прочносвязанного толуола, причём большая его часть десорбируется до температуры 200 °С. Добавленное к цеолиту серебро в значительной мере подвержено агломерации и сконцентрировано на внешней поверхности кристаллов цеолита. Показано, что часть толуола адсорбируется необратимо, образуя кокс, устойчивый к окислению кислородом до температуры 450 °С.

**В седьмой главе** приведены результаты исследований двухкомпонентных систем, а также систем с зонированным расположением адсорбционного и каталитического компонентов. В качестве наиболее перспективной была выбрана система на основе адсорбционного компонента, включающего в себя Ag/ZSM-5, и каталитического компонента на основе Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Проведены сравнительные испытания зонированных систем с различным расположением активных компонентов, в эквивалентных выбранной системе количествах. Показано, что смена порядка расположения адсорбционной и каталитической частей в зонированном варианте (размещение, по ходу движения потока УВ, сначала каталитического компонента, а затем адсорбционного компонента) приводит к появлению толуола в выходящей газовой смеси – система становится неэффективной. Для системы с последовательным расположением адсорбционного и каталитического компонентов, размещение в адсорбционном блоке цеолита в H-форме, а в каталитическом – системы на основе Ag и Pd на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (совместное нанесение), приводит к отсутствию проскока прочносвязанного толуола (так как на H-форме он не образуется), но наблюдается повышенный выход слабосвязанного толуола в период времени, необходимый для прогрева катализатора до температуры зажигания. Показано, что замена Ag/ZSM-5 на Ag/Y в адсорбционном блоке приводит к преимущественной десорбции толуола в слабосвязанной форме, десорбирующейся ниже температуры зажигания катализатора. Наилучшие свойства в ряду изученных материалов продемонстрированы системой с последовательным расположением адсорбционного (Ag/ZSM-5) и каталитического компонентов (Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование в области физической химии с перспективой практического использования её результатов. Автором детально изучено влияние концентрации серебра, а также типа цеолитного носителя и его силикатного модуля на физико-химические характеристики адсорбентов, конкурентную адсорбцию толуола и паров воды в зависимости от состояния активных цен-

тров. Исследовано состояние активных центров при повышенных температурах, изучены адсорбционно-каталитические свойства двухкомпонентных систем типа «адсорбент/катализатор».

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Автор в работе указывает, что при использовании цеолитов в H-форме не наблюдается образование прочносвязанных форм углеводородов, в результате их десорбция происходит при температурах ниже температуры зажигания трехмаршрутных катализаторов. Почему выбраны именно цеолиты, в том числе ZSM-5 в H-форме, а не другие формы пористых материалов с нанесенным серебром? Какие преимущества можно выделить для синтезированных цеолитов перед силикагелем или природным алюмосиликатом?

2. С чем связано увеличение количества прочносвязанного толуола с ростом модуля цеолита  $\beta$  в образцах Ag/ $\beta$ -цеолитах?

3. Известно, что под действием паров воды происходит постепенное деалюминирование высококремнеземного цеолита. Отмечался ли этот процесс при использовании системы Ag/ZSM-5, как это может отразиться на её адсорбционных свойствах?

4. Как можно объяснить, что для серебра наблюдается высокотемпературный перенос с оксида алюминия на чистый цеолит с локализацией в его каналах, а перенос палладия в аналогичных условиях не происходит?

5. Как влияет на активность катализаторов удельная поверхность цеолитов? Почему не рассматривался вопрос о влиянии размера гранул цеолитных носителей? Ведь известно, что сорбент-катализатор нагревается существенно быстрее за счет более высокой внешней удельной поверхности, например, его микроволокнистой формы, чем крупные гранулы?

6. Возможно ли восстановить первоначальные свойства адсорбционного и каталитического компонентов путем регенерации или потребуются их полная замена?

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование.

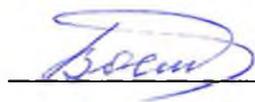
Представленный в диссертации материал изложен в ясной и доступной форме, хорошо структурирован. Исследование выполнено на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку в работе были использованы современные физико-химические методы анализа и оригинальные экспериментальные стенды, позволяющие изучать адсорбционные и каталитические свойства синтезированных образцов в условиях, максимально приближенных к условиям работы бензинового двигателя в режиме холодного старта.

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы и не вызывают сомнений. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Диссертационная работа Темерева Виктора Леонидовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой выявлены основные физико-химические факторы, обеспечивающие достижение адсорбционно/десорбционных свойств серебросодержащих цеолитных материалов, позволяющих их использовать в качестве адсорбционно-каталитической системы нейтрализации выхлопных газов бензинового двигателя в условиях холодного старта. По объему и качеству выполненных исследований, актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов представленная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 01 октября 2018 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаю, что Темерев Виктор Леонидович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН, доктор химических наук (02.00.13 – Нефтехимия), профессор



Восмери́ков Александр Владимирович

Почтовый адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4.

Тел.: (3822) 491-021; E-mail: pika@ipc.tsc.ru

03 декабря 2019 г.

Подпись А. В. Восмерикова заверяю

Ученый секретарь ИХН СО РАН

кандидат химических наук



Савинова Ида Александровна

