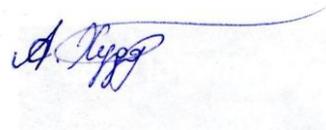


На правах рукописи



ХУДОРОЖКОВ Александр Константинович

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ И
СТАБИЛЬНОСТЬ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО
ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

02.00.15 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук.

Научный руководитель: *академик РАН, доктор химических наук,
профессор **Бухтияров Валерий Иванович***

Официальные оппоненты: ***Емельянов Вячеслав Алексеевич**
доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник,
ФГБУН «Институт неорганической химии
Сибирского отделения Российской академии
наук», г. Новосибирск*

***Бельская Ольга Борисовна**
кандидат химических наук, заведующая
лабораторией,
ФГБУН «Институт проблем переработки
углеводородов Сибирского отделения
Российской академии наук», г. Омск*

Ведущая организация: *ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ),
г. Москва*

Защита состоится 4 апреля 2018 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета
Д 003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

9 февраля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор РАН



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Автомобильные двигатели, работающие на природном газе, обладают рядом преимуществ, таких как большая энергоэффективность и меньшее содержание сажи и оксидов азота в выхлопе по сравнению с традиционными бензиновыми и дизельными двигателями. Одним из существенных недостатков газовых двигателей является наличие в выхлопе несгоревшего метана – одного из «парниковых газов» – что может приводить к усилению «парникового эффекта». Использование в качестве каталитических нейтрализаторов остаточного метана алюмопалладиевых систем вместо традиционных катализаторов на основе платины представляется весьма перспективным вследствие большей активности Pd в окислении CH_4 и меньшей стоимости палладия. Проблемой Pd/ γ - Al_2O_3 катализаторов является их низкая стабильность вследствие отравления нанесенного палладия водяным паром – продуктом реакции полного окисления и одним из основных компонентов выхлопных газов. Несмотря на большой объем представленного в мировой литературе экспериментального материала, посвященного изучению каталитических и физико-химических свойств палладиевых катализаторов в реакции окисления метана, до сих пор наблюдаются противоречия не только в определении причины дезактивации активного компонента, но и в выявлении зависимости активности от размера частиц палладия и способах стабилизации палладиевых частиц.

Детальное изучение влияния этих параметров на каталитические свойства алюмопалладиевых катализаторов позволило бы сделать обобщения как фундаментального, так и прикладного характера о возможности повышения эффективности работы нейтрализаторов выхлопа автомобильных двигателей, работающих на природном газе.

Анализ мировой научной литературы показывает, что одним из наиболее широко используемых способов повышения как стабильности, так и активности нанесенных палладиевых катализаторов в реакции полного

окисления метана является введение промотирующих добавок – оксидов d-элементов. Среди таких систем нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ частицы на основе PdO с добавками оксидов платины признаны одними из самых эффективных, так как наряду с высокой активностью они обладают также существенной устойчивостью к отравляющему действию водяного пара и спеканию в условиях реакции дожигания CH_4 . Однако сложность структуры активных центров таких катализаторов, а также сильная зависимость их активности от дисперсности частиц палладия требует более подробного и комплексного исследования.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между дисперсностью частиц, зарядовым состоянием и каталитическими свойствами палладия, а также выявление модифицирующего влияния платины на активность и стабильность палладийсодержащих катализаторов полного окисления метана.

Научная новизна. В процессе выполнения работы достигнуты следующие оригинальные результаты:

1. Методом in-situ РФЭС показано, что ключевым фактором, влияющим на каталитические свойства палладия в реакции полного окисления метана, является соотношение $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ на поверхности образца;
2. Определены оптимальная дисперсность и фазовый состав бинарных частиц Pd-Pt, обеспечивающие максимальную активность и стабильность биметаллических катализаторов в реакции полного окисления метана.

Практическая значимость. Представленная работа является частью исследования, направленного на создание высокоэффективных каталитических нейтрализаторов остаточного метана в выхлопе двигателей, работающих на природном газе.

Разработанный в ходе исследования бинарный Pd-Pt/ Al_2O_3 катализатор с оптимизированными дисперсностью частиц палладия и соотношением Pd:Pt проявил максимально высокую среди всех изученных в данной работе

образцов активность и стабильность в условиях низкотемпературного (380-450 °С) окисления метана в избытке кислорода ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:5$) в лабораторных условиях. Методы и подходы по оптимизации дисперсности частиц палладия и состава бинарных катализаторов, предложенные в настоящей работе, могут быть применены в промышленности с целью приготовления высокоактивных и стабильных нейтрализаторов метана в выхлопе газовых двигателей, обеспечивающих соответствие остаточных концентраций углеводородов требованиям современных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния используемого в приготовлении катализаторов предшественника палладия (азотнокислый или уксуснокислый палладий (II)) на активность и стабильность 1% Pd/ γ -Al₂O₃ в реакции полного окисления метана при различных температурах;

2. Определение зависимости активности палладиевых катализаторов в целевой реакции от размера частиц активного компонента и поверхностного соотношения Pd²⁺/Pd⁰ при различных температурах;

3. Выявление влияния объёмного и поверхностного соотношения Pd:Pt в бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах на их активность и стабильность в реакции дожигания CH₄.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке целей и задач работы, синтезировал катализаторы и проводил каталитические эксперименты в реакциях окисления метана. Осуществлял обработку и обсуждение данных физико-химических методов исследования. Занимался сбором и анализом литературных данных, принимал участие в написании научных статей по теме работы, а также докладывал результаты на конференциях и симпозиумах.

Апробация результатов исследования. Результаты работы доложены на 9 российских и зарубежных научных конференциях, по данным диссертации опубликовано 4 статьи и 9 тезисов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 121 странице, содержит 15 таблиц, 40 рисунков и список литературы из 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована цель исследования.

В первой главе (литературный обзор) представлены существующие на данный момент исследования проблем повышения устойчивости и активности алюмопалладиевых катализаторов полного окисления метана, а также рассмотрено влияние размерных и синергических эффектов. Кратко изложены данные мировой литературы о существующих концепциях механизмов протекания реакции окисления CH_4 на поверхности Pd/Al₂O₃ катализаторов, приведены некоторые выводы о влиянии природы используемых при приготовлении предшественников на каталитические свойства образцов.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведено описание способов приготовления монометаллических и бинарных нанесенных катализаторов, представлена методика проведения каталитических экспериментов и кратко изложены основные физико-химические методы анализа, использованные для определения характеристик свежих и состаренных образцов.

В последующих главах последовательно рассматривается влияние природы предшественника, дисперсности частиц палладия и соотношения Pd:Pt в объеме и на поверхности образца на каталитические свойства в реакции полного окисления метана при различных температурах и концентрациях водяного пара в исходной газовой смеси. Определены оптимальные размеры частиц палладия и состав бинарных катализаторов, обеспечивающие максимальную активность и стабильность в целевой

реакции. Сделано заключение, что основным фактором, определяющим как скорость окисления метана, так и устойчивость катализатора к спеканию и воздействию реакционной среды, в том числе, водяного пара, является соотношение металлической и оксидной фаз Pd и/или Pt на поверхности образца.

Третья глава посвящена изучению влияния природы используемого при приготовлении катализаторов предшественника палладия на каталитические свойства в реакции полного окисления метана. Выбор типа предшественника основывался на многочисленных литературных данных, демонстрирующих, что использование хлоридных предшественников палладия вызывает снижение активности образцов за счет блокировки активных центров хлором. Поэтому в данной работе в качестве пропиточных растворов для приготовления нанесенных катализаторов использовались бесхлоридные предшественники – уксуснокислый палладий (II) и азотнокислый палладий (II), с помощью которых были приготовлены два катализатора 1% Pd/Al₂O₃ – образец PdAc и образец PdN, соответственно.

Было показано, что, несмотря на более высокую начальную активность, катализатор PdAc быстро дезактивируется с течением времени в условиях реакции, тогда как исходно менее активный образец PdN относительно стабилен (рис. 1).

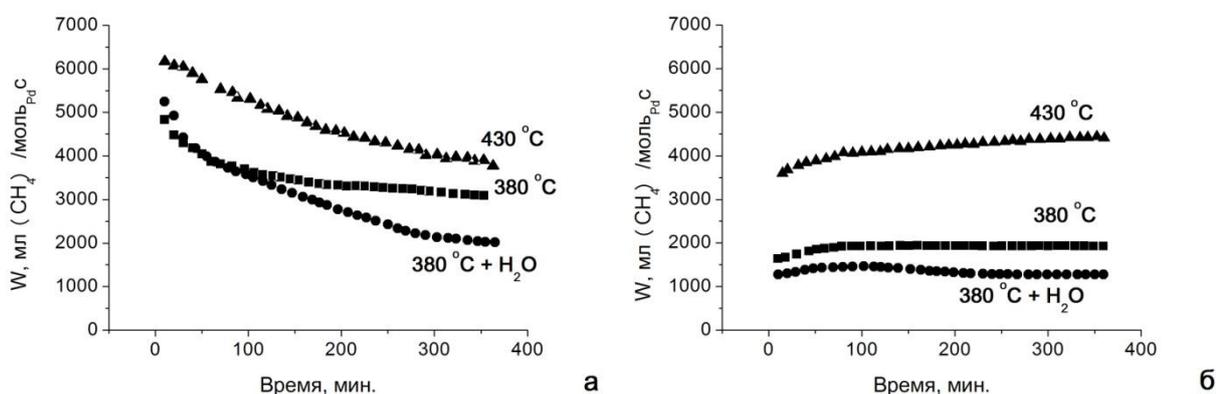


Рис. 1. Зависимости скорости реакции полного окисления метана на катализаторах Pd/Al₂O₃ от времени. а) образец PdAc; б) образец PdN. Условия: CH₄ – 1%, O₂ – 5%, H₂O – 0-5%, баланс – He, скорость потока – 20 л/ч, t=4 ч.

Согласно данным РФЭС-исследования приготовленных катализаторов, образец, полученный из ацетата палладия (II), обладает высокой окислительно-восстановительной лабильностью, что, вероятно, приводит к более быстрому, чем для образца PdN, формированию в условиях реакции активного смешанного металл-оксидного состояния Pd⁰-PdO, в результате чего образец PdAc проявляет высокую начальную активность. Активный компонент в катализаторе PdN, очевидно, существенно более устойчив в реакционных условиях, а незначительные изменения в активности в ходе проведения кинетических экспериментов могут быть связаны со спеканием частиц PdO и реструктуризацией поверхности под действием реакционной среды. Исследования катализаторов методом ПЭМ показали, что при одинаковых условиях приготовления в образце PdN достигается достаточно узкое распределение частиц по размерам (2.2 ± 0.4 нм), в отличие от бимодального распределения для образца PdAc (рис. 2). Таким образом, обнаруженные свойства синтезированных катализаторов – более высокая устойчивость активного компонента в реакционных условиях и узкое распределение наночастиц PdO_x по размерам – являются однозначными аргументами в пользу выбора раствора нитрата палладия (II) в качестве предшественника при дальнейшем приготовлении алюмопалладиевых катализаторов.

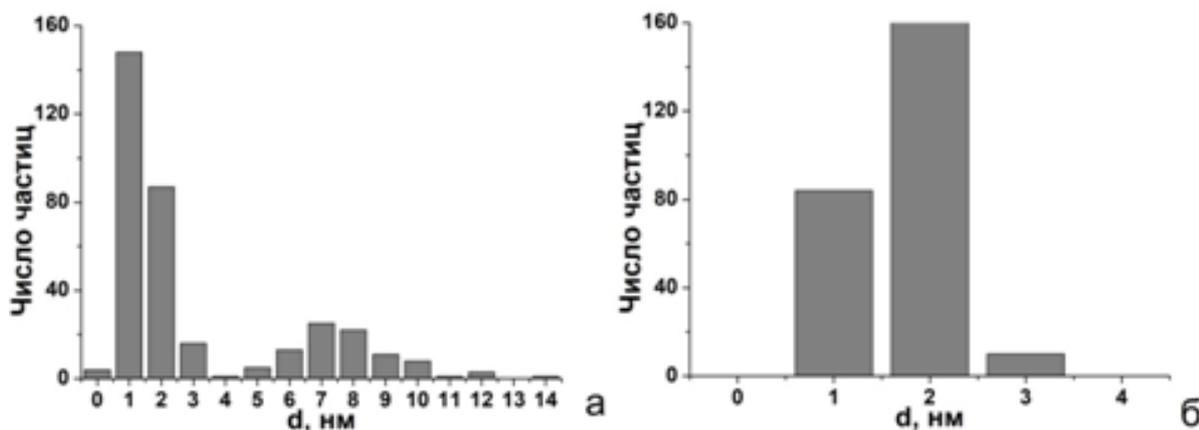


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц PdO_x по размерам по данным ПЭМ: а) для образца PdAc; б) для образца PdN.

В четвертой главе изучаются размерные эффекты на катализаторах Pd/Al₂O₃ в реакции дожигания CH₄. С целью определения влияния размера наночастиц палладия на его активность в реакции полного окисления метана были приготовлены катализаторы 1% Pd/Al₂O₃ с различным размером частиц PdO_x. Результаты испытаний приведены в таблице 1. Образцы обозначены как Pd_x, где x – средний размер частиц палладия согласно данным ПЭМ.

Таблица 1. Результаты испытаний Pd/Al₂O₃ катализаторов в изотермическом режиме при 430 °С в течение 240 мин. Состав исходной реакционной смеси (ИРС): CH₄ – 1%, O₂ – 5%, баланс - He. В ряде экспериментов в ИРС были добавлены пары воды.

Шифр	Размер частиц PdO _x , нм (ПЭМ)	W ₂₄₀ , мл _{CH₄} /моль _{Pd} × с		ТОF, с ⁻¹	
		ИРС	ИРС+5% H ₂ O	ИРС	ИРС+5% H ₂ O
Pd1	~ 1.5	4010	3521	0.240	0.211
Pd2	2.1±0.6	4918	4166	0.412	0.349
Pd3	~ 2.5	4109	3709	0.409	0.370
Pd7	7.5	2630	1772	0.786	0.529

Согласно полученным результатам, для реакции характерно увеличение значений ТОF (turnover frequency или частота оборотов реакции, которая выражается в количестве молекул метана, превращенных за 1 сек на одном поверхностном атоме Pd) с ростом размера частиц, что может быть обусловлено рядом причин. Например, предполагается, что активность частиц PdO_x зависит от количества и стабильности кислородных вакансий на окисленной поверхности палладия, которые, в свою очередь, зависят от прочности связей Pd–O, возрастающей с уменьшением размера частиц PdO_x.

По результатам РФЭС-исследований, выявленная структурная чувствительность реакции полного окисления метана на алюмопалладиевых катализаторах коррелирует с образованием смешанного состояния Pd²⁺/Pd⁰ в роли активного компонента. В свою очередь, отношение Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности является функцией не только размера частиц палладия, но и реакционных условий: как соотношения C_xH_y:O₂:H₂O, так и температуры

образца. Это утверждение основывается на данных метода *in-situ* РФЭС по изучению реакции окисления пропана с использованием образцов 1% Pd/Al₂O₃ с различными размерами частиц палладия (Pd1, Pd2, Pd3, Pd7). Было показано, что вне зависимости от температуры реакции (350-450 °С) и состава ИРС (C₃H₈:O₂ 1:1, 1:5, 1:15) значения TOF в реакции окисления пропана практически линейно зависят от соотношения Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности образца (рис. 3). Соответственно, можно считать, что именно соотношение Pd²⁺/Pd⁰ на поверхности образца является ключевым параметром, определяющим активность палладия в окислении алканов. Присутствие одновременно PdO и Pd⁰ в составе активного компонента необходимо в рамках концепции протекания реакций полного окисления углеводородов по окислительно-восстановительному механизму Марса-ван Кревелена.

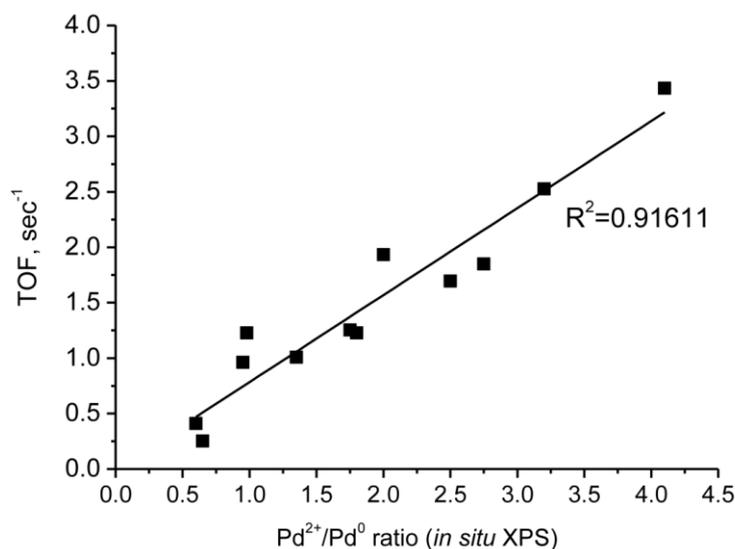


Рис. 3. Зависимость значений TOF (рассчитанных из кинетических данных) от соотношения Pd²⁺/Pd⁰ (рассчитанного по данным РФЭС) в реакции окисления пропана при различных температурах реакции и составе ИРС.

Зависимость TOF в реакции окисления метана от размера частиц меняется при введении водяного пара в исходную газовую смесь (рис. 4). Если для исходной метан-кислородной смеси наблюдается монотонный рост значений TOF с размером частиц, то добавление 5 об.% H₂O приводит к выходу активности на плато в районе 6-7 нм. С учётом хорошо известного

факта о незначительном влиянии H_2O на активность металлической фазы палладия и весьма существенной дезактивации PdO водой, наблюдаемая зависимость может быть обусловлена одновременным действием двух факторов: ростом соотношения $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ в активном компоненте с размером частиц при одновременном увеличении степени отравления образующегося оксида палладия водяным паром.

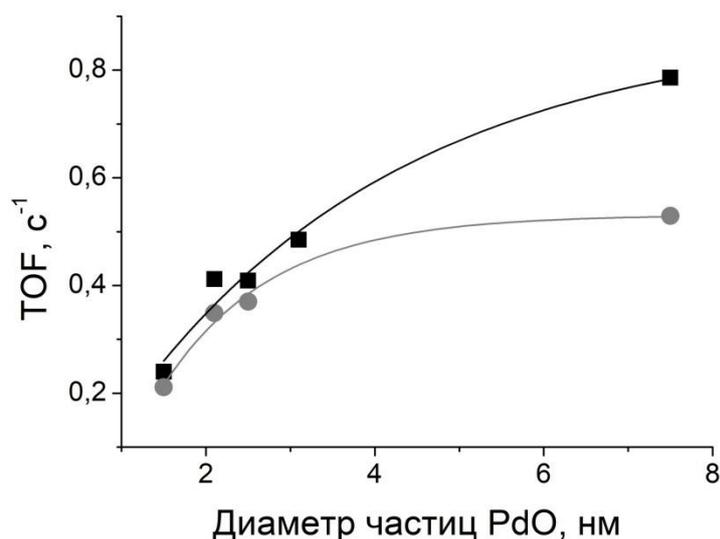


Рис. 4. Зависимость значений TOF от размера частиц Pd в реакции полного окисления метана на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах при $430\text{ }^\circ\text{C}$ в отсутствии (■) и в присутствии 5% об. водяного пара (●) в исходной смеси.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния соотношения Pd:Pt в бинарных образцах на их активность и стабильность в реакции полного окисления метана. Были приготовлены, охарактеризованы и исследованы в целевой реакции $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с различным мольным соотношением палладия и платины, а также монометаллические образцы сравнения $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (таблица 2). Приготовленные бинарные образцы обозначены как PdPt_n , где n—содержание платины, выраженное в сотых долях массовых процентов. Из приведенных данных видно, что бинарные $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с небольшим содержанием платины (PdPt_3 и PdPt_{18}) проявляют более высокую каталитическую активность в полном окислении метана в сравнении с монометаллическими

образцами Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ – следовательно, наблюдается синергический эффект. Дальнейшее увеличение концентрации платины вызывает существенное снижение активности образцов.

Таблица 2. Объемный и поверхностный элементный состав и каталитическая активность (измеренная через 30 (t₃₀) и 240 (t₂₄₀) минут после начала реакции) моно- и биметаллических образцов в реакции окисления метана при T=430 °С.

Шифр	Состав, масс. %; (АЭС)	Доля Pt в объёме, ат. % (АЭС)	Доля платины на поверхности, ат.% (РФЭС)		ТОF ₄₃₀ , с ⁻¹	
			до реакции	после реакции	t ₃₀	t ₂₄₀
Pd	1.18% Pd	0	0	0	0.37	0.41
Pt	3.96% Pt	100	100	100	0.14	0.12
PdPt ₃	0.92% Pd – 0.03% Pt	1.9	33.0	39.6	0.51	0.57
PdPt ₁₈	0.65% Pd – 0.18% Pt	13.1	50.3	41.5	0.66	0.68
PdPt ₁₂₀	0.50% Pd – 1.20% Pt	56.7	67.4	63.2	0.33	0.28
PdPt ₁₆₉	0.41% Pd – 1.69% Pt	69.2	69.6	67.5	0.24	0.19

Данные, представленные в таблице 2, демонстрируют также, что при небольших концентрациях Pt в бинарных катализаторах поверхностная концентрация платины (РФЭС) существенно превышает ее объемное содержание (элементный анализ), причем это несоответствие практически исчезает при увеличении концентрации добавленной Pt.

Зависимость каталитической активности (ТОF) от поверхностной концентрации Pt, определённой методом РФЭС, представлена на рис. 5. Из приведенных данных видно, что максимальная активность наблюдается при некотором оптимальном содержании Pt. Как следствие, можно утверждать, что определяющим фактором, влияющим на активность бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов, является соотношение Pd:Pt на поверхности образца. При оптимальной поверхностной концентрации платины (ок. 40% ат.) наблюдается максимальная активность в реакции полного окисления метана, тогда как изменение поверхностного соотношения в сторону больших или меньших значений приводит к заметному падению активности.

Кроме того, методом РФЭС было выявлено перераспределение платины на поверхности образца в ходе реакции, что позволяет сделать вывод о формировании активного состояния под воздействием реакционной среды.

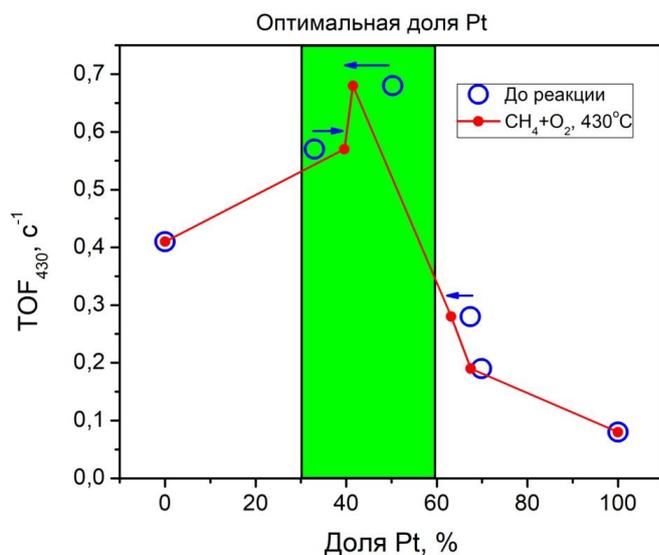


Рис. 5. Зависимость значений TOF от содержания Pt на поверхности катализаторов, рассчитанного из данных РФЭС: для свежих (○) и состаренных образцов (●).

С целью исследования изменений соотношения металлической и оксидных фаз Pd и Pt на поверхности катализаторов в реакционных условиях были проведены *in situ* РФЭС эксперименты. Определено, что в ходе реакции соотношения Pd^{2+}/Pd^0 и Pt^{2+}/Pt^0 в образцах стремятся к оптимальному значению. Как показано на рис. 6, в катализаторе с исходным присутствием металлической компоненты Pd и Pt в ходе реакции доля металлической фазы снижается с одновременным увеличением вклада оксидных состояний ($PdPt_{18}$), тогда как в образце с исходно более окисленными состояниями палладия и платины в реакционной среде уже при комнатной температуре формируется металлическая фаза ($PdPt_{120}$). Последующее увеличение температуры не приводит к существенным изменениям соотношения металлических и оксидных состояний палладия и платины.

Таким образом, повышению активности и стабильности Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов полного окисления метана способствуют: определенное

мольное соотношение Pd:Pt в объеме образца (10:1), заданные в процессе приготовления размеры частиц Pd (6-8 нм) и использование в качестве предшественника раствора азотнокислого палладия (II).

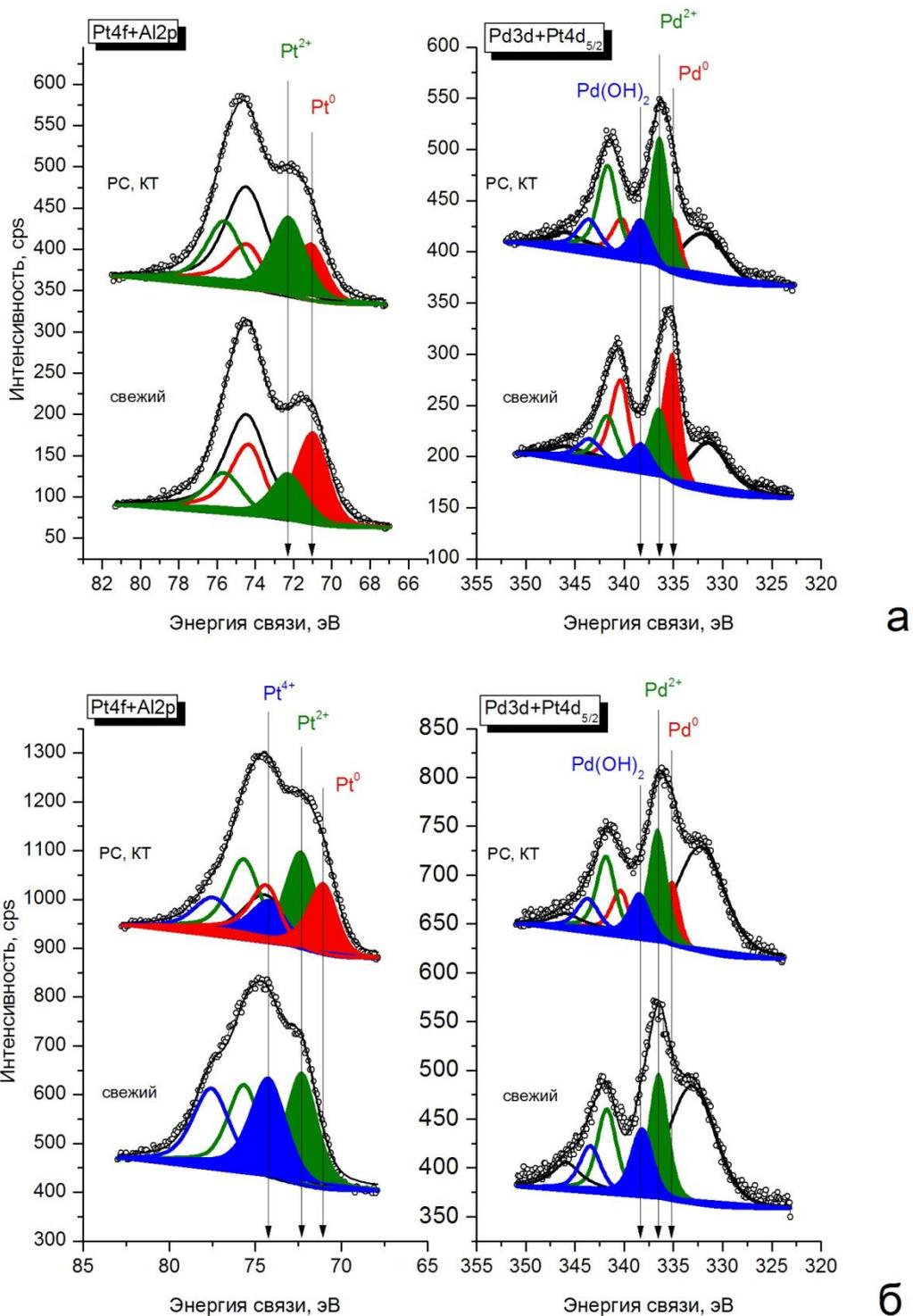


Рис. 6. Спектры in situ РФЭС для образцов PdPt₁₈ (а) и PdPt₁₂₀ (б) в зависимости от условий проведения экспериментов (РС – добавление реакционной смеси, КТ – комнатная температура 25 °С).

В шестой главе описываются результаты исследования кинетических и физико-химических характеристик оптимизированного образца Pd:Pt/Al₂O₃ (PdPt*). Согласно вышеприведённым результатам, данный образец, приготовленный с использованием в качестве предшественника раствора азотнокислого палладия (II), обладает всеми необходимыми параметрами, обеспечивающими максимальную эффективность катализатора в целевой реакции (0.65% Pd– 0.12% Pt/Al₂O₃, d_{Pd}=6.5±0.5 нм.). По результатам каталитических испытаний, вне зависимости от температуры реакции и концентрации водяного пара в смеси, активность PdPt* значительно превосходит значения TOF для всех остальных образцов, исследованных в данной работе (таблица 3). Оптимальный состав активных центров и высокая стабильность в ходе реакции обеспечивается определённым мольным соотношением Pd:Pt в объёме и на поверхности образца. Высокие значения TOF в отсутствие водяного пара в ИРС и значительная активность при добавлении 5% H₂O обусловлены оптимальной дисперсностью кристаллитов PdO.

Таблица 3. Результаты испытаний бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов и монометаллических образцов сравнения

Шифр	Состав, масс. % (АЭС)	TOF _T , с ⁻¹			
		ИРС		ИРС + 5% H ₂ O	
		430 °C	380 °C	430 °C	380 °C
Pd2	1.18% Pd	0.41	0.26	0.35	0.17
Pt	3.96% Pt	0.14	0.08	0.07	0.06
PdPt3	0.92% Pd – 0.05% Pt	0.57	0.29	0.42	0.08
PdPt18	0.65% Pd – 0.18% Pt	0.68	0.40	0.57	0.27
PdPt*	0.65% Pd – 0.12% Pt	2.35	1.03	1.60	0.46

Таким образом, совокупность всех вышеуказанных характеристик в одном образце позволяет добиться максимальных значений активности и стабильности Pd-Pt/Al₂O₃ катализатора в реакции полного окисления метана.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование нитрата палладия (II) в качестве предшественника приводит к формированию частиц PdO с равномерным и узким распределением частиц по размеру, что является оптимальным с точки зрения активности и стабильности палладийсодержащих катализаторов в реакции полного окисления метана;

2. Обнаружен обратный размерный эффект в реакции полного окисления метана: значения частоты оборотов реакции (TOF) увеличиваются с ростом размеров частиц палладия. Определено, что катализаторы с размером частиц PdO 7-8 нм обладают приемлемыми уровнями активности и стабильности даже в присутствии водяного пара в исходной реакционной смеси;

3. Показано, что ключевым фактором, определяющим активность и стабильность палладия в реакции полного окисления метана, является соотношение Pd^{2+}/Pd^0 на поверхности катализатора, которое, в свою очередь, может зависеть от состава и температуры реакционной смеси, а также дисперсности частиц активного компонента;

4. Выявлен синергический эффект платины и определено оптимальное поверхностное и объёмное соотношение Pd:Pt в бинарных Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах, обеспечивающее максимальную активность и стабильность в реакции полного окисления метана;

5. Приготовлен, охарактеризован и испытан в реакции полного окисления метана оптимизированный по объёмному составу и размеру частиц палладия бинарный Pd-Pt/Al₂O₃ катализатор, который проявляет максимальную активность и стабильность в целевой реакции по сравнению со всеми образцами, исследованными в данной работе.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Машковцев, М.А., Худорожков, А.К., Бекк, И.Э., Порсин, А.В., Просвирин, И.П., Рычков, В.А., Бухтияров, В.И. Подбор модифицирующих добавок для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожигания метана к водяным парам // Катализ в промышленности. – 2011. – Т. 2. – № 4. – С. 63-71
2. Stakheev, A.Yu., Batkin, A.M., Telegina, N.S., Bragina, G.O., Zaikovsky, V.I., Prosvirin, I.P., Khudorozhkov, A.K., Bukhtiyarov, V.I. Particle Size Effect on CH₄ Oxidation Over Noble Metals: Comparison of Pt and Pd Catalysts // Topics in Catalysis. – 2013. – V. 56. – P.306-310
3. Худорожков, А.К., Бухтияров, А.В., Просвирин, И.П., Герасимов, Е.Ю., Бухтияров, В.И. Биметаллические Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ катализаторы полного окисления метана: влияние соотношения Pt:Pd // Известия академии наук. Серия химическая. – 2015 – Т. 12. – С. 2802 – 2805
4. Khudorozhkov, A.K., Chetyrin, I.A., Bukhtiyarov, A.V., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, V.I. Propane oxidation over Pd/Al₂O₃: kinetic and in situ XPS study // Topics in Catalysis. – 2017. – V. 60. – P. 190-197

Тезисы конференций

1. Худорожков, А.К., Бекк, И.Э., Машковцев, М.А., Просвирин, И.П., Бухтияров, В.И. Биметаллические палладиевые катализаторы полного окисления метана: приготовление и свойства. // Тез. докл. Всероссийской научной молодежной школы-конференции "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 16-24 мая 2010 г. - Омск, 2010 - С. 171
2. Худорожков, А.К., Бекк, И.Э., Коцаренко, Н.С., Бухтияров, В.И. Изучение влияния природы промотора на поведение палладиевых катализаторов полного окисления метана. // Тез. докл. XLIX международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс", 16-20 апреля 2011 г. – Новосибирск, 2011- С. 33
3. Худорожков, А.К., Бекк, И.Э., Коцаренко, Н.С., Бухтияров, В.И. Разработка палладиевых катализаторов полного окисления метана, устойчивых к действию водяных паров. // Тез. докл. IV Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "Россия молодая: передовые технологии – в промышленность!", 15-17 ноября 2011 г. – Омск, 2011 - С. 425
4. Худорожков, А.К., Просвирин, И.П., Бухтияров, В.И. Изучение влияния природы предшественника и модифицирующих добавок на активность и стабильность палладиевых катализаторов полного окисления метана. // Тез. докл. Всероссийской научной молодежной школы-конференции "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 14-22 мая 2012 г. - Омск, 2012 - С. 230

5. Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, V.I. Studying the Influence of Precursor and Promoter on the Activity and Stability of Methane Combustion Catalysis // Abstr. of IX International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions » 22-25 October 2012 – St. Petersburg, Russia, 2012 – P. 101
6. Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Zaykovskiy, V.I., Bukhtiyarov, V.I. Catalytic oxidation of methane traces in NGVs engines exhaust: problems and perspectives // Abstr. of III Russian-German Seminar on Catalysis «Bridging the Gap between Model and Real Catalysis» 24-28 June 2013 – Burduguz village, Lake Baikal, Russia, 2013 – P. 77
7. Худорожков, А.К., Просвирин, И.П., Четырин, И.А., Бухтияров, В.И. Каталитические свойства нанесенного палладия в реакции полного окисления пропана // Тез. докл. II Всероссийского конгресса «Роскатализ», 2 – 5 октября 2014 г. – Самара, Россия, 2014 – Том I, С. 93
8. Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Chetyrin, I.A., Bukhtiyarov, V.I. Propane Oxidation over Pd/Al₂O₃: Selectivity, Activity and Size Effect // Abstr. of XII International Congress EuropaCAT “Catalysis: Balancing the Use of Fossil and Renewable Resources”, 31 August – 4 September 2015 – Kazan, Russia, 2015 – P. 1681
9. Khudorozhkov, A.K., Prosvirin, I.P., Bukhtiyarov, A.V., Chetyrin, I.A., Bukhtiyarov V.I. Propane Oxidation over Pd/Al₂O₃ Catalysts – The Effect of Palladium Dispersion and C₃H₈:O₂ Ratio on Catalytic Activity // Abstr. of IV Scientific Conference Boreskov Readings, 19 - 21 Apr 2017, Novosibirsk, Russia, 2017 - P. 38

ХУДОРОЖКОВ Александр Константинович

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ
И СТАБИЛЬНОСТЬ В РЕАКЦИИ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 31.01.2018. Заказ № 5. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>