

УДК 544.478, 549.67

## Адсорбционно-каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных двигателей

И. В. МИШАКОВ, А. А. ВЕДЯГИН, А. М. ВОЛОДИН, М. С. МЯКИШЕВА

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: mishakov@catalysis.ru*

### Аннотация

Рассмотрены основные аспекты защиты окружающей среды от вредных газообразных примесей, содержащихся в выхлопных газах дизельных двигателей. Показаны подходы, используемые при разработке и фундаментальном исследовании адсорбентов и катализаторов дожигания СО и углеводородов. Представлены результаты исследования адсорбционной способности цеолитов ВЕА- и Y-типов по отношению к тяжелым углеводородам (декану и толуолу), полученные с использованием гравиметрического микроанализатора ТЕОМ. Показано, что оба цеолита обладают сопоставимой емкостью по толуолу, в то время как наличие мезопор в ВЕА-цеолите определяет его существенно большую адсорбционную способность по отношению к декану. На примере Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов изучено влияние природы предшественника активного компонента и условий обработки на их активность в реакции окисления СО. Показано, что при массовой доле нанесенных хлоридных комплексов до 0.25–0.5 % формируются атомарно-диспергированные формы палладия, отвечающие за высокую активность палладиевых катализаторов.

**Ключевые слова:** дизельные двигатели, нейтрализаторы, выхлопные газы, катализаторы дожигания, адсорбенты, цеолиты, ТЕОМ

### ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития автомобильного транспорта грозит превратиться из достижения прогресса в экологическое бедствие для жителей мегаполисов. Десятки миллионов личных автомашин заполнили улицы городов и автострады; то и дело возникают многокилометровые “пробки”; нерационально сжигается огромное количество горючего; воздух отравляется выхлопными газами, причем во многих городах они превышают суммарные выбросы в атмосферу промышленных предприятий. В отличие от зарубежных стран, рост российского автомобильного парка происходит в условиях существенного отставания экологических показателей отечественных и подержанных зарубежных автомобилей, а также используемых моторных топлив от мирового уровня [1].

Каждый автомобиль выбрасывает в атмосферу с отработавшими газами около 200 различных компонентов. Выхлопные газы содержат монооксид углерода СО, углеводороды

C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, оксиды азота NO<sub>x</sub>, бенз(а)пирен, альдегиды. Из-за неполного сгорания топлива в двигателе автомашины часть углеводородов превращается в сажу, содержащую смолистые вещества. Особенно много сажи и смол образуется в моменты, когда водитель, форсируя работу двигателя, уменьшает соотношение воздуха и горючего с целью получить так называемую богатую смесь [2].

В дизельных двигателях углеводороды C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> частично остаются в камере сгорания по причине гетерогенности смеси, т. е. пламя гаснет в очень богатой смеси, где не хватает воздуха за счет неправильной турбулентности, низкой температуры или плохого распыления. Углеводороды, окисляясь в воздухе и взаимодействуя с оксидами азота, могут образовывать токсичные вещества. Некоторые из них являются канцерогенами и при длительном воздействии на организм человека вызывают раковые заболевания [3].

За долгое время существования проблемы загрязнения атмосферного воздуха автомобильными выбросами было разработано мно-

жество способов, позволяющих уменьшить количество выхлопа или снизить его токсичность. Широкое распространение получил метод нейтрализации отработавших газов в системе выпуска. В этом случае токсичные пары, вышедшие из цилиндров двигателя, обезвреживаются до момента их поступления в атмосферу. Обезвреживание выхлопных газов с помощью катализаторов осуществляется в устройствах, получивших название “каталитические нейтрализаторы” [4]. Нейтрализаторы устанавливаются в выхлопную систему двигателя без каких-либо изменений и обеспечивают эффективную очистку основных токсичных компонентов в широком диапазоне температур отработавших газов (150–900 °С).

Основной элемент автомобильного конвертора (нейтрализатора) – каталитический реактор, обычно представленный в виде монолита блочно-сотовой структуры, которая обеспечивает оптимальные гидродинамические условия течения газового потока и высокую эффективность взаимодействия примесей с катализатором. Первый образец каталитического блочно-сотового конвертора был разработан в США еще в середине 60-х годов прошлого века, а уже в 1970-х годах подобные нейтрализаторы стали широко использоваться в мировой практике автомобилестроения [5].

Используемые в различных конструкциях нейтрализаторов экраны, компенсаторы и другие элементы обычно выполняют вспомогательные функции и служат для решения частных задач.

Современный нейтрализатор, как правило, представляет собой керамический или металлический блок сотовой структуры, на внутреннюю поверхность каналов которого наносят каталитически активный слой [6]. Это позволяет увеличить поверхность катализатора, уменьшить расход дорогостоящих металлов (Pt, Pd, Rh), а также предотвратить рекристаллизацию и спекание активного компонента при высоких температурах. Дисперсность металлических нанесенных катализаторов в значительной мере зависит от вида применяемого носителя. В качестве носителей используют синтетические (активные угли, силикагель,  $Al_2O_3$ , алюмосиликат, MgO,  $ZrO_2$ ) и реже естественные (природные глины, пемза, диатомит, асбест) твердые тела с высокоразвитой удельной поверхностью и пористостью [7].

Проблема дезактивации катализатора имеет большое значение в автомобильном катализе, где каталитические материалы подвергаются высоким температурам при изменяющихся условиях. Действие высоких температур способствует уменьшению поверхности носителя и спеканию драгоценных металлов, что, в свою очередь, приводит к потере каталитической активности. Катализаторы могут также отравляться в присутствии некоторых загрязнителей, яркими примерами которых служат сера и фосфор [8, 9]. Сера исходно содержится в топливе в виде меркаптанов и тиофенов, превращаясь в  $SO_2$  и  $SO_3$ , которые представляют собой сильный каталитический яд для большинства оксидов. В связи с этим полный отказ от использования в составе каталитических композиций драгоценных металлов, устойчивых к воздействию оксидов серы, пока не представляется возможным.

Таким образом, основное внимание в данной статье уделено разработке адсорбентов и каталитических систем на основе палладия для подавления газовых выбросов дизельных двигателей (CO, углеводороды).

#### **ПРОБЛЕМА ХОЛОДНОГО СТАРТА: АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ**

Как уже упоминалось, проблема нейтрализации выхлопных газов в целом сводится к удалению из их состава CO, углеводородов и оксидов азота. В то время как в превращении  $NO_x$  и CO катализаторы активны в широком диапазоне температур, процесс окисления углеводородов начинается с температуры выше 120–150 °С. По этой причине возникает так называемая проблема холодного старта. Для ее решения в мировой практике используются цеолиты, содержание которых в составе катализаторов дожигания может достигать 40 мас. % [10].

В первые несколько минут работы двигателя происходит улавливание недогоревших углеводородов в пористой матрице цеолита. При дальнейшем разогреве каталитического конвертора цеолиты высвобождают адсорбированные углеводороды, которые затем окисляются на катализаторе. В связи с этим перед разработчиками нейтрализаторов сто-

ит проблема подбора цеолита, который бы удовлетворял целому ряду требований, предъявляемых спецификой работы катализаторов дожигания выхлопных газов.

Для исследования адсорбционных свойств цеолитов на практике используют различное гравиметрическое оборудование. Один из наиболее подходящих для этих целей приборов – импульсный гравиметрический микроанализатор ТЕОМ-1500 РМА (Rupprecht&Patashnik, США). В основу работы ТЕОМ (Tapered Element Oscillating Microbalance) положен принцип маятника, в виде которого выполнен конусообразный реактор с испытуемым образцом на конце. Изменение массы маятника (образца) приводит к квадратичному изменению частоты осцилляции, что регистрируется при помощи оптики в режиме реального времени (рис. 1). Использование методики ТЕОМ, в отличие от других методов гравиметрии, позволяет добиться 100 % контакта реакционного потока с навеской образца. Кроме того, данный метод обеспечивает хорошую чувствительность по массе ( $5 \cdot 10^{-6}$  г) и высокую частоту съёмки в автоматическом режиме (до 10 измерений в секунду).

Изначально разработанный для измерения концентрации твердых частиц в воздухе [11], гравиметрический микроанализатор ТЕОМ уже более десяти лет с успехом применяется для исследования процессов адсорбции,

диффузии, а также дезактивации и регенерации катализаторов [12–14].

Помимо этого микроанализатор ТЕОМ занял важное место в мониторинге твердых частиц автомобильных выхлопов наряду с исследованием и разработкой новых адсорбентов и материалов для автомобильных нейтрализаторов [15]. Данный прибор входит в состав аналитического оборудования, используемого при стендовых испытаниях опытных образцов дожигателей на реальных автомобилях. Кроме того, ТЕОМ нашел активное применение в лабораторных испытаниях на стадии подбора адсорбентов и исследования их характеристик. Для этих целей могут быть использованы как модельные смеси, имитирующие реальные автомобильные выхлопы, так и индивидуальные компоненты, представляющие наибольший интерес для исследования (см. рис. 1).

В работе представлены результаты исследования образцов цеолитов структурных типов ВЕА и Y, текстурные характеристики которых приведены в табл. 1. Все образцы цеолитов проходили предварительную прокалку при  $600^\circ\text{C}$  непосредственно перед началом опыта.

В качестве модельных углеводородов, которые обычно содержатся в выхлопах дизельных автомобилей, использованы неразветвленный декан и толуол. Содержание паров декана в потоке газа-носителя (воздуха) составляло 1200 м. д., а толуола – 500 м. д. Адсорбцию

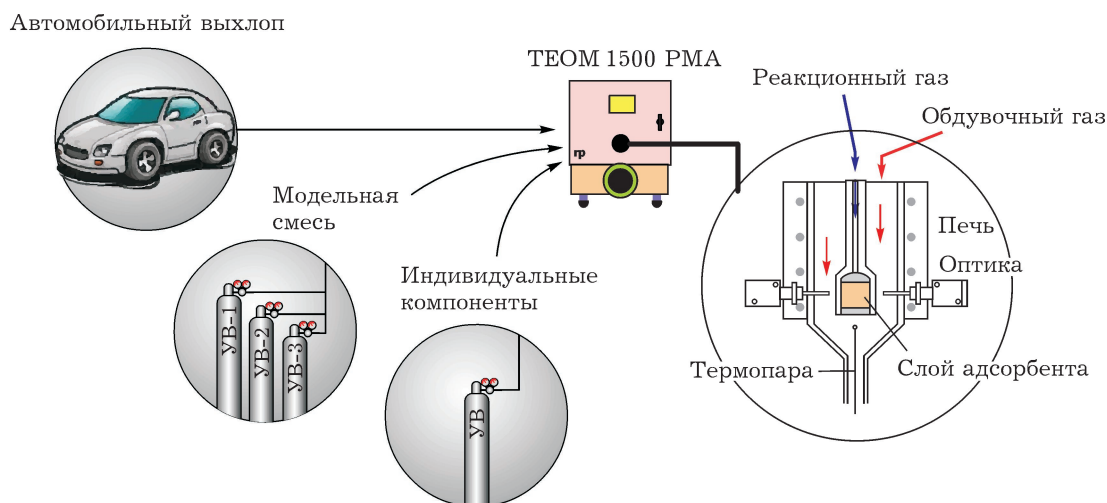


Рис. 1. Гравиметрический микроанализатор ТЕОМ и области его применения в разработке и исследовании каталитических конверторов выхлопных газов.

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики исходных образцов цеолитов ВЕА- и Y-типа

Показатели	ВЕА	Y
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	585	790
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.31	1.40
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.24	0.21
Содержание микропор, %	78	15

паров углеводородов проводили при температуре 30 °С. Десорбцию осуществляли двумя способами – при 30 °С и путем быстрого нагрева образца до 250 °С в потоке воздуха.

На рис. 2 сопоставлены экспериментальные кривые по адсорбции декана (при 30 °С) и десорбции (при 250 °С) в потоке воздуха на прокаленных цеолитах ВЕА и Y. Видно, что адсорбционная емкость цеолита Y-типа составляет 36.1 мас. %, а для ВЕА – 13.1 мас. %. Полное насыщение цеолита Y-типа парами декана происходит за 3.5 ч, остаток после десорбции при 250 °С составляет 2.7 мас. %.

На рис. 3 изображены три последовательных цикла адсорбции/десорбции декана на цеолите Y-типа. Величина адсорбции в первом цикле составила 33.6 мас. % и далее постепенно снижалась (30.1 и 29.2 мас. % во втором и в третьем циклах соответственно). Общий остаток на образце после трех циклов адсорбции/десорбции составил 6.6 мас. %.

Наличие остатка после десорбции объясняется частичным коксованием декана на кислотных центрах цеолита. Молекулы декана в

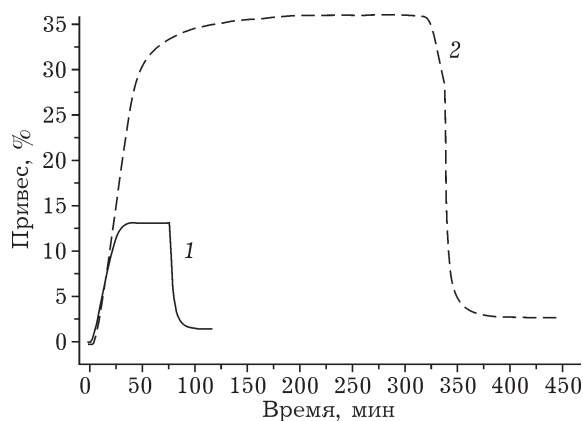


Рис. 2. Адсорбция (30 °С) и десорбция (250 °С) декана на цеолитах типа ВЕА (1) и Y (2).

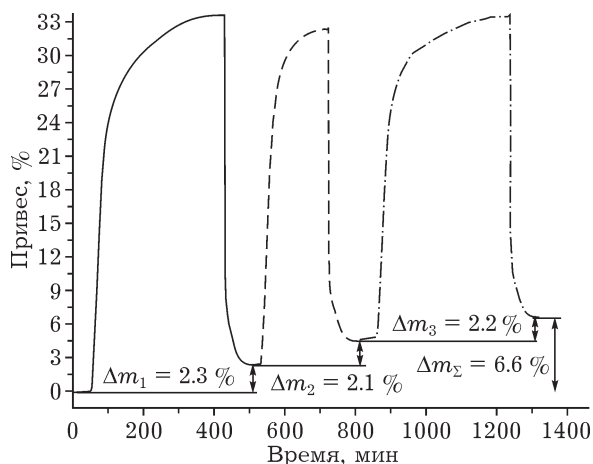


Рис. 3. Три цикла адсорбции/десорбции декана на цеолите Y-типа (фракция 0.5–1 мм). Температура адсорбции 30 °С, температура десорбции 250 °С.

порах цеолита взаимодействуют с кислородом воздуха, что приводит к частичному разрушению углеродного скелета и образованию коксовых отложений. Таким образом, для более эффективного удаления углеводородов и регенерации пористой системы цеолита требуется введение каталитически активного компонента. На практике в качестве активатора окисления чаще всего используют незначительное количество платины или палладия [16].

В табл. 2 приведены данные по адсорбционным характеристикам цеолитов в отношении декана и толуола. Видно, что цеолит типа ВЕА практически в равных количествах улавливает как декан (13.1 мас. %), так и толуол (15.0 мас. %). В то же время для цеолита Y-типа переход с декана на толуол приводит к снижению адсорбционной емкости по углеводороду почти в три раза. Таким образом, можно заключить, что около 2/3 пор, “открытых” для декана в цеолите Y-типа, недоступны для адсорбции молекул толуола. Величина адсорбции по отношению к толуолу для обоих цеолитов сопоставима (см. табл. 2).

Анализируя данные табл. 1 и 2, можно сделать вывод о том, что в адсорбции принимают участие как микро-, так и мезопоры цеолитов. Для обоих цеолитов величина остатка декана и толуола после десорбции при 30 °С сопоставима и находится на уровне 10–11 мас. %. Полученный результат коррелирует с приблизительно одинаковым количеством микропор в цеолитах типов ВЕА и Y. Допол-

ТАБЛИЦА 2

Обобщение полученных результатов по адсорбции/десорбции декана и толуола на цеолитах ВЕА- и Y-типа

Показатели	ВЕА		Y	
	Декан	Толуол	Декан	Толуол
Адсорбционная емкость при 30 °С, мас. %	13.1	15.0	36.1	13.0
Остаток десорбции при 30 °С, мас. %	10.0	9.8	11.3	10.2
Остаток десорбции при 250 °С, мас. %	1.5	2.3	2.7	0.8
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г, после десорбции	350	535	615	734
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г, после десорбции	0.21	0.30	1.10	1.39

нительная емкость цеолита Y-типа по декану обеспечивается за счет большого содержания мезопор в материале (78 %). Важно отметить, что морфология пор данного цеолита, эффективно удерживающих неразветвленный декан, не сказывается на адсорбционной емкости по толуолу.

Как следует из данных табл. 1, для цеолита ВЕА-типа общий объем пор составляет 0.31 см<sup>3</sup>/г, причем большая часть (0.24 см<sup>3</sup>/г) приходится на микропоры. Если предположить, что декан не адсорбируется в микропорах, то для цеолита Y-типа только 15 % микропор (0.21 из 1.40 см<sup>3</sup>/г) не участвуют в процессе адсорбции, тогда как для цеолита ВЕА-типа эта величина составляет 78 % (см. табл. 1). Данный факт объясняет существенное различие в адсорбционной емкости этих двух цеолитов по отношению к декану.

#### ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛЕНИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

При исследовании каталитических свойств дожигателей наибольший интерес представляет их активность в окислении наиболее токсичного компонента выхлопов – монооксида углерода. В наших исследованиях для приготовления катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовался носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Condea, S<sub>БЭТ</sub> = 200 м<sup>2</sup>/г, размер гранул 0.25–0.5 мм), прокаленный на воздухе при 700 °С. Палладий наносился в количестве 0.03–1 мас. % методом пропитки по влагоемкости из водных растворов H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (далее обозначен как Pd(Cl)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитрата палладия (Pd(NO<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Полученные образцы сначала высушивались

при комнатной температуре, затем в муфеле при 100 °С в течение 12 ч и далее прокаливались на воздухе при температуре 600 °С в течение 10 ч.

Определение активности образцов катализаторов проводили на установке проточного типа. Образец катализатора в количестве 300 мг (фракция 0.25–0.5 мм) помещали в кварцевый U-образный реактор. Температуру в реакторе поднимали от 60 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин. Скорость реакционного потока составляла 300 мл/мин. Каждый катализатор подвергался трем циклам нагрева–охлаждения, что позволяло оценить стабильность его работы. Критерием для сопоставления активности служил параметр T(50) – температура 50 % превращения СО.

В качестве реакционного потока использовали модельную смесь следующего состава, об. %: H<sub>2</sub>O 5, СО 0.15, O<sub>2</sub> 14, NO 0.01, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (смесь углеводородов) 0.0081; N<sub>2</sub> – баланс. Устойчивость катализаторов к воздействию высокой температуры испытывали путем гидротермальной обработки образца при 800 °С во влажном воздухе (объемная доля H<sub>2</sub>O 10 %) в течение 14 ч.

Важной особенностью палладиевых катализаторов является проявление активности в реакции окисления СО, начиная с очень низких концентраций нанесенного металла. Примечательно, что рост окислительной активности резко прекращается при достижении концентрации палладия 0.25 мас. % (рис. 4).

С учетом величины S<sub>уд</sub> используемого оксида алюминия (200 м<sup>2</sup>/г) концентрация 0.25 мас. % соответствует заполнению поверхности носителя ионами палладия не более 0.5 % монослоя. Это позволяет сделать вывод



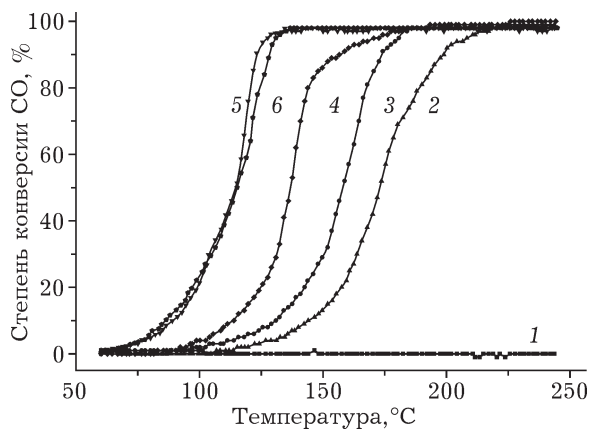


Рис. 4. Зависимость активности катализатора в окислении СО от концентрации нанесенного палладия ( $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), 0,03 (2), 0,06 (3), 0,125 (4), 0,25 (5), 1 (6). Образцы катализаторов испытаны после гидротермальной обработки.

о том, что стабилизация активных форм Pd обусловлена наличием на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  особых центров, концентрация которых незначительна.

Нами исследовано влияние методики нанесения палладия и природы предшественника (нитратные и хлоридные комплексы) на активность катализаторов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакции окисления СО. В табл. 3 приведены значения параметра  $T(50)$  для таких катализаторов, содержащих 0,25 мас. % Pd. Обращает на себя внимание значительно более высокая активность катализатора, полученного из нитрата палладия, по сравнению с образцом, приготовленным из хлоридного предшественника после прокаливания на воздухе при  $600^\circ\text{C}$ . Видно, что гидротермальная обработка последнего позволяет значительно улучшить активность.

Активность палладиевых катализаторов с низким содержанием платины также сопо-

ставлена с образцом сравнения, содержащим 2 % платины (см. табл. 3). Видно, что образец с температурой обработки  $800^\circ\text{C}$  ( $0,25\% \text{Pd}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}800$ ) проявляет в первых циклах более высокую активность по сравнению со стандартным образцом, несмотря на значительно меньшую концентрацию активного металла. Тем не менее платиновый катализатор демонстрирует хорошую стабильность от цикла к циклу, в то время как для всех палладиевых образцов параметр  $T(50)$  монотонно возрастает. По мнению ряда исследователей, это связано с окислением Pd в  $\text{PdO}$  [17]. Как следствие, чисто палладиевые катализаторы до сих пор не нашли коммерческого применения для дожигания выхлопов дизельных двигателей.

Следует отметить, что метод ТПВ в водороде позволяет надежно детектировать наличие фазы PdO в окисленных образцах Pd-катализаторов по характерному пику поглощения водорода в области  $10\text{--}20^\circ\text{C}$  [18–20]. Данные ТПВ (рис. 5) указывают на то, что PdO практически отсутствует в образцах, полученных из хлорида палладия, однако эта фаза обнаружена в образцах, полученных из нитрата палладия.

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой дисперсности нанесенного палладия в образцах, приготовленных из хлоридного предшественника. Прокалка этих образцов на воздухе при  $800^\circ\text{C}$  приводит к спеканию активного компонента и появлению фазы PdO (см. рис. 5, образец  $T_{\text{act}} = 800^\circ\text{C}$  (Cl)). Результаты ТПВ хорошо согласуются с данными EXAFS [21] и спиновых зондов [22] для катализаторов состава  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , подтверждающими наличие атомарно диспергирован-

ТАБЛИЦА 3

Влияние предшественника и условий обработки на активность катализаторов

Катализаторы	Предшественник палладия	Условия обработки	$T(50)$		
			Цикл 1	Цикл 2	Цикл 3
0,25 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$	Нитрат	10 ч, $600^\circ\text{C}$	129	153	159
0,25 % $\text{Pd}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$	Хлорид	10 ч, $600^\circ\text{C}$	235	250	242
0,25 % $\text{Pd}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}800$	Хлорид	14 ч, $800^\circ\text{C}$ , 10 % $\text{H}_2\text{O}$	115	140	145
2 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (образец сравнения)	–	14 ч, $800^\circ\text{C}$ , 10 % $\text{H}_2\text{O}$	165	166	165

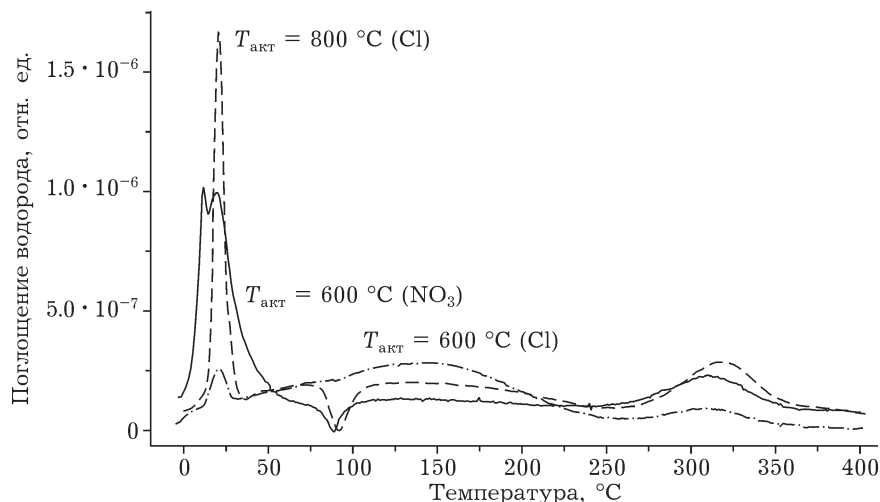


Рис. 5. ТПВ-спектры катализаторов 0.5 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных из хлоридных и нитратных предшественников, после прокалки на воздухе при различных температурах.

ных ионных кластеров Pd<sup>2+</sup> в хлоридных образцах при концентрациях нанесенного металла до 0.5 мас. %.

Несмотря на высокую дисперсность палладия в “хлоридных” катализаторах, активность его в окислении СО оказалась низкой по сравнению с “нитратными” образцами. Это обусловлено наличием в этих образцах остаточных ионов хлора. Эксперименты показали, что его удаление возможно после гидротермальной обработки катализаторов при 500–550 °С. Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что хлоридные образцы, подвергнутые стандартной процедуре гидротермальной обработки, дают рекордную активность, превышающую показатель  $T(50)$  для нитратных образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время комплексное решение экологической проблемы загрязнения воздуха выхлопными газами невозможно без применения адсорбционно-каталитических подходов. Использование адсорбентов обусловлено необходимостью улавливания углеводородов в холодном цикле работы двигателя, в то время как катализаторы обеспечивают полную нейтрализацию вредных примесей при повышенных температурах.

Наиболее очевидным кандидатом на роль адсорбционной ловушки выступают цеолит-

ные материалы, однако не все они удовлетворяют требованиям, диктуемым жесткими условиями работы нейтрализаторов. К таким критериям следует отнести, в первую очередь, адсорбционную способность по отношению к широкому кругу углеводородов, а также способность к регенерации пор и высокую термостабильность. Так, нами было показано, что при сопоставимой улавливающей способности по толуолу цеолиты типов ВЕА и Y значительно отличаются в адсорбционной емкости по отношению к неразветвленному декану. Определяющим фактором в данном случае является пористая структура цеолита. Более высокая адсорбционная способность цеолита ВЕА-типа по отношению к декану обусловлена наличием значительного объема мезопор, которые практически отсутствуют в Y-цеолите.

Исследование палладиевых катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что именно атомарно диспергированные ионные формы палладия, стабилизированные на специфических центрах носителя, отвечают за высокую активность образцов в реакции окисления СО. Использование хлоридного предшественника в сочетании с последующей гидротермальной обработкой катализатора позволяет сохранить высокую дисперсность нанесенного палладия, обеспечивая тем самым высокую каталитическую активность.

К сожалению, следует констатировать, что, несмотря на рекордно высокую актив-

ность в первых циклах испытания, палладиевые катализаторы не проявляют стабильности, присущей платиновым катализаторам. Постепенный переход активных форм палладия в PdO ведет к постоянному ухудшению активности от цикла к циклу в ресурсных испытаниях. По этой причине усилия многих исследователей сейчас направлены на создание сплавных катализаторов, сочетающих высокую активность с приемлемой стабильностью. Замена даже небольшого количества платины на палладий позволит заметно уменьшить общую стоимость конвертора ввиду более чем трехкратной разницы в цене на эти металлы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мартынов А. С. Экологические проблемы российского бизнеса. [электронный ресурс] // электронный журнал "Природа России". URL: <http://www.biodat.ru/db/mop/nav/part024.htm> (дата обращения: 20.05.2008).
- 2 Якубовский Ю. Автомобильный транспорт и защита окружающей среды. М.: Транспорт, 1979. 198 с.
- 3 Мелик-Ахназаров Т. Х., Залюбовская Т. П., Алиев Р. Р., Спивак З. И. Катализаторы окисления оксида углерода и их применение на установках каталитического крекинга. Обзорная информация. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. № 1. С. 1–80.
- 4 Аксенов И. Я., Аксенов В. И. Транспорт и охрана окружающей среды. М.: Транспорт, 1986. 176 с.
- 5 Heck R. M., Farrauto R. J. Catalytic air pollution control: commercial technology. 2nd ed. NY.: John Wiley & Sons. Inc., 2002.
- 6 Научные основы производства катализаторов. / под ред. Р. А. Буянова. Новосибирск, 1982. 132 с.
- 7 Крылов О. В. Технология катализаторов. / под ред. И. П. Мухленова, 3-е изд. Л.: Химия, 1989. С. 52–63.
- 8 Koltsakis G. C., Stamatelos A. M. // Prog. Energy Combust. Sci. 1997. Vol. 23. P. 1–39.
- 9 Sideris M. Methods for monitoring and diagnosing the efficiency of catalytic converters. Elsevier Science B. V., Amsterdam. 1998. Vol. 115. P. 464.
- 10 Sampara C. S., Bissett E. J. and Assanis D. // Chem. Eng. Sci. 2008. Vol. 63, Issue 21. P. 5179–5192.
- 11 Greenwell L. L., Jones T. P. and Richards R. J. // Environ. Monitoring Assessment 2002. Vol. 79. P. 251–273.
- 12 Delgado J. A., Nijhuis T. A., Kapteijn F. and Moulijn J. A. // Chem. Eng. Sci. 2004. Vol. 59, Issue 12. P. 2477–2487.
- 13 Chen D., Gronvold A., Rebo H. P., Moljord K., Holmen A. // Appl. Catal. A. Gen. 1996. Vol. 137. P. LI–L8.
- 14 Alpay E., Chadwick D., Kershenbaum L. S., Barrie P. J., Sivadinarayana C., Gladden L. F. // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58. P. 2777–2784.
- 15 Burtscher H. // J. Aerosol Sci. 2005. Vol. 36, Issue 7. P. 896–932.
- 16 Farrauto R. J. and Voss K. E. // Appl. Catal. B: Environ. 1996. Vol. 10, Issues 1–3. P. 29–51.
- 17 Gabasch H., Knop-Gericke A., Schlogl R., Borasio M., Weilach C., Rupprechter G., Penner S., Jenewein B., Hayek K. and Klotzer B. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. P. 533–540.
- 18 Lieske H., Volter J. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89, Issue 10. P. 1841–1842.
- 19 Juszczyk W., Karpinski Z., Ratajczykova I., Stanasiuk Z., Zielinski J., Sheu L. L., Sachtler W. M. H. // J. Catal. 1989. Vol. 120, Issue 1. P. 68–77.
- 20 Yue B. H., Zhou R. X., Wang Y. J., Zheng X. M. // J. Mol. Catal. A. 2005. Vol. 238, Issues 1–2. P. 241–249.
- 21 Володин А. М., Кривенцов В. В., Медведев Д. А., Якимчук Е. П., Новгородов Б. Н. Особенности состояния Pd в низкопроцентных катализаторах Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным XAFS И ЭПП. // Тез. докл. XX Всерос. конф. "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь", 24–27 мая, 2010. Новосибирск, 2010. С. 170.
- 22 Vedyagin A. A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Mishakov I. V., Medvedev D. A. and Noskov A. S. // Appl. Catal. B: Environ. doi:10.1016/j.apcatb.2011.02.002.