



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01J 31/22 (2020.08); B01J 23/44 (2020.08); B01J 23/46 (2020.08); B01J 37/02 (2020.08); B01J 37/08 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019139661, 05.12.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.12.2019Дата регистрации:
17.03.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.12.2019

(45) Опубликовано: 17.03.2021 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул.
Мира, 19, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Ведягин Алексей Анатольевич (RU),
Плюснин Павел Евгеньевич (RU),
Шубин Юрий Викторович (RU),
Рычков Владимир Николаевич (RU),
Машковцев Максим Алексеевич (RU),
Берескина Полина Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2294240 C2, 27.02.2007. RU
2397017 C2, 20.08.2010. RENZAS J.R. ET AL.,
Rh1-xPdxnanoparticle composition dependence
in CO oxidation by oxygen: catalytic activity
enhancement in bimetallic systems, Phys. Chem.
Chem. Phys., 2011, 13, 2556-2562. PAULO
ARAYA AND VERONICA DIAZ, Synergism in
the reaction of CO with O2 on bimetallic Rh-Pd
catalysts (см. прод.)

(54) Способ приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов (варианты)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам (вариантам) получения каталитических композиций, применяемых в качестве трехмаршрутных катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопных газов. Первое изобретение относится к способу приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов, включающему стадию нанесения комплексных солей на субстрат, сушку полупродукта и его последующий обжиг, при этом стадия нанесения комплексных солей представляет из себя нанесение двойных комплексных солей с формулой $[M_1L_1]_x[M_2L_2]_yX_z$,

где M_1 и M_2 = Rh или Pd, L_1 = этилендиамин или аммиак, $L_2 = C_2O_4^{2-}$, X = противоионы, x, y и z – стехиометрические коэффициенты. Второе изобретение относится к способу приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов, в котором стадия нанесения комплексных солей содержит следующие технологические операции: нанесение соединения типа $[M_1L_1]_x X_y$, где M_1 = Rh или Pd, L_1 = этилендиамин или аммиак, X = противоионы, x и y – стехиометрические коэффициенты, сушку в воздушной среде при комнатной температуре в

течение 8-20 ч, затем в сушильном шкафу в воздушной среде при температуре 70-95 °С в течение 3-9 ч, нанесение соединения типа $X_y[M_2L_2]_x$, где $M_2 = Rh$ или Pd , $L_2 = C_2O_4^{2-}$, $X =$ противоионы, x и y – стехиометрические коэффициенты. Технический результат

заключается в получении биметаллических палладий-родиевых катализаторов с высокой каталитической активностью при снижении затрат энергии и количества технологических растворов для утилизации. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 1 ил., 9 пр.

(56) (продолжение):

supported on silica, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93 (21), 3887-3891. EP 2526171 A2, 28.11.2012.

RU 2 7 4 4 9 2 0 C 1

RU 2 7 4 4 9 2 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)*B01J 23/44* (2006.01)*B01J 23/46* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*B01J 37/08* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01J 31/22 (2020.08); *B01J 23/44* (2020.08); *B01J 23/46* (2020.08); *B01J 37/02* (2020.08); *B01J 37/08* (2020.08)

(21)(22) Application: **2019139661, 05.12.2019**

(24) Effective date for property rights:
05.12.2019

Registration date:
17.03.2021

Priority:

(22) Date of filing: **05.12.2019**(45) Date of publication: **17.03.2021 Bull. № 8**

Mail address:

**620002, Sverdlovskaya obl., g. Ekaterinburg, ul.
Mira, 19, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti,
Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Vedyagin Aleksej Anatolevich (RU),
Plyusnin Pavel Evgenevich (RU),
Shubin Yuriy Viktorovich (RU),
Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Mashkovtsev Maksim Alekseevich (RU),
Bereskina Polina Anatolevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) METHOD OF BIMETALLIC PALLADIUM-RHODIUM CATALYSTS PREPARATION (VERSIONS)

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to methods (versions) of producing catalyst compositions used as three-route catalyzers for neutralizing automotive exhaust gases. First invention relates to a method of producing bimetallic palladium-rhodium catalysts, involving the step of applying complex salts on the substrate, drying the semi-product and subsequent annealing, wherein the step of applying complex salts is the application of double complex salts with formula $[M_1L_1]_x[M_2L_2]_yX_z$, where M_1 and M_2 = Rh or Pd, L_1 = ethylene diamine or ammonia, L_2 = $C_2O_4^{2-}$, X = counter ions, x, y and z are stoichiometric coefficients. Second invention relates to a method of producing bimetallic palladium-rhodium catalysts, wherein the

step of applying complex salts involves the following process steps: application of compound of type $[M_1L_1]_xX_y$, where M_1 = Rh or Pd, L_1 = ethylene diamine or ammonia, X = counter ions, x and y—stoichiometric coefficients, drying in air at room temperature for 8–20 hours, then in drying cabinet in air at temperature 70–95 °C for 3–9 hours, application of compound of type $X_y[M_2L_2]_x$, where M_2 = Rh or Pd, L_2 = $C_2O_4^{2-}$, X = counterions, x and y are stoichiometric coefficients.

EFFECT: technical result consists in production of bimetallic palladium-rhodium catalysts with high catalytic activity with reduction of energy consumption and quantity of process solutions for recycling.

6 cl, 1 dwg, 9 ex

RU 2 744 920 C1

RU 2 744 920 C1

Изобретение относится к способам получения каталитических композиций, применяемых в качестве трехмаршрутных катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопных газов. Более конкретно, изобретение относится к способам приготовления биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы палладия и родия для очистки выхлопных газов автомобилей с бензиновыми двигателями.

Биметаллические палладий-родиевые катализаторы применяются как составная часть трехмаршрутных каталитических нейтрализаторов окисления оксида углерода, органических соединений и восстановления оксидов азота.

Наиболее широко используемые в настоящее время каталитические нейтрализаторы, на которых эффективно протекают процессы окисления оксида углерода, органических соединений и восстановления оксидов азота даже при относительно низких температурах и высоких скоростях потока, содержат Pt и/или Pd и Rh, нанесенные на носители: Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 и др. [Heck R. M. Catalytic air pollution control: commercial technology / R. M.

Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. – 518 с.]. Для повышения термической стабильности носителя, а также для увеличения емкости хранения кислорода (oxygen storage capacity - OSC) оксид алюминия часто легируется диоксидом циркония и/или оксидами редкоземельных элементов, например, Ce, La, Y.

Известен метод приготовления катализаторов [Exhaust treatment device: пат 1541220B1 Европейского Союза : МПК В 01 D 53/945 / Nunan J. G., патентообладатель Umicore AG and Co KG. - № 20040078285 ; заявл. 03.12.2003, опубл. 26.02.2014, Бюл. №2014/09], в котором оба активных металла (Pd/Pt и Rh), а также OSC компонент содержатся в одном слое каталитического блока. Катализаторы готовят с использованием технологии пропитки пористых носителей совместным раствором, содержащим соли платиновых металлов. Недостатком таких методов приготовления является создание каталитически активных компонентов катализатора, в которых образующиеся каталитически активные частицы родия и палладия никак не взаимодействуют между собой и находятся на поверхности оксидных носителей в виде отдельных монометаллических или оксидных фаз.

В результате такого подхода практически полностью исключается возможность образования биметаллических частиц в процессе синтеза катализатора, что приводит к снижению каталитической активности при работе катализатора в условиях высоких температур, вследствие укрупнения частиц Pd и диффузии Rh вглубь носителя.

Известно, что нанесение полиметаллических систем при приготовлении катализаторов имеет ряд преимуществ по сравнению с монометаллическими системами за счет возможного синергетического эффекта. Увеличение термической стабильности Pd-Rh катализаторов может быть достигнуто, если палладий и родий будут распределены на поверхности носителя в виде ультрадисперсных биметаллических частиц [Araya P. Synergism in the reaction of CO with O₂ on bimetallic Rh-Pd catalysts supported on silica / P. Araya, V. Diaz // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (1997) 93 (21):3887-3891. doi:10.1039/a703704j; Renzas J.R. Rh_{1-x}Pd_x nanoparticle composition dependence in CO oxidation by oxygen: catalytic activity enhancement in bimetallic systems. / J.R. Renzas, W. Huang, Y. Zhang, M.E. Grass, D.T. Hoang, S. Alayoglu, D.R. Butcher, F. Tao, Z. Liu, G.A. Somorjai // Phys Chem Chem Phys (2011) 13 (7):2556-2562. doi:10.1039/c0cp01858a]. При этом уменьшение размера частиц приведет к увеличению каталитической активности, а образование твердого раствора существенно понизит вероятность укрупнения частиц Pd и диффузию Rh вглубь носителя.

Обычно полиметаллические катализаторы готовят как описано в способе [Способ

приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты): пат. 2294240 Рос. Федерация: МПК / Собянин В.А., Снытников П.В., Козлов Д.В., Воронцов А. В., Коренев С. В., Губанов А. И., Юсенко К. В., Шубин Ю. В., Венедиктов А. Б., патентообладатель Институт Катализа Имени Г.К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН. - № 2005105230А: заявл. 24.02.2005, опубл. 27.02.2007, Бюл. №6]. Способ включает стадию нанесения комплексных солей на субстрат, сушку полупродукта и его последующий обжиг для получения готового продукта. Стадия нанесения комплексных солей подразумевает следующие технологические операции: нанесение прекурсора, несущего катионную часть, из соединений, содержащих в своем составе несколько лигандов, выбранных из: аммиака, галогенид-ионов, гидроксил-иона, молекул воды или оксидов азота; сушку полупродукта; нанесение прекурсора, несущего анионную часть, из соединений, содержащих в своем составе несколько лигандов, выбранных из: галогенид-ионов; гидроксил- или цианид-иона; молекул воды, оксидов азота и катионов, например, аммония; очередную сушку полупродукта; восстановление нанесенных компонентов в жидкой среде с использованием гидрозина, формальдегида, гипофосфита натрия или борогидрида натрия.

Одним из недостатков этого метода является использование такого типа комплексных солей, что осуществление восстановления катионов драгоценных металлов до нульвалентного состояния возможно только на отдельной технологической стадии, осуществляемой после стадии сушки.

Техническая проблема заключается в том, что сложная организация технологического процесса подразумевает большой расход энергии и значительное количество технологических растворов для утилизации, в том числе содержащих опасные химические соединения – сильные восстановители.

Авторы изобретения установили, что можно значительно упростить технологию получения полиметаллических катализаторов, изменив состав комплексных солей Pd и Rh.

Технический результат предлагаемого изобретения – получение биметаллических палладий-родиевых катализаторов с высокой каталитической активностью при снижении затрат энергии и количества технологических растворов для утилизации.

Технический результат достигается тем, что исходный носитель обрабатывают раствором специально приготовленного многокомпонентного прекурсора: двойных комплексных солей (ДКС) с общей формулой $[M_1L_1]_x[M_2L_2]_yX_z$, где $M_1, M_2 = \text{Rh}$ или Pd; L_1 и $L_2 =$ углерод или азотсодержащие лиганды, например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, этилендиамин, аммиак; $X =$ противоионы (например, NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} и др.); x, y и z – стехиометрические коэффициенты. Термическое разложение соединений, содержащих в своем составе лиганды, обладающие высокими восстановительными свойствами, позволяет получать наноразмерные биметаллические сплавы $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$ непосредственно на этапе термической обработки, что делает возможным исключение стадии восстановления в жидкой среде.

Суть способа приготовления биметаллического палладий-родиевого катализатора состоит в последовательности стадий нанесения многокомпонентного прекурсора на носитель и последующей термической обработки.

Сущность изобретения поясняется фигурами, где изображено:

- на Фиг. 1 – таблица с данными по каталитической активности и термическая стабильность образцов по Примерам 1-9.

На первой стадии исходный носитель (Al_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и др.) обрабатывают раствором двойной комплексной соли (далее ДКС) таким образом, что на носителе осаждается координационное соединение, состоящее из комплексного катиона и комплексного аниона. В качестве катионов, например, могут быть использованы катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{RhEn}_3]^{3+}$ и $[\text{PdEn}_2]^{2+}$, где En – этилендиамин, а в качестве анионов, например, могут быть использованы $[\text{PdOx}_2]^{2-}$ и $[\text{RhOx}_3]^{3-}$, где Ox – оксалат-анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

На второй стадии проводят термообработку нанесенной на поверхность носителя двойной комплексной соли. Термообработка заключается в сушке в воздушной среде при комнатной температуре в течение 8-20 ч., сушке в воздушной среде при температуре 100-115 °С в течение 3-9 ч., обжиге при температуре не менее 500 °С в течение 0.65-1.5 ч. в восстановительной, инертной или окислительной среде для перевода металлов-комплексобразователей в форму биметаллического сплава.

В случае низкой растворимости ДКС используют вариант нанесения, который состоит в последовательной пропитке носителя сначала раствором комплексной соли, содержащим только катионную часть ДКС (например $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$), с последующим высушиванием в воздушной среде при комнатной температуре в течение 8-20 ч, затем в воздушной среде при температуре 70-95 °С в течение 3-9 ч. Затем высушенный образец пропитывают раствором комплексной соли, содержащим только анионную часть (например, $(\text{NH}_4)_2[\text{PdOx}_2]$), с последующим высушиванием в воздушной среде при комнатной температуре в течение 8-20 ч, затем в воздушной среде при температуре 100-115 °С в течение 3-9 ч. В результате на поверхности носителя формируется необходимая ДКС, подвергающаяся восстановлению на стадии обжига при температуре не менее 500 °С в течение 0.65-1.5 ч. в восстановительной, инертной или окислительной среде.

Вид и характер противоионов не влияют на достижение технического результата. В качестве противоионов может быть использован любой анион, но наиболее предпочтительно использовать те противоионы, что не являются каталитическими ядами для будущих катализаторов, например, NH_4^+ и NO_3^- группы.

В предлагаемом подходе использование углеродсодержащих лигандов, которые являются хорошими восстановителями, позволяет восстанавливать благородные металлы-комплексобразователи до нульвалентного состояния даже в инертной и окислительной атмосферах. Побочные продукты легко удаляются в процессе синтеза в виде газообразных продуктов, не образуя соединений, загрязняющих поверхность катализатора и блокирующих активные частицы.

Предлагаемый способ приготовления биметаллического палладий-родиевого катализатора через образование ДКС на поверхности носителя позволяет максимально упростить процесс его приготовления и достичь селективного образования высокодисперсных биметаллических частиц $\text{Rh}_x\text{Pd}_{1-x}$ на поверхности носителя.

Сущность изобретения может быть проиллюстрирована следующими примерами.

Пример 1.

Приготовление катализатора на основе оксида алюминия, содержащего 0.12 мас.% Pd и 0.08 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (Al_2O_3) при комнатной температуре прикапывают при тщательном перемешивании 15.0 мл $2.5 \cdot 10^{-3}$ М раствора $[\text{RhEn}_3]_2[\text{PdOx}_2]_3$. Молярное

соотношение Rh:Pd на поверхности носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 8 ч, затем в воздушной среде при температуре 100 °С в течение 3 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 500 °С в течение 40 минут.

- 5 Далее измеряют каталитическую активность и термическую стабильность образцов в проточном реакторе в условиях форсированного термического старения. Реакционный поток, состоящий из 0.15 об. % CO, 14.0 об. % O₂, 0.01 об. % NO, 0.01 об. % углеводородов (метан, пропилен, толуол) и азота (остальное), подают в реактор со скоростью 334 мл/мин. Каждый образец подвергают 7 циклам нагрева-охлаждения, варьируя конечную
10 температуру цикла (320 °С для первых двух циклов, 600 °С для последующих двух циклов и 800 °С для последних трех циклов). Скорость подъема температуры во всех случаях составляет 10 °С/мин. Концентрацию CO измеряют при помощи проточного газового анализатора ULTRAMAT 6 фирмы Siemens. В качестве критерия каталитической активности и термической стабильности образцов используют температуру 50%
15 превращения CO (T50) в третьем, пятом и седьмом каталитическом цикле. Критерием термической стабильности используют разницу между активностью в седьмом и третьем цикле.

Полученные данные приведены в таблице 1.

Пример 2.

- 20 Приготовление катализатора на основе смешанного оксида церия и циркония, содержащего 0.12 мас.% Pd и 0.08 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (Ce_xZr_{1-x}O₂) при комнатной температуре прикапывают при тщательном перемешивании 10.0 мл 3.8·10⁻³ М раствора [PdEn₂]₃[RhOx₃]₂. Молярное соотношение Pd:Rh на поверхности носителя составляет
25 3:2. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 20 ч, затем в воздушной среде при температуре 115 °С в течение 9 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 600 °С в течение 1.5 ч.

Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

- 30 Пример 3.

- Приготовление катализатора на основе оксида церия, содержащего 0.12 мас.% Pd и 0.08 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (CeO₂) при комнатной температуре прикапывают при
тщательном перемешивании 10.0 мл 3.8·10⁻³ М раствора [Rh(NH₃)₆]₂[PdOx₂]₃. Молярное
35 соотношение Rh:Pd на поверхности носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в воздушной среде при температуре 105 °С в течение 6 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 550 °С в течение 1 ч.

- Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в
40 примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 4.

- Приготовление катализатора на основе оксида алюминия, содержащего 1.2 мас.% Pd и 0.8 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (Al₂O₃) при комнатной температуре прикапывают при
тщательном перемешивании 15.0 мл 0.05 М раствора [RhEn₃](NO₃)₃. Далее
45 пропитанный носитель сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 12-16 ч, затем в сушильном шкафу при температуре 80-90 °С в течение 6 ч. После сушки образец охлаждают до комнатной температуры и прикапывают при тщательном перемешивании 15.0 мл 0.075 М раствора (NH₄)₂[PdOx₂]. Молярное соотношение Rh:

Pd на поверхности носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 16 ч, затем в воздушной среде при температуре 105 °С в течение 6 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 550 °С в течение 1 ч.

5 Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 5.

Приготовление катализатора на основе смешанного оксида церия и циркония, содержащего 1.2 мас.% Pd и 0.8 мас.% Rh. К 10.0 г носителя ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) при комнатной
10 температуре прикапывают при тщательном перемешивании 10.0 мл 0.11 М раствора $[\text{PdEn}_2](\text{NO}_3)_2$. Далее пропитанный носитель сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 12-16 ч, затем в сушильном шкафу при температуре 80-90 °С в течение 6 ч. После сушки образец охлаждают до комнатной температуры и прикапывают при тщательном перемешивании 10.0 мл 0.75 М раствора $(\text{NH}_4)_3[\text{RhOx}_3]$. Молярное
15 соотношение Rh:Pd на поверхности носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в воздушной среде при температуре 105 °С в течение 6 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 550 °С в течение 1 ч.

20 Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 6.

Приготовление катализатора на основе оксида церия, содержащего 1.2 мас.% Pd и 0.8 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (CeO_2) при комнатной температуре прикапывают при
25 тщательном перемешивании 10.0 мл 0.075 М раствора $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в воздушной среде при температуре 90 °С в течение 6 ч. После сушки образец охлаждают до комнатной температуры и прикапывают при тщательном перемешивании 10.0 мл 0.11 М раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PdOx}_2]$. Молярное соотношение Rh:Pd на поверхности
30 носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат в воздушной среде при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в воздушной среде при температуре 105 °С в течение 6 ч. Термообработку образца проводят в воздушной среде при 550 °С в течение 1 ч.

35 Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 7.

Способ по примеру 1, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе смеси 5 об.% водорода в аргоне при 550 °С в течение 1 ч.

40 Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 8.

Способ по примеру 1, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе азота при 550 °С в течение 1 ч.

45 Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

Пример 9 (сравнительный).

Приготовление катализатора на основе оксида алюминия, содержащего 0.12 мас.% Pd и 0.08 мас.% Rh. К 10.0 г носителя (Al_2O_3) при комнатной температуре прикапывают

при тщательном перемешивании 15.0 мл совместного раствора нитратов родия и палладия с концентрацией 0.05 M Rh и 0.075 M Pd. Молярное соотношение Rh:Pd на поверхности носителя составляет 2:3. Далее пропитанный носитель сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 12-16 ч, затем в сушильном шкафу при температуре 105 °C в течение 6 ч. Термообработку образца проводят на воздухе при 550 °C в течение 1 ч.

Каталитическую активность и термическую стабильность измеряют, как описано в примере 1, результаты приведены в таблице 1.

(57) Формула изобретения

1. Способ приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов, включающий стадию нанесения комплексных солей на субстрат, сушку полупродукта и его последующий обжиг, отличающийся тем, что стадия нанесения комплексных солей представляет из себя нанесение двойных комплексных солей с формулой

$[M_1L_1]_x[M_2L_2]_yX_z$, где M_1 и M_2 = Rh или Pd, L_1 = этилендиамин или аммиак, $L_2 = C_2O_4^{2-}$, X = противоионы, x, y и z – стехиометрические коэффициенты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе смеси 5 об.% водорода в аргоне.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе азота.

4. Способ приготовления биметаллических палладий-родиевых катализаторов, включающий стадию нанесения комплексных солей на субстрат, сушку полупродукта и его последующий обжиг, отличающийся тем, что стадия нанесения комплексных солей содержит следующие технологические операции: нанесение соединения типа $[M_1L_1]_x X_y$, где M_1 = Rh или Pd, L_1 = этилендиамин или аммиак, X = противоионы, x и y – стехиометрические коэффициенты, сушку в воздушной среде при комнатной температуре в течение 8-20 ч, затем в сушильном шкафу в воздушной среде при температуре 70-95 °C в течение 3-9 ч, нанесение соединения типа $X_y[M_2L_2]_x$, где M_2 =

Rh или Pd, $L_2 = C_2O_4^{2-}$, X = противоионы, x и y – стехиометрические коэффициенты.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе смеси 5 об.% водорода в аргоне.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что термообработку образцов проводят в токе азота.

Номер примера	T50(3), °C	T50(5), °C	T50(7), °C	T50(7)- T50(3), °C
Пример 1	242	255	261	19
Пример 2	188	182	180	-8
Пример 3	196	203	191	-5
Пример 4	186	216	214	28
Пример 5	178	175	173	-5
Пример 6	180	181	176	-4
Пример 7	193	218	219	26
Пример 8	245	260	262	17
Пример 9 (сравнительный)	261	263	290	29

Фиг.1