

УДК 544.478 : 546.9 : 544.171.6

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ САЖИ В УСЛОВИЯХ «СЛАБОГО» КОНТАКТА В ПРИСУТСТВИИ $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, ГДЕ М – ПЛАТИНА, ПАЛЛАДИЙ, РУТЕНИЙ

© 2014 г. **А.В. Малютин**¹,
Е.Ю. Либерман¹,
А.И. Михайличенко¹,
Я.В. Зубавичус²,
В.Ю. Мурзин², **А.Г. Кошкин**¹,
В.А. Дьяконов³,
Е.Н. Филатов¹, **Т.В. Конькова**¹

¹ Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Курчатовский НБИКС-центр, г. Москва

³ ОАО «Композит», г. Москва

Введение

Одной из основных задач экологического катализа является создание высокоэффективных методов очистки автомобильных выбросов, что связано с постоянным ужесточением норм эмиссии основных токсикантов: оксидов углерода и азота, углеводородов и сажи. Несмотря на то, что проблема очистки выбросов бензиновых двигателей благодаря созданию катализаторов ТWC является, в основном, решенной, вопрос детоксикации выхлопных газов дизельных двигателей, содержащих значительные количества сажи, остается открытым. Перспективным методом

удаления сажи является использование сажевых фильтров, в которых обезвреживание токсиканта достигается за счет реакции окисления, протекающей в присутствии катализаторов при температуре выбросов дизельных двигателей в нормальном режиме работы 300–400 °С, что соответствует температуре выбросных газов при нормальном режиме работы дизельных двигателей. Следует отметить, что применение высокоэффективных катализаторов позволяет упростить конструкцию сажевых фильтров и решить проблему их периодической очистки.

Для окисления сажи перспективны каталитические системы, в которых в качестве носителей используются церийсодержащие твердые растворы, а в качестве активного компонента — благородные металлы. Применение церийсодержащих носителей позволяет существенно улучшить характеристики нанесенных систем за счет протекающего диспергирования металла на поверхности носителя, в результате которого образуются поверхностные оксидные соединения, при этом не только увеличивается каталитическая активность, но и возрастает термическая устойчивость, что продлевает срок службы катализатора [1–3].

Цель данной работы состояла в синтезе, исследовании структурных особенностей и каталитических свойств нанесенных катализаторов типа $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, где М — Pt, Pd, Ru, в процессе окисления сажи в условиях «слабого» контакта.

Малютин А.В. – аспирант кафедры «Технологии неорганических веществ» РХТУ им. Д.И. Менделеева. E-mail: el-liberman@mail.ru

Либерман Е.Ю. – канд. хим. наук, доцент той же кафедры того же университета. E-mail: el-liberman@mail.ru

Михайличенко А.И. – д-р хим. наук, проф. зав. той же кафедрой того же университета

Зубавичус Я.В. – канд. хим. наук, начальник лаборатории НИЦ «Курчатовский Институт». Тел.: (499) 196-72-63. E-mail: yzubav@gmail.com

Мурзин В.Ю. – канд. хим. наук, инженер-исследователь НИЦ «Курчатовский институт». Тел.: (499) 196-72-63. E-mail: vadim.murzin@gmail.com

Кошкин А.Г. – ассистент кафедры «Технологии неорганических веществ» РХТУ им. Д.И. Менделеева

Дьяконов В.А. – инженер-технолог 1-й категории ОАО «Композит». Тел.: (495) 513-22-36. E-mail: v.dyakonov@mail.ru

Филатов Е.Н. – аспирант кафедры «Технологии неорганических веществ» РХТУ им. Д.И. Менделеева. Тел.: (967) 192-28-46. E-mail: filatovevgeniy@mail.ru

Конькова Т.В. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры того же университета

Экспериментальная часть

Получение катализаторов

Синтез нанокристаллического носителя — твердого раствора $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ (CZP) проводили методом соосаждения малорастворимых соединений с последующим термолизом. Исходный раствор готовили путем смешивания соответствующих количеств 0,1М растворов нитратов церия (III), хлорида циркония и нитрата празеодима и нагревания до температуры 40 °С. Затем при интенсивном перемешивании медленно добавляли 5 %-ный раствор гидроксида аммония до достижения pH 10—11, при этом происходило образование осадка гидроксидов металлов, который выдерживали под слоем маточного раствора в течение 1 ч. Полученный осадок промывали декантацией, центрифугировали (3000 об/мин, 15 мин), сушили при 100 °С в течение 20 ч и прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 2 ч [4].

На основе приготовленного носителя синтезированы нанодисперсные катализаторы с содержанием платиноидов 0,5; 1,0 и 2,0 мас.%. Нанесение платиноидов проводили методом пропитки. В качестве предшественников использовали ацетилацетонаты Ru, Pt, Pd (Aldrich, чистота 97 %). Для импрегнирования активного компонента расчетное количество прекурсора растворяли в хлористом метиле. Смесь носителя и раствора металлоорганического комплекса выдерживали при температуре кипения растворителя (38 °С), постоянно перемешивали до полного удаления растворителя. Образец прокаливали на воздухе при 300 °С в течение 2 ч. Палладиевые и рутениевые образцы восстанавливали в потоке азото-водородной смеси ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$) при 500 °С в течение 4 ч [5]. Восстановление платиновых катализаторов проводили при температуре 400 °С в течение 2 ч [6].

Методы исследования

Элементный состав полученных катализаторов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на базе сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6510 LV (Япония) с системой рентгеновского микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Вторичное рентгеновское излучение фиксировали в интервале 0—20 кэВ.

Исследования фазового состава образцов, структуры и химической природы нанесенных компонентов проводили на катализаторах, содержащих 2 мас.% нанесенного компонента.

Микроструктуру катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для устранения агломерации частиц проводили предварительное ультразвуковое диспергирование материалов в среде этанола. Затем образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3 мм. ПЭМ-снимки получали при увеличении 500 000 раз.

Фазовый состав катализаторов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на синхротронном излучении с длиной волны 0,688 86 Е. Для идентификации фаз использовалась картотека JCPDS.

Для исследования химического состояния нанесенных платиновых металлов и определения параметров их локального окружения использовали методы тонкой структуры рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS/XANES). Рентгеновские спектры поглощения К-краев Ru и Pd, а также L₃-края Pt были получены на EXAFS-спектрометре станции «Структурное материаловедение» Курчатовского синхротронного центра [7]. Нанокристаллические порошковые образцы помещали между тонкими каптоновыми пленками. Измерения проводили в режиме регистрации рентгеновской флуоресценции с Si-лавинным фотодиодом в качестве флуоресцентного детектора. Аналогичным образом измерены спектры поглощения эталонных образцов фольги соответствующих металлов и чистых образцов их оксидов. Обработка экспериментальных спектров проводилась с помощью программного пакета IFEFFIT [8] с *ab initio* теоретическими фазами и амплитудами рассеяния фотоэлектрона, рассчитанными с помощью программы FEFF [9].

Удельную площадь поверхности полученных материалов определяли на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome, США). Дегазацию образцов проводили при температуре 200 °С в течение 4 ч.

Изучение каталитической активности образцов в окислении сажи проводили на термическом анализаторе STD Q600 (TA Instruments, США). В качестве модельного материала использовали сажу (Aldrich, 98 %), удельная площадь поверхности которой составляла 115 м²/г. Исследуемый образец смешивали (90 мас.%) с навеской сажи (10 мас.%) (так называемый «слабый контакт») и помещали в корундовые тигли. Термический анализ проводили в потоке воздуха (100 мл/мин) при скорости нагрева 5 °С/мин.

В качестве меры каталитической активности синтезированных катализаторов использовали характеристические температуры: $t_{\text{нач}}$, $t_{\text{макс}}$ и $t_{\text{кон}}$, которые определяли на основании кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Значения $t_{\text{нач}}$ и $t_{\text{кон}}$ соответствуют $dm/dt = 0,01 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ величине теплового потока, определяемой по кривой ДСК, $t_{\text{макс}}$ — максимум кривой ДСК, соответствующий максимальной скорости окисления сажи.

Результаты и их обсуждение

Исследование элементного состава синтезированных катализаторов, проведенное методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), подтвердило соответствие содержания элементов номинальному составу катализатора.

Изучение фазового состава полученных образцов методом дифракции рентгеновских лучей (рис. 1) показало наличие хорошо сформированной кристаллической структуры, отвечающей типу флюорита (группа Fm3m). Положение дифракционных максимумов близко к данным для чистого CeO_2 (JCPDS card No. 81-0792). Отсутствие максимумов, характерных для оксидов циркония и празеодима, вхо-

дящих в состав материала, говорит о растворении введенных добавок с образованием твердого раствора замещения. Наблюдаемое значение параметра решетки $5,418 \pm 0,0085 \text{ \AA}$ близко к параметру чистого CeO_2 ($5,411 \text{ \AA}$), несмотря на значительное содержание иона Zr^{4+} , обладающего значительно меньшим ионным радиусом (86 пм по Полингу), чем у Ce^{4+} (101 пм). Отсутствие заметного уменьшения параметра решетки обусловлено высоким содержанием ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} (113 и 115 пм соответственно) [4] и вкладом явления релаксации поверхностного слоя, наблюдаемого для частиц CeO_2 размером менее 20 нм [10].

Детальный анализ дифрактограмм катализаторов позволяет обнаружить ряд исключительно слабых рефлексов, характерных для металлических фаз активирующих добавок — Pt, Pd, Ru. В образцах, содержащих 2 % нанесенного активного компонента, относительная интенсивность дифракционных рефлексов не превышает 0,1–0,2 % интенсивности линии (111) носителя. Это обусловлено тем, что в процессе восстановительной обработки водородом при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ химическому восстановлению до металлического состояния подвергается лишь небольшая доля нанесенного компонента, в то время как основная часть активного компонента остается в виде оксидной фазы, образующейся в результате протекающего взаимодействия металл—носитель [11, 12].

Исследования валентного состояния нанесенных платиновых металлов, проведенные методом XANES, подтверждают высказанные предположения.

На рис. 2, а–в представлены спектры поглощения рентгеновских лучей в области К-краев Ru и Pd, а также L_3 -края Pt для синтезированных катализаторов и реперных образцов. Более точную информацию о степени окисления исследуемого металла можно получить путем анализа дифференциальных кривых, представленных на рис. 2, г–е. Авторами [13–16] показано наличие линейной зависимости величины сдвига максимума поглощения в более высокоэнергетическую область при повышении степени окисления элемента.

Степень окисления рутения можно оценить по сдвигу энергии К-края поглощения [16]. К-серия атома Ru соответствует дипольно-запрещенным переходам типа $1s \rightarrow 4d$. В зависимости от степени окисления Ru спектры поглощения имеют характерные особенности в околосредней области. Так, на кривой поглощения для рутениевой фольги на-

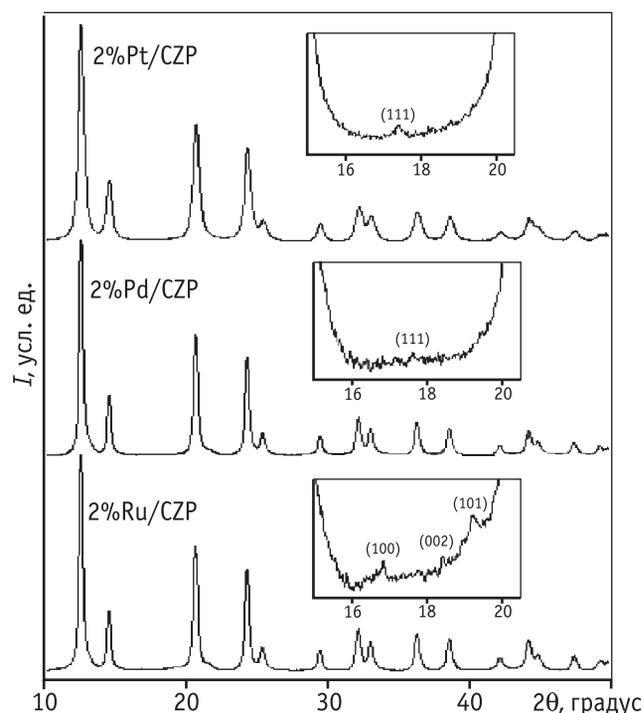


Рис. 1. Дифрактограммы каталитических систем $\text{M}/\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$, где М – Pt, Pd и Ru. На врезках показаны в увеличенном масштабе области слабых рефлексов соответствующих металлических фаз

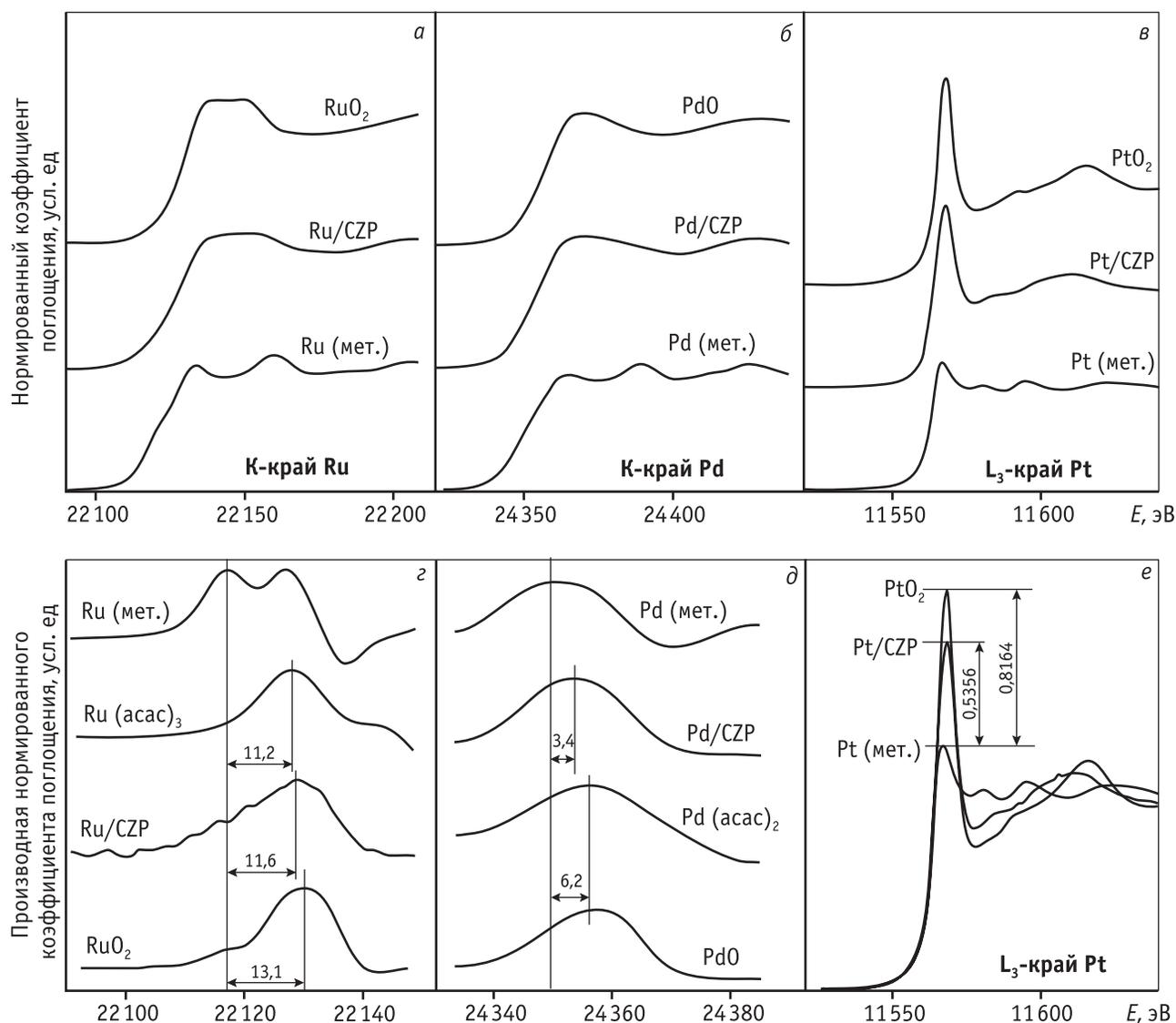


Рис. 2. XANES спектры каталитических систем $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, где $M - Pt, Pd, Ru$

блюдаются два размытых пика 22 134 и 22 160 эВ, разделенные хорошо заметным локальным минимумом, в то время как для образца RuO_2 наблюдается меньшая разница энергий пиков (22 139 и 22 151 эВ) (см. рис. 2, а). Сопоставительный анализ кривых позволяет сделать вывод о совместном присутствии как металлического рутения, так и оксидных соединений. На основании дифференциальных кривых, приведенных на рис. 2, з, можно определить величину сдвига энергии как расстояние между первым экстремумом на кривой К-края поглощения металлического рутения и максимумом для исследуемого катализатора. Исходя из данных величин сдвигов дифференциальных кривых поглощения в зависимости от степени окисления Ru, приведенных

авторами [16] и полученными экспериментальными для реперных образцов $Ru(acac)_3 - 11,2$ эВ и $RuO_2 - 13,1$ эВ и катализатора — 11,7 эВ, можно оценить формальную степень окисления нанесенного компонента. Согласно проведенным расчетам состав нанесенного рутениевого компонента можно формально представить как $RuO_{1,72}$, что соответствует смеси 14 ат.% металлического Ru и 86 ат.% RuO_2 .

К-край поглощения Pd соответствует переходам с внутреннего уровня $1s$ на вакантные состояния уровня $5p$. При валентном состоянии Pd^0 на кривой поглощения присутствуют два пика: 24 364 и 24 390 эВ (см. рис. 2, б). Для оксида палладия наблюдается единственный пик при 24 368 эВ. Аппроксимация опытной кривой с помощью линейной ком-

бинации кривых реперных образцов PdO и фольги Pd показала, что в составе нанесенного компонента содержание PdO составляет 57 мол.%, металлического Pd — 43 мол.%. Аналогичные результаты были получены при расчете формальной степени окисления по величине сдвига энергии К-края дифференциальной кривой (см. рис. 2, д). Так, величина сдвига для реперных образцов PdO и Pd(acac)₂ составляет 6,2 эВ, для катализатора — 3,2 эВ. При этом состав нанесенного компонента можно представить как PdO_{0,55}, что соответствует смеси 45 ат.% Pd и 55 ат.% PdO.

Интенсивность белой линии L₃-края Pt формально пропорциональна количеству вакансий на 5*d*-орбитали атома платины (переход 2*p* → 5*d*) [14]. Уменьшение заселенности соответствующей орбитали Pt при переходе от степени окисления 0 к +4 приводит к резкому росту интенсивности пика поглощения (см. рис. 2, в, е), что является удобным индикатором для оценки валентного состояния [16, 17]. Высота пика поглощения для образца оксида платины (IV) и платинового катализатора составляют 0,8164 и 0,5356 соответственно. При этом состав нанесенной платиновой фазы можно представить формально как PtO_{1,33} или как смесь 22 ат.% Pt⁰ и 78 ат.% PtO₂.

Исследование структурных особенностей соединений Ru, Pt и Pd, импрегнированных на поверхность носителя, методом EXAFS показало, что в процессе получения катализаторов происходит формирование различных кислородсодержащих поверхностных соединений. Следует отметить, что максимумы в фурье-преобразовании (ФТ) сдвинуты относительно реальных межатомных расстояний

вследствие фазового сдвига обратного рассеяния, что приводит к смещению пиков в область меньших по сравнению с реальными межатомных расстояний.

На рис. 3, а приведены ФТ-кривые EXAFS спектров на К-крае Ru для рутениевой фольги, кристаллического RuO₂ и синтезированного катализатора. ФТ-кривая для рутенийсодержащего образца отвечает суперпозиции вкладов двух фаз: металлического рутения и оксидной фазы RuO₂. Фазе металлического рутения соответствует максимум ≈2,4 Å (первая координационная сфера Ru-Ru). Максимумы ≈1,5 и ≈3 Å относятся к первой и второй координационным сферам RuO₂. Соотношение величин амплитуд ФТ-преобразования для Ru и RuO₂ указывает, что в составе нанесенного компонента рутений присутствует преимущественно в оксидном состоянии, что согласуется с ранее рассмотренными результатами XANES. Уменьшение межатомных дистанций Ru-O позволяет предположить образование поверхностных фаз типа Ce_{1-x}Ru_xO₂. Усиление амплитуды второй координационной сферы указывает на сегрегацию частиц RuO₂ с образованием отдельных кристаллитов.

Сопоставительный анализ ФТ-кривых для палладиевых образцов, приведенных рис. 3, б, показал, что металлический палладий присутствует в разупорядоченном состоянии, на что указывает слабая амплитуда максимума ≈2,5 Å. Наличие максимумов в области ≈3 Å дает основание предположить образование кислородсодержащих структур: высокодисперсных поверхностных соединений или твердых

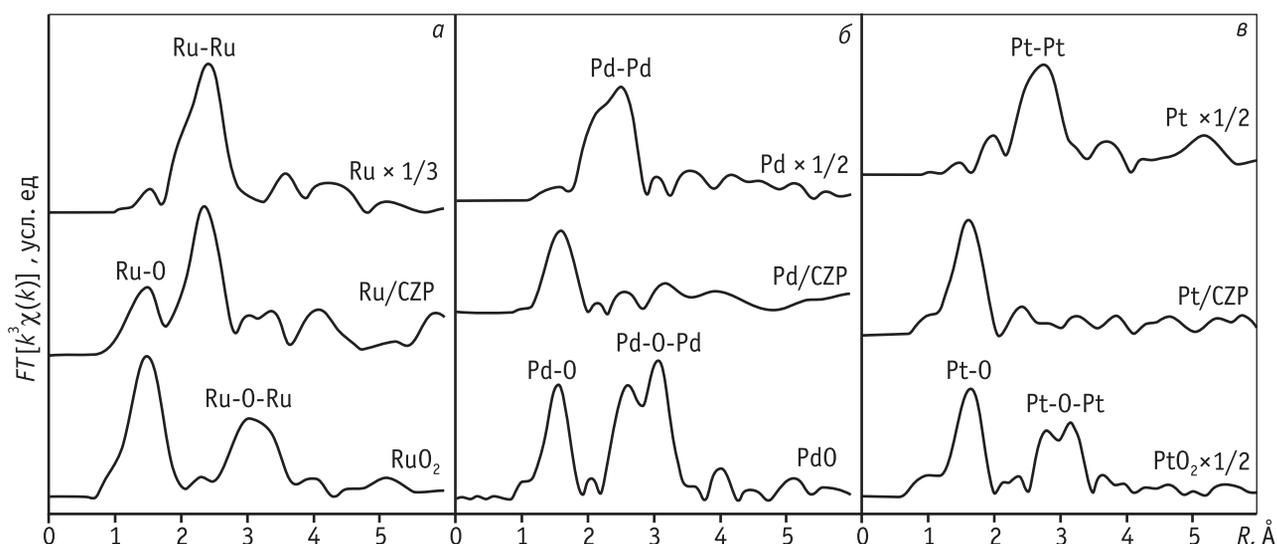


Рис. 3. Фурье-трансформанты EXAFS спектров катализаторов M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O₂, где M – Pt, Pd, Ru

растворов $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ [18]. На это указывает значительное ослабление амплитуд максимумов $\approx 2,5\text{--}3,1 \text{ \AA}$, характеризующих вторую координационную сферу Pd-O-Pd, что является признаком слабой агрегации PdO.

Анализ FT-кривых EXAFS спектров на L_3 -крае Pt металлической платины, PtO_2 и платинового катализатора (см. рис. 3, в) показал, что в составе нанесенной фазы присутствуют кислородсодержащие соединения платины, на что указывает наличие максимума $\approx 1,7 \text{ \AA}$, отвечающего первой координационной сфере оксида платины. На FT-кривой не обнаружено максимумов $\approx 2,8 \text{ \AA}$, относящихся к металлической платине. В [16] для Pt/ CeO_2 отмечено наличие широкого размытого максимума $\approx 2,3\text{--}3 \text{ \AA}$, появление которого обусловлено образованием твердого раствора в результате протекающего взаимодействия металл — носитель. Отсутствие выраженного дальнего порядка (область выше 3 \AA) позволяет предположить, что платина распределена в виде разупорядоченных высокодисперсных поверхностных соединений.

По данным ПЭМ, носитель представляет собой агломерированную структуру, состоящую из частиц неправильной прямоугольной формы. Удельная площадь поверхности исследованных образцов составляет $80\text{--}82 \text{ м}^2/\text{г}$. Средний размер частиц носителя — 9 нм .

Прямое наблюдение морфологии нанесенных фаз благородных металлов затруднено слабостью контраста изображения, обусловленного близкими значениями электронных оптических плотностей материала носителя и нанесенных на него соединений. Во всех случаях, кроме рутениевого катализатора, на снимках ПЭМ частицы нанесенной фазы

не наблюдаются (рис. 4). Проблемы проведения исследования морфологии фаз платиновых металлов, импрегнированных на диоксид церия, являются, по мнению авторов [11, 12, 17, 18], следствием сильного взаимодействия металл — носитель, в результате которого происходит образование дисперсных поверхностных фаз, содержащих связи вида -Pt-O-Ce- и -Pd-O-Ce-.

Частицы нанесенной фазы, наблюдаемые на снимках ПЭМ рутениевого катализатора, вероятно, представляют собой частицы металлического рутения, отделенные от поверхности носителя при обработке ультразвуком в процессе подготовки образца. Отделение (отслаивание) частиц металла, вероятно, связано со слабой адгезией относительно крупных частиц металлического рутения, в то время как оксидная фаза закрепляется сравнительно прочно путем образования поверхностных оксидных соединений [23, 24].

Каталитическое окисление сажи

Исследование окисления сажи в присутствии синтезированных катализаторов показало, что образцы проявляют высокую каталитическую активность за счет содержания активного компонента. Так, в присутствии носителя в условиях «слабого» контакта характеристические температуры окисления составляют $t_{\text{нач}} = 530 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{макс}} = 629 \text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{\text{кон}} = 635 \text{ }^\circ\text{C}$. Сравнение полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что в случае применения $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ (без нанесенных благородных металлов) не наблюдается процесса каталитического окисления. На это указывает совпадение характеристических температур для це-

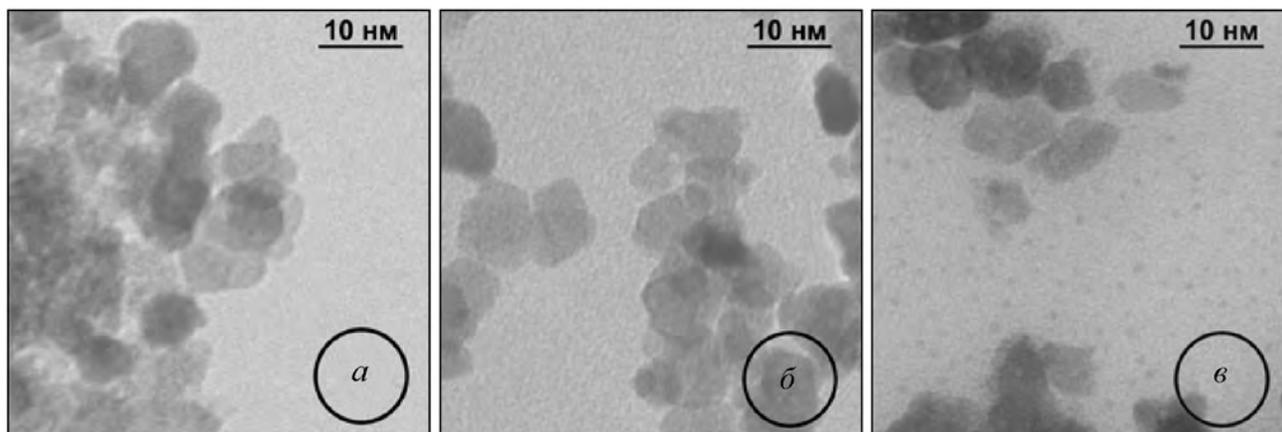


Рис. 4. ПЭМ-снимки катализаторов с нанесенными металлами: а – Pt; б – Pd; в – Ru

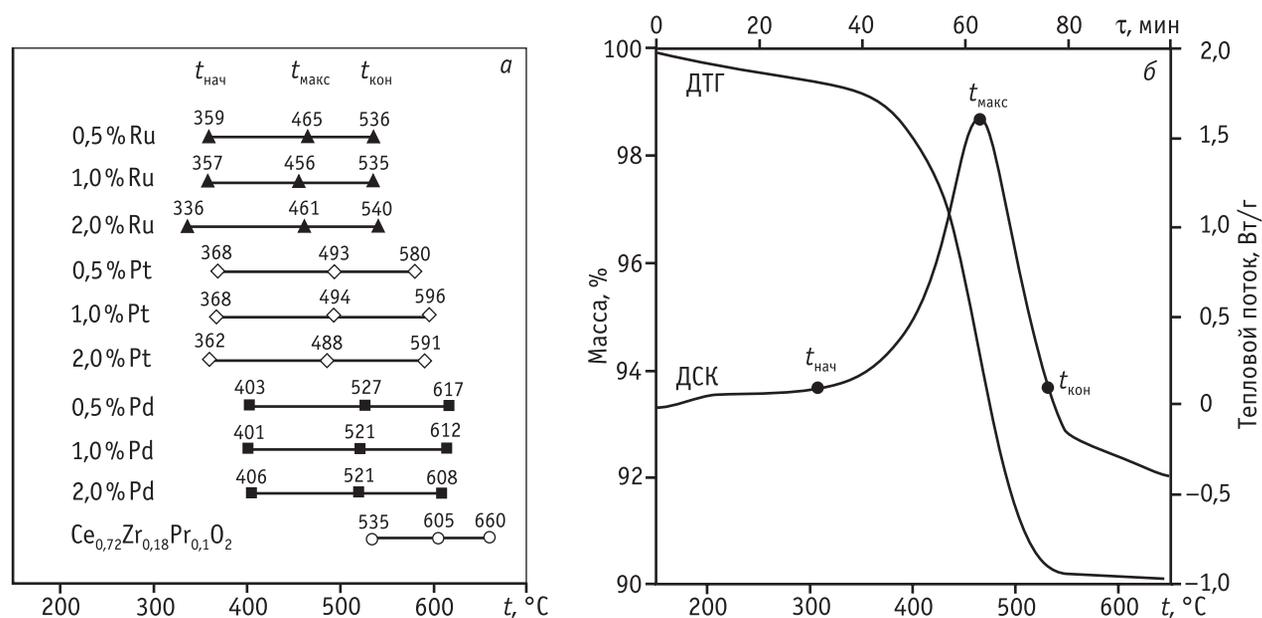


Рис. 5. Характеристические температуры окисления сажи на $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{M}/\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$, где M – Pt, Pd, Ru (а) и окисление сажи в присутствии 0,5%Ru/ $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ (б)

рийсодержащих катализаторов с аналогичными параметрами для смеси сажи и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который, как известно, не проявляет каталитических свойств в процессе окисления сажи [26].

Несмотря на использование условий «слабого контакта», все исследованные образцы проявили заметную активность в окислении сажи (рис. 5). Наибольшую активность проявили рутениевые образцы, для которых характерно снижение температуры начала окисления примерно на 190 °C и понижение температуры полного окисления примерно на 120 °C по сравнению с теми же параметрами, полученными для носителя (без импрегнирования благородными металлами). Платиновые образцы показали меньшую каталитическую активность: снижение температуры начала окисления составило ≈ 170 °C, полного окисления — на 60–80 °C ниже, чем для дожигания в присутствии носителя. Наименее активными оказались палладиевые катализаторы, для которых снижение температур начала и конца окисления составило 130 и 50 °C соответственно.

Результаты исследования процесса окисления сажи в присутствии 2%Ru/ $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ согласуются с данными, полученными авторами [26, 27]. Для катализатора 2%Ru/ CeO_2 характеристические температуры $t_{\text{нач}}$ и $t_{\text{кон}}$ составляют соответственно 490 и 582 °C [23], а при использовании синтезированного в настоящей работе катализатора 2%Ru/ $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ процесс начинается уже

при 336 °C и завершается при 540 °C. В данном случае причиной проявляемой более высокой активности является различная химическая предистория катализаторов. Так, при получении 2%Ru/ CeO_2 нанесение проводили из раствора $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, затем прокачивали в атмосфере воздуха в течение 4 ч при 600 °C [26]. По-видимому, в данном случае рутений присутствует в виде RuO_2 . При синтезе 2%Ru/ $\text{Ce}_{0,72}\text{Zr}_{0,18}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ в качестве прекурсора использовали ацетилацетонат рутения с последующим прокачиванием и восстановительной обработкой. При этом происходило, согласно вышеприведенным результатам XANES и EXAFS, формирование двух фаз: RuO_2 и Ru. Это приводило к увеличению каталитической активности за счет наличия фазы металлического рутения, что способствовало более интенсивному протеканию редокс-процесса $\text{Ru}^0/\text{Ru}^{4+}$. Вероятно, что определенный вклад в повышение активности вносит использование носителя, обладающего более дефектной структурой за счет присутствия ионов Ce^{3+} и Pr^{4+} , которые участвуют в редокс-процессах $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$. Следует отметить, что для рассмотренной системы характерен синергетический эффект [25, 26].

Увеличение количества активного компонента с 0,5 до 2 % практически не влияет на активность катализатора в процессе окисления сажи. При этом понижение температуры окисления составляет 10–20 °C, поэтому для практического использова-

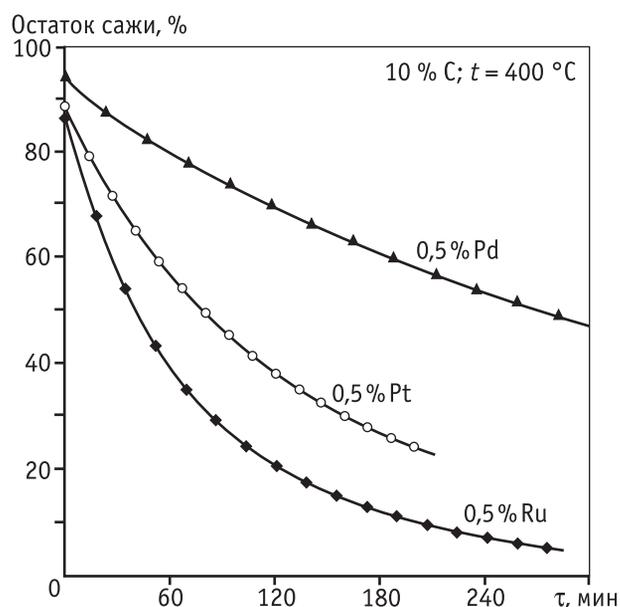


Рис. 6. Изотермическое окисление сажи на катализаторах $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ при температуре 400 °C

ния представляет интерес применение катализаторов с низким содержанием активного компонента (0,5 %).

В условиях работы каталитического нейтрализатора дизельных выбросов наиболее важным является процесс медленного окисления сажи в изотермических условиях, т.е. в условиях «слабого» контакта при температуре выхлопных газов дизельного двигателя (около 400 °C). Полученные результаты представлены на рис. 6.

Наибольшую каталитическую активность проявил рутениевый образец, наименьшую — палладиевый. Скорость окисления сажи максимальна в начале процесса и снижается по мере уменьшения количества сажи. Максимальная скорость сгорания сажи составляет: Pd — 27,7, Ru — 81,6, Pt — 64,1 мг/(ч·г); средняя в течение первых трех часов: Pd — 12,3, Ru — 27,5, Pt — 22,9 мг/(ч·г).

Каталитическая активность изученных образцов возрастает в ряду Pd → Pt → Ru. Рутениевые образцы проявляют более высокую активность по сравнению с платиновыми и палладиевыми катализаторами, что, вероятно, обусловлено образованием поверхностных каталитически активных соединений.

Типичные количества сажи, вырабатываемые двигателем при движении автомобиля со скоростью 90 км/ч, варьируют от 3 до 11 г за час работы [17]. Для детоксикации сажи в вышеуказанных интервалах необходимо 37–135 г катализатора

$0,5\%Ru/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$. При этом содержание активного компонента составляет 0,19–0,68 г благородного металла, что ниже используемого количества в настоящее время.

Заключение

Проведенные исследования показали перспективность применения катализаторов $M/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, где M — Pt, Ru, Pd, в качестве компонента сажевого фильтра. Наиболее активными являются рутенийсодержащие катализаторы, что обусловлено не только природой нанесенного компонента, но и относительно слабо выраженным взаимодействием металл — носитель по сравнению с платиновыми и палладиевыми образцами. Высокая активность $0,5\%Ru/Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$ создает возможность проведения эффективной очистки дизельных выбросов от сажи при использовании относительно небольшого содержания благородного металла. Замена дорогостоящих Pt и Pd на значительно более дешевый рутений позволит существенно снизить стоимость каталитического нейтрализатора.

Результаты проведенных исследований показывают высокую активность нанесенных катализаторов в процессе дожигания сажи. Снижение температуры окисления сажи и увеличение скорости ее выгорания даже в условиях «слабого» контакта с катализатором, характерного для реальных систем, говорят о перспективности применения полученных материалов в каталитических нейтрализаторах дизельных выбросов. Наиболее активной из исследованных систем является система $Ce_{0,72}Zr_{0,18}Pr_{0,1}O_2$, содержащая нанесенный рутений.

Литература

1. Steenland K., Deddens J., Stayner L. Diesel exhaust and lung cancer in the trucking industry: Exposure—response analyses and risk assessment // Am. J. Ind. Med. 1998. Vol. 34. P. 220.
2. International Agency for Research on Cancer. IARC: Diesel Engine Exhaust Carcinogenic. (Press Release No. 213), 2012.
3. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Tarasov A.B., Dobrovolskii Y.A., Tretyakov Y.D. Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process // Appl. Catal. A: General. 2009. Vol. 362. P. 20

4. Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В. Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов $M_{0,1}Zr_{0,18}Ce_{0,72}O_2$, где М — РЗМ в реакции окисления монооксида углерода // Катализ в промышленности. 2013. № 3. С. 54—59.
5. Reyes P., Konig M.E., Pecchi G., Concha I., Lopez Granados M., Fierro J.L.G. O-xylene hydrogenation on supported ruthenium catalysts // Catal. Lett. 1997. Vol. 46. P. 71.
6. Gandaо Z., Coq B., Menorval L.C., Tichit D. Comparative behavior of extremely dispersed Pt/Mg(Al)O and Pt/Al₂O₃ for the chemisorption of hydrogen, CO and CO₂. // Applied Catalysis A. 1996. Vol. 147. P. 395—406.
7. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Тригуб А.Л., Хлебников А.С., Низовский А.И., Худорожков А.К., Бекк И.Э., Бухтияров В.И. In situ ячейка для исследования структуры катализаторов с использованием синхротронного излучения // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51. С. 26—32.
8. Ravel B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // J. Synchrotron rad. 2005. Vol. 12. P. 537.
9. Ankudinov A.L. Real-space multiple-scattering calculation of XANES // Phys. rev. B. 1998. Vol. 58. P. 7565.
10. Zhang F., Jin Q., Chan S.W. Ceria nanoparticles: Size, size distribution, and shape // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 4319.
11. Nagai Y., Hirabayashi T., Dohmae K., Takagi N., Minami T., Shinjoh H., Matsumoto S. Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide—support interaction // Journal of Catalysis. 2006. Vol. 242. P.103—109.
12. Bera P., Patil K.C., Jayaram V., Subbanna G.N., Hegde M.S. Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal—Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation // Journal of Catalysis. 2000. Vol. 196. P. 293—301.
13. Wong J., Lytle F. W., Messmer R.P., Maylotte D.H. K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds // Physical Review B. 1984. Vol. 30. P. 5596.
14. Arcon I., Mirtic B., Kodre A. Determination of Valence States of Chromium in Calcium Chromates by Using X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy (pages 222—224) // Journal of the American Ceramic Society. 1998. Vol. 81. P. 222.
15. Pantelouris A., Modrow H., Pantelouris M., Hormes J., Reinen D. The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption near edge spectra of selected chromium compounds // Chemical Physics. 2004. Vol. 300. P. 13.
16. Iztok Arcon, Andreja Bencan, Alojz Kodre, Marija Kosec. X-ray absorption spectroscopy analysis of Ru in La₂RuO₅ // X-Ray Spectrometry. 2007. Vol. 36. P. 301—304.
17. Bearden J.A., Burr A.F. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels // Rev. Mod. Phys. 1967. Vol. 39. P. 125—142.
18. Yoshida H., Nonoyama S., Yazawa Y., Hattori T. Quantitative Determination of Platinum Oxidation State by XANES Analysis // Physica Scripta. 2005. Vol. T. 115. P. 813—815.
19. Matthew D. Hall, Garry J. Foran, Mei Zhang, Philip J. Beale, Trevor W. Hambley. XANES Determination of the Platinum Oxidation State Distribution in Cancer Cells Treated with Platinum(IV) Anticancer Agents // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 7524—7525.
20. Bera P., Priolkar K.R., Gayen A., Sarode P.R., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R., Jayaram V., Subbanna G.N. Ionic Dispersion of Pt over CeO₂ by the Combustion Method: Structural Investigation by XRD, TEM, XPS, and EXAFS // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 2049—2060.
21. Takeguchi T., Manabe S., Kikuchi R., Eguchi K., Kanazawa T., Matsumoto S., Ueda W. Determination of dispersion of precious metals on CeO₂-containing supports // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 293. P. 91—96.
22. Гуляев П.В. Взаимодействие палладия с поверхностью церий-содержащих носителей и роль поверхностных фаз в реакции окисления СО // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2010.
23. Vargas E., Simakov A., Rangel R., Castillyn F. CO oxidation over Ce-Ru-O catalysts // 20th North American Catalysis Meeting. Houston. Texas. 2007.
24. Singh P., Hegde M.S. Ce_{1-x}Ru_xO_{2-d} (x = 0.05, 0.10): A New High Oxygen Storage Material and Pt, Pd-Free Three-Way Catalyst // Chem. Mater. 2009. Vol. 21. P. 3337.
25. Hosokawa S., Taniguchi M., Utani K., Kanai H., Imamura S. Affinity order among noble metals and CeO₂ // Applied Catalysis A: General. 2005. Vol. 289. P. 115—120.
26. Ауад С., Сааб Е., Аби-Афд Е., Абукаис А. Окисление сажи и летучих органических веществ на рутений-цериевых катализаторах // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 893—898.
27. Aouad S., Abi-Aad E., Aboukais A. Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. Vol. 88. P. 249.
28. Залетова Н.В., Туракулова А.О., Кунцев С.В., Лунин В.В. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2009. Т. 50. № 1. С. 3.