

УДК 544.478.1

РАЗРАБОТКА МНОГО-КОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

П. И. Кириенко

Аспирант*

Контактный тел.: 050-573-00-09

E-mail: Pavlo_Kirienko@ukr.net

Н. А. Попович

Магистрант**

Контактный тел.: 068-364-38-85

E-mail: njatjafka@inbox.ru

С. А. Соловьев

Старший научный сотрудник*

Контактный тел.: 067-525-88-00, (044) 525-66-70

E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского

пр-т Науки, 31, г. Киев, Украина, 03028

Ю. В. Князев

Кандидат технических наук, доцент**

Контактный тел.: (044) 454-97-35

E-mail: trntazht@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

О. О. Слипец

Магистрант**

Контактный телефон: 096-574-82-77

**Кафедра «Технология неорганических веществ и

общая химическая технология»

НТУ «Киевский политехнический институт»

пр-т Победы, 37, корп. 40, г. Киев, 03056

Е. А. Соловьева

Младший научный сотрудник

Институт биокolloидной химии им.Ф.Д.Овчаренко

пр. Вернадского, 42, г.Киев, Украина, 03142

Контактный тел.: 063-401-08-23, (044) 424-03-78

Вивчено вплив промоторів (Pt, Pd), модифікуючих добавок (CeO₂, CeO₂-ZrO₂) та вторинного носія (γ-Al₂O₃) на фізико-хімічні властивості каталізатора Co₃O₄/кордієрит в реакціях трьохкомпонентних перетворень (CO/NO_x/C_nH_m)

Ключові слова: оксид кобальту, промотор, вторинний носій, кордієрит, реакції трьохкомпонентних перетворень

Изучено влияние промоторов (Pt, Pd), модифицирующих добавок (CeO₂, CeO₂-ZrO₂) и вторичного носителя (γ-Al₂O₃) на физико-химические свойства каталитатора Co₃O₄/кордиерит в реакциях трехкомпонентных превращений (CO/NO_x/C_nH_m)

Ключевые слова: оксид кобальта, промотор, вторичный носитель, кордиерит, реакции трехкомпонентных превращений

The influence of promoters (Pt, Pd), modifying additives (CeO₂, CeO₂-ZrO₂) and the second supporter (γ-Al₂O₃) on the Co₃O₄/cordierite physico-chemical properties were studied in the three-way conversions reactions (CO/NO_x/C_nH_m)

Key words: cobalt oxide, promoter, second supporter, cordierite the three-way conversions

1. Введение

Для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) используются катализаторы на

основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенных на керамические или металлические блоки сотовой структуры [1]. Эти катализаторы эффективны в процессах одновременной нейтрализации CO, NO_x и угле-

водородов, но также являются достаточно дорогостоящими. На их изготовление расходуется значительная часть ежегодно добываемых платиновых металлов [2]. Поэтому минимизация содержания платиновых металлов в составе катализаторов трехкомпонентных превращений ($\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$) является в настоящее время одной из важнейших задач научных исследований и практических разработок [3].

Альтернативой катализаторам на основе платиновых металлов могут быть многокомпонентные каталитические системы, в состав которых входят оксиды переходных металлов (или их комбинация с оксидами редкоземельных элементов), промотированные небольшими количествами металлов платиновой группы [4,5]. Значительный интерес в этом плане представляет оксид кобальта (Co_3O_4) [6], а также смеси оксидов кобальта и церия [4,7,8], промотированные палладием. При введении палладия в состав оксидных кобальтовых и кобальт-цериевых композиций наблюдается синергетический эффект увеличения их активности в окислительно-восстановительных реакциях [4,6]. В процессе синтеза катализаторов на основе оксидов кобальта и церия происходит образование поверхностных оксидных кластеров типа Co-Ce-O, которые являются более активными по сравнению с индивидуальными CoO_x и CeO_2 в реакциях окисления CO, гексана, а также дизельной сажи [4,7]. Особенностью оксидных кобальт-цериевых систем является также повышенная стойкость к действию паров воды, что очень важно для процессов нейтрализации выхлопных газов ДВС, поскольку H_2O - один из продуктов сгорания моторного топлива [9].

Кроме того, каталитические композиции палладия и оксидов переходных металлов в ряде случаев проявляют более высокую устойчивость к действию серосодержащих соединений, чем $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [10].

Важным компонентом структурированных катализаторов является вторичный носитель. Роль вторичного носителя заключается в формировании нужной морфологии поверхности, обеспечении стабильной и прочной связи каталитически активных компонентов с материалом основы. Вторичный носитель способствует увеличению дисперсности активного компонента и повышению производительности, что позволяет минимизировать содержание платиновых металлов в составе катализаторов. Наиболее часто в качестве вторичного носителя используют низкотемпературные формы оксида алюминия с различными модифицирующими добавками [11].

При приготовлении нанесенных катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов, может иметь место негативное влияние вторичного носителя, в частности оксида алюминия, на активность катализатора, обусловленное проявлением т.н. «эффекта сильного взаимодействия» [12].

Целью данной работы является выяснения возможности снижения содержания платиновых металлов в составе катализаторов очистки выхлопных газов ДВС путем использования для этих процессов катализаторов на основе оксидов переходных металлов, промотированных добавками металлов платиновой группы, и содержащих в качестве модифицирующих добавок ОРЗЭ.

Для решения этой задачи предполагается изучить:

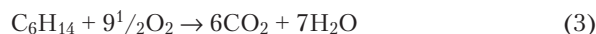
- влияния палладия и платины на каталитические свойства катализатора Co_3O_4 /кордиерит в модельных реакциях трехкомпонентных превращений ($\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$);
- влияния оксида церия(II) и смеси оксидов церия(II) и циркония(II) на каталитические свойства промотированного оксиднокобальтового катализатора в исследуемых реакциях;
- влияние вторичного носителя – оксида алюминия на активность указанных каталитических систем.

2. Экспериментальная часть

В качестве носителя катализаторов использовали керамические блочные матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2$), основные характеристики которых приведены в работе [11]. Катализаторы готовили путем нанесения компонентов на фрагмент блока в следующем порядке: оксид алюминия; оксид кобальта или смесь оксидов Co, Ce, Zr; палладий или платина. Вторичный носитель (высокодисперсный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) наносили методом пропитки из раствора оксинитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) по методике, описанной в [11]. Формирование каталитического покрытия осуществляли путем пропитки носителя по влагеомкости водными растворами солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 с последующей сушкой на воздухе при температуре 110 °С и прокалкой при 600 °С для образования на поверхности блока необходимых фаз активных компонентов.

Для проведения исследований были приготовлены катализаторы следующего состава нанесенной фазы: 5% Co_3O_4 ; 0,1%Pt; 0,1%Pd; 0,2%Pd; 0,1%Pt/5% Co_3O_4 ; 0,1%Pd/5% Co_3O_4 ; 0,1%Pd/2% Co_3O_4 +3,5% CeO_2 ; 0,1%Pd/2% Co_3O_4 +2,7% CeO_2 ; 0,1%Pt/4,8% Al_2O_3 ; 0,1%Pd/ Co_3O_4 /4,8% Al_2O_3 ; 0,1%Pd/ Co_3O_4 /9% Al_2O_3 .

Активность катализатора характеризовали конверсией CO в реакциях (1), (2) и гексана в реакции (3):



Использовали следующие составы реакционных смесей в гелии (% об.): CO – 0,2, O₂ – 1,0 (1); CO – 0,2, NO – 0,2 (2); C₆H₁₄ – 0,3, O₂ – 5,0 (3). Опыты проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока 20000 ч⁻¹ на фрагменте каталитического блока диаметром 8 мм и высотой 13 мм (вес - 0,33 г) помещенного в кварцевый реактор. Анализ компонентов и продуктов реакции – хроматографический (Кристаллюкс 4000М, колонки - NaX (CO, O₂, NO) и Полисорб-1 (N₂O, CO₂)).

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) в проточной установке с непрерывным хроматографическим контролем количества водорода, расходомером на восстановление. Использовали газовую смесь, содержащую 10,0% об. H₂ в аргоне. Навеска катализатора

- 0,5 г, скорость повышения температуры - 17 град.мин⁻¹ в интервале 20-650 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE в монохроматизированном (никелевый фильтр) CuK α -излучении ($\lambda=0,154$ нм), состав анализировали с использованием базы данных PDF-2 2006.

Морфологию поверхности изучали методами электронных сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии на приборах JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром JED-2300 и SELMI ПЕМ-125К, соответственно.

Для оценки структурно-размерных характеристик катализаторов и морфологии их поверхности методами РФА и ПЭМ были приготовлены массивные образцы с такими же соотношениями и очередностью введения компонентов, как и в нанесенных катализаторах.

Удельную поверхность образцов определяли хроматографическим методом по тепловой десорбции аргона на приборе ГХ-1.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние Pd и Pt на активность катализатора Co₃O₄/кордиерит

На рис. 1 приведены результаты исследования активности приготовленных катализаторов в реакциях окисления СО кислородом (а) и оксидом азота(II) (б), а также глубокого окисления гексана кислородом (в).

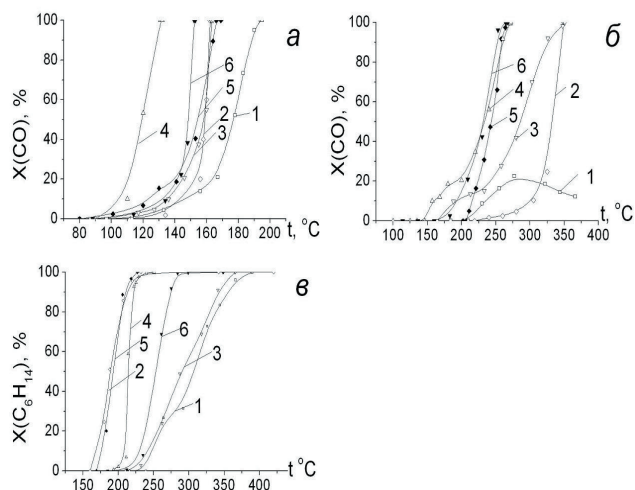


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии СО в реакциях СО+О₂ (а) и СО+НО (б) и гексана в реакции

C₆H₁₄+O₂ (в) на катализаторах:
 1-Co₃O₄/кордиерит; 2-0,1%Pt/кордиерит;
 3-0,1%Pd/кордиерит; 4-0,2%Pd/кордиерит;
 5-0,1%Pt/5%Co₃O₄/кордиерит;
 6-0,1%Pd/5%Co₃O₄/кордиерит

Сопоставление зависимостей на рис.1 показывает, что добавка палладия и платины увеличивает активность оксиднокобальтового катализатора в реакциях окисления СО и гексана. Непромотированный оксиднокобальтовый катализатор в реакции СО+НО (рис. 1-а, кривая 1) имеет низкую активность (< 20% конверсии СО), поскольку при температурах 350⁰ С и выше происходит его частичное восстановление в условиях

катализа до низших оксидов кобальта. Увеличение стабильности работы оксиднокобальтового катализатора после промотирования его палладием может быть обусловлено образованием активных центров, типа кластеров, которые включают катионы переходного металла и металла платиновой группы, что способствует формированию дополнительных кислородных вакансий, вследствие чего кислород в каталитической композиции становится более подвижным [13,14]. Это наблюдалось нами как сдвиг температуры максимума на кривых ТПВВ (рис. 2, кривые 1-3) в область более низких температур и появлением нового низкотемпературного пика. Следует отметить, что наличие низкотемпературного пика наблюдали также при ТПВ-СО [4] и его присутствие в спектре ТПВВ не может быть связано со спилловером атомарного водорода с палладия на оксидную составляющую катализатора.

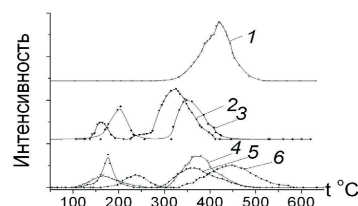


Рис. 2. Профили кривых температурной зависимости восстановления водородом катализаторов:

1-Co₃O₄/кордиерит; 2-0,1%Pt/Co₃O₄/кордиерит;
 3- 1%Pd/Co₃O₄/кордиерит;
 4-0,1%Pd/Co₃O₄-CeO₂/кордиерит;
 5-0,1%Pd/Co₃O₄-CeO₂-ZrO₂/кордиерит;
 6-Pd/Co₃O₄/Al₂O₃/кордиерит

Особо существенным является то, что катализатор 0,1%Pd/5%Co₃O₄/кордиерит в реакции СО+НО (рис. 1-б, кривая 6) не уступает по активности палладиевому катализатору, который содержит 0,2%Pd (рис. 1-б, кривая 4).

Известно, что механизм восстановления NO монооксидом углерода на металлах платиновой группы, в частности на Pd, включает стадию диссоциативной адсорбции оксида азота(II) [20]. В работе [15] показано, что палладий в составе катализатора Pd-Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ обеспечивает спилловер образовавшегося кислорода на оксид кобальта, где происходит его взаимодействие с монооксидом углерода. За счет этого преодолевается кислородная пассивация катализатора Pd-Co₃O₄/ γ -Al₂O₃ и обеспечивается высокая активность в реакции восстановления оксидов азота. Поэтому следует ожидать, что активность палладий-оксиднокобальтовых катализаторов в реакциях СО+О₂ и СО+НО должна изменяться симбатно. При сопоставлении зависимостей, приведенных на рис. 1-а и рис. 1-б видно, что промотирование оксиднокобальтового катализатора палладием увеличивает его активность в реакции окисления СО как кислородом, так и NO.

Роль платинового металла в составе катализатора Pd-Co₃O₄/кордиерит проявляется также в увеличении стабильности фазы Co₃O₄. Это может быть обусловлено тем, что палладий облегчает межфазную диффузию атомарного кислорода, образовавшегося в следствии диссоциации NO, на оксидную составляющую катализатора и тем самым поддерживает ее в окисленном состоянии.

Среди исследованных реакций трехкомпонентных превращений трехкомпонентных превращений ($\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$) палладийсодержащие катализаторы уступают по активности платиносодержащим только в $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{O}_2$, что связано со специфическими свойствами платины, которая является более активной, по сравнению с палладием, в реакциях глубокого окисления углеводородов [11]. При сопоставлении температуры достижения 90% конверсии гексана на образцах, содержащих 0,2% палладия (рис. 1-в, кривая 4) и 0,1% платины (рис. 1-в, кривая 2) видно, что она практически одинакова. Поскольку стоимость платины в четыре раза выше, чем палладия, можно ожидать, что использование палладия вместо платины в каталитических нейтрализаторах выхлопных газов ДВС может быть оправданным с экономической точки зрения.

3.2. Влияние CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ на активность катализаторов $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$

На рис. 3 приведены температурные зависимости конверсии CO , NO и C_6H_{14} , которые позволяют оценить влияние CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ на активность палладий-оксиднокобальтового катализатора. Введение диоксида церия в состав катализатора $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ увеличивает его активность в реакциях окисления CO кислородом и оксидом азота(II) (рис. 3-а,б). Диоксид циркония способствует увеличению активности катализатора $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\text{кордиерит}$ только в отношении реакции окисления CO кислородом (рис. 3-а).

Одной из причин увеличения активности катализатора 0,1%Pd/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ при введении оксида церия может быть повышение подвижности кислорода на границе раздела фаз оксидов кобальта и церия за счет образования каталитически активных кластеров типа Co-Ce-O [7,8].

Причиной повышения активности палладий-оксиднокобальтовой композиции при введении модифицирующих добавок CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ может быть как образование новых фаз или твердых растворов, так и изменение дисперсности активных компонентов на поверхности катализатора. Для выяснения этого были проведены исследования катализаторов методами РФА и ПЭМ.

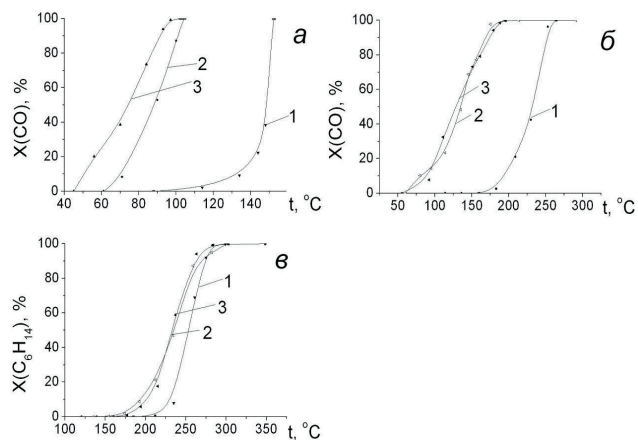


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии CO в реакциях $\text{CO} + \text{O}_2$ (а) и $\text{CO} + \text{NO}$ (б) и гексана в реакции $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{O}_2$ (в) на катализаторах: 1-0,1%Pd/5% Co_3O_4 /кордиерит; 2-0,1%Pd/2% Co_3O_4 -3,5% CeO_2 /кордиерит; 3-0,1%Pd/2% Co_3O_4 -2,7% CeO_2 -0,8% ZrO_2 /кордиерит

Рентгеновские дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 4.

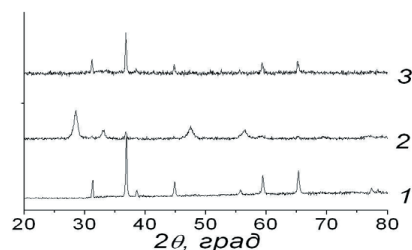


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 - Co_3O_4 ; 2 - $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$; 3 - $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

В дифрактограмме оксиднокобальтовой композиции (рис. 4, 1) присутствуют дифракционные пики, которые отвечает оксиду кобальта структуры шпинели Co_3O_4 (CoCo_2O_4): $2\theta = 31,35^\circ; 36,90^\circ; 44,90^\circ; 59,40^\circ; 55,90^\circ; 59,40^\circ$.

Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 44 нм. В дифрактограмме оксидной кобальт-цериевой композиции (рис. 4, 2) идентифицированы мелкодисперсные фазы Co_3O_4 структуры шпинели (CoCo_2O_4) ($2\theta = 31,35^\circ; 36,90^\circ; 44,90^\circ; 59,40^\circ; 55,90^\circ; 59,40^\circ$) и CeO_2 структуры флюорита ($2\theta = 28,65^\circ; 33,10^\circ; 47,75^\circ; 56,75^\circ; 59,05^\circ$), со средним размером частиц для Co_3O_4 – 26 нм и для CeO_2 – 14 нм.

Совместных соединений оксидов кобальта и церия не обнаружено, но наблюдается значительное уменьшение интенсивности дифракционных пиков, принадлежащих Co_3O_4 , что может быть связано с образованием твердых растворов оксидов кобальта и церия [7,16].

В работе [4] установлено, что на границе раздела Co_3O_4 и CeO_2 происходит стабилизация кобальта в степени окисления, выше стехиометрической. Также авторы данной работы полагают, что в местах контакта наночастиц Co_3O_4 и CeO_2 происходит увеличение длины связи Co-O и кислород поверхности на границе раздела оксидных фаз становится более подвижным по сравнению с индивидуальными оксидами.

Результаты исследования катализаторов методом ТПВВ показывают, что введение CeO_2 и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ способствует снижению температуры начала восстановления катализатора $\text{Pd-Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ (рис. 4, кривые 4 и 5).

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что повышение активности катализатора $\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ после модифицирования его оксидом церия является результатом взаимодействия компонентов катализатора на границе раздела фаз с образованием твердых растворов, что облегчает диффузию кислорода от CeO_2 к Co_3O_4 [4,7].

На рис. 5 приведены результаты исследования образцов методом ПЭМ. Из приведенных микрофотографий видно (рис. 5-а,б), что введение оксида церия способствует уменьшению размеров кристаллитов каталитической композиции по сравнению с индивидуальным оксидом кобальта, что согласуется с результатами РФА. Стабилизирующая роль оксида церия состоит в том, что он локализуется между микрокристаллами оксида кобальта, препятствуя агломерации

бинарной оксидной композиции [17]. При частичной замене оксида церия на оксид циркония (рис. 5-в) наблюдается дальнейшее уменьшение размеров кристаллитов каталитической композиции.

Это может быть обусловлено тем, что оксид циркония термостабилизирует оксид церия [18] и способствует повышению дисперсности композиции в целом.

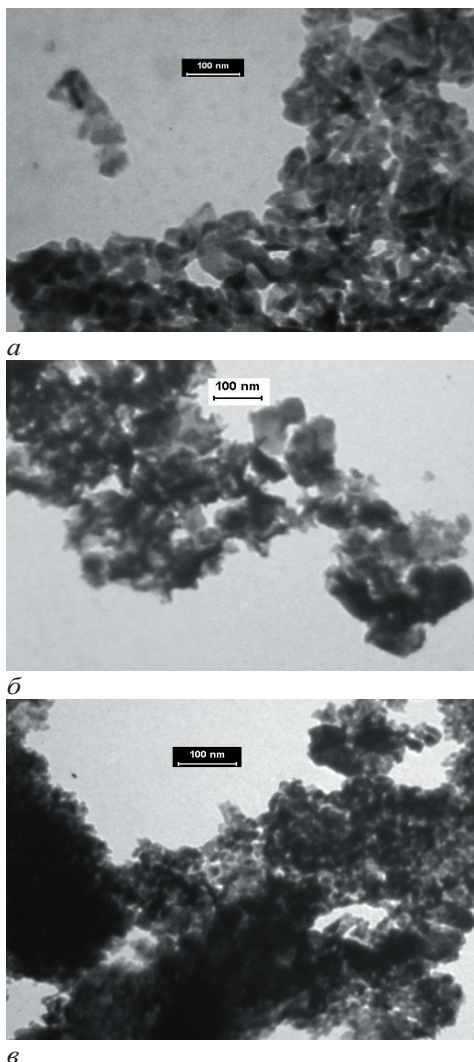


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ композиций: Co_3O_4 (а), $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ (б) и $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (в)

Результаты исследования методом СЭМ (рис. 6) свидетельствуют о достаточно однородном распределении каталитического покрытия на поверхности кордиерита.

Результаты полукачественного анализа различных участков поверхности катализатора $0,1\%\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с глубиной сканирования $0,5\ \mu\text{м}$ показали, что в приповерхностном слое концентрация оксида кобальта составляет $17\pm 25\%\text{мас.}$, а палладия $-0,4\pm 0,65\%\text{мас.}$

Следовательно, основное количество активного компонента находится на внешней поверхности катализатора, в зоне, максимально доступной для протекания реакции.

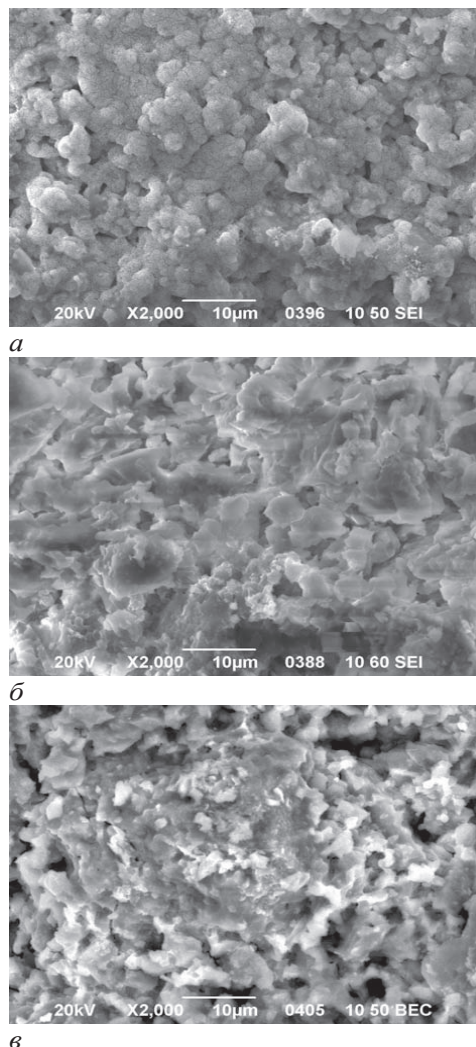


Рис. 6. Микрофотографии СЭМ образцов катализатора: $0,1\%\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{кордиерит}$ (а), $0,1\%\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\text{кордиерит}$ (б) и $0,1\%\text{Pd}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{кордиерит}$ (в)

Такая локализация активных компонентов катализатора достигается благодаря использованию в качестве носителя катализатора керамических блочных матриц сотовой структуры, изготовленных из материала с низкой пористостью – синтетического кордиерита.

Известно, что в реакциях глубокого окисления углеводородов на металлах платиновой группы лимитирующей стадией является разрыв связи R-H (C-H) [19]. Поэтому причина повышения активности катализаторов при повышении содержания от $0,1\%$ вес. до $0,2\%$ вес. в реакции глубокого окисления гексана понятна (рис. 1-в, кривые 3,4). Для объяснения различной активности многокомпонентных катализаторов, содержащих одинаковое количество палладия, но отличающихся по составу оксидных составляющих (рис.3, кривые 2-4), необходимо учитывать возможность глубокого окисления гексана на поверхности Me_xO_y ($\text{Me}=\text{Co}, \text{Ce}$) по механизму Марса-ван-Кревелена, контролирующей стадией которого является реокисление активных центров [7]. Наличие оксида церия(IV) интенсифицирует стадию реокисления поверхности, поскольку CeO_2 является дополнительным источником кислорода [7] и это обуславливает повы-

шение активности церийсодержащего катализатора Pd/(Co₃O₄+CeO₂) в отношении реакции окисления гексана по сравнению с Pd/Co₃O₄.

При сопоставлении зависимостей на рис. 1 и 3 видно, что активность катализатора 0,1%Pd/Co₃O₄-CeO₂/кордиерит в реакциях окисления CO кислородом и монооксидом азота выше, контакта 0,2%Pd/кордиерит содержащего вдвое больше палладия. Такой результат является аргументом в пользу того что, использование в качестве активного компонента катализаторов трехкомпонентных превращений оксидной композиции Co₃O₄-CeO₂, промотированной добавкой палладия, позволит снизить содержание платиновых металлов в составе катализаторов нейтрализации выбросов ДВС.

3.3. Влияние вторичного носителя (Al₂O₃) на активность катализатора Pd/Co₃O₄/кордиерит

Нанесение вторичного носителя в виде высокодисперсного γ -Al₂O₃ обеспечивает существенное увеличение удельной поверхности керамических блочных матриц из синтетического кордиерита:

| Носитель: | Удельная поверхность, м ² /г: |
|---|--|
| кордиерит | 0,45 |
| 4,8%Al ₂ O ₃ /кордиерит | 6,0 |
| 9%Al ₂ O ₃ /кордиерит | 9,0 |

На рис. 7 приведены температурные зависимости конверсии, характеризующие влияние вторичного носителя (Al₂O₃) на активность палладий-оксиднокобальтового катализатора в исследуемых реакциях. Как видно из результатов экспериментов, наличие оксида алюминия не способствует увеличению активности катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода (рис. 7-а) и гексана (рис. 7-в). Для реакции CO+NO оптимальным является катализатор, содержащий в качестве вторичного носителя 4,8% Al₂O₃ (рис. 7-б, кривая 2). Увеличение количества оксида алюминия в катализаторе 0,1%Pd/Co₃O₄/Al₂O₃/кордиерит приводит к снижению активности в данной реакции.

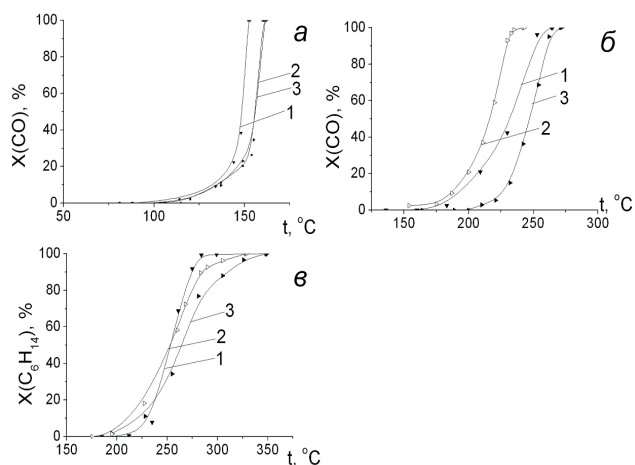


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии CO в реакциях CO+O₂ (а) и CO+NO (б) и гексана в реакции C₆H₁₄+O₂ (в) на катализаторах:
1-0,1%Pd/Co₃O₄/кордиерит;
2-0,1%Pd/Co₃O₄/4,8%Al₂O₃/кордиерит;
3-0,1%Pd/Co₃O₄/9%Al₂O₃/кордиерит

Результаты ТПВВ показывают, что у образца катализатора, который содержит оксид алюминия (рис. 2, кривая 6), температура начала восстановления и максимума на кривой ТПВВ смещены в более высокотемпературную область, по сравнению с образцом без Al₂O₃ (рис. 2, кривая 3).

Следовательно, наличие оксида алюминия приводит к увеличению прочности связи кислорода с катализатором и, соответственно, к снижению его активности в окислительно-восстановительных реакциях, что может быть следствием образования менее активной композиции в результате топочимических реакций между оксидами кобальта и алюминия, проявлением эффекта «сильного взаимодействия» активного компонента с носителем [12].

Исследования методом РФА (рис. 2, кривая 3) показали, что при температуре приготовления катализатора имеет место образование смешанного оксида алюминия и кобальта структуры шпинели - CoAl₂O₄ (2 θ = 18,95°; 31,2°; 36,8°; 55,55°; 58,4°; 65,15°), который в реакциях с участием молекулярного кислорода является менее активным по сравнению с Co₃O₄ [12].

Некоторое увеличение активности в реакции CO+NO палладий-оксиднокобальтового катализатора, содержащего 4,8% Al₂O₃ (рис. 7-б, кривая 2), может быть обусловлено повышением дисперсности палладия, который отвечает за диссоциативную адсорбцию оксида азота, а также кислотно-основными свойствами поверхности катализатора.

В целом можно констатировать, что наличие вторичного носителя в виде оксида алюминия не способствует повышению активности каталитических систем на основе оксида кобальта в процессах трехкомпонентной очистки газовых выбросов ДВС.

Выводы

Таким образом, показано, что введение промоторов (Pd, Pt) и модифицирующих добавок (CeO₂, CeO₂-ZrO₂) в состав оксиднокобальтового катализатора приводит к повышению его активности в модельных реакциях трехкомпонентных превращений (CO/NO/C_nH_m).

Это может быть обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением новой низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у непромотированных оксидных катализаторов.

Присутствие оксида алюминия как вторичного носителя не приводит к повышению активности данных каталитических композиций в связи с проявлением эффекта «сильного взаимодействия» между Al₂O₃ и Co₃O₄, следствием которого является образование малоактивной кобальт-алюминиевой шпинели.

Полученные данные свидетельствуют, что оксидные кобальтовые и кобальт-цериевые системы, нанесенные на кордиерит и промотированные палладием, могут быть альтернативой традиционным катализаторам нейтрализации выхлопных газов ДВС на основе платины, палладия и родия.

Литература

1. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives // *Catal. Today*, 2003. – 77. - N 1-2. - P.419–449.
2. Дробот Д.В., Буслаева Т.М. Редкие и платиновые металлы в XX-XXI вв. // *Рос.хим. журнал*, 2001. т. 45, №2, с.46-55.
3. Sigov A.S., Yevdokimov A.A., Shinkarenko V.V. On the global Platinum-palladium revolution and educational problems 3rd International Conference «XI'AN-PM'2008» Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and life-support spheres // *China*, 2008. - P1-4.
4. Luo J.Y., Meng M., Li X. et al. Mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ and $\text{Pd/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts: Synthesis, characterization and mechanistic study of their catalytic properties for low-temperature CO oxidation // *J. Catal.*, 2008. – 254, P 310–324.
5. Большаков А.М, Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н. и др. Химическое конструирование бинарных TWC-катализаторов для конверсии NO_x , CO и углеводородов // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005. - 13, С. 737-742.
6. Marques R., Mazri L., Da Costa S. Selective reduction of NO_x by hydrogen and methane in natural gas stationary sources over alumina-supported Pd, Co and Co/Pd catalysts Part A. On the effect of palladium precursors and catalyst pre-treatment // *Catal.Today*, 2008, V.- 137, P.-179-184.
7. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K. et al. $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation // *Catal. Lett.*, 2009. - 129, P. 149-155.
8. Dhakad M., Mitshuhashi T., Rayalu S. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation // *Catal. Today*, 2008, V. - 132, P.- 188-193.
9. Hou X.D., Wang Y.Zh., Zhao Y.X. Effect of CeO_2 Doping on Structure and Catalytic Performance of Co_3O_4 Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation // *Catal. Lett.*, 2008. - 123, P. 321–326.
10. Artizzua P., Garbowskia E., Primeta M. Catalytic combustion of methane on aluminate-supported copper oxide // *Catal.Today*, 1999. - 47, P.-83-93.
11. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. Влияние вторичного носителя $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические характеристики катализаторов трехмаршрутных превращений $\text{CO/NO}_x/\text{C}_1\text{H}_m$ // *Теорет. и эксперим. химия*, 2003. – 39, № 1, С. 50-54.
12. Solsona B., Davies Th.E., Garcia T. et. al. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts // *Appl. Catal. B.*, 2008, V.-84, P.- 176-184.
13. Bianchi C.L. TPR and XPS Investigations of $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ Catalysts Promoted with Ru, Ir and Pt // *Catalysis Letters*, 2001.-76.-N. 3–4, -P. 155-158.
14. Кириенко П.И., Соловьев С.А. Влияние Pd и оксидов редкоземельных элементов (La_2O_3 , CeO_2) на свойства катализатора Co_3O_4 /кордиерит в реакциях восстановления O_2 и NO водородом // *Теорет. и эксперим. химия*, 2009. – 45, №4. – С. 253-256.
15. Большаков А.М, Сергеева О.В., Минин В.В., и др. Спилловер кислорода при конверсии NO на Pd-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе // *Теорет.и эксперим.химия*, 2001, Т. 37, С. 86-89.
16. Лю Ч., Луо Л., Лу К. Приготовление мезопористых смешанных оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ и их каталитические свойства в реакции горения метана // *Кинетика и катализ*, 2008. –49, № 5, С. 707-712.
17. Liotta L.F, Di Carlo G., Longo A., et al. Support effect on the catalytic performance of $\text{Au/Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalysts for CO and CH_4 oxidation // *Catal. Today*, 2008, - 139, P. 174–179.
18. Di Monte R., Kaspar J. On the role of oxygen storage in three-way catalysis // *Top. Catal.* 2004, V. - 28, P. - 47-57.
19. Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Взаимодействие углеводородов с катализаторами частичного окисления // *Успехи химии*, 1998, Т. 67, № 12, С. 1175-1185.