

УДК 541.183

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СООСАЖДЕННОГО $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ

Н.В. Залетова, А.О. Туракулова, С.В. Куцев*, В.В. Лунин

(кафедра физической химии; e-mail: n_zaletova@mail.ru)

Температура окисления сажи и эффективность катализатора $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ зависят от его морфологии, определяющей площадь межзеренного контакта твердого субстрата с катализатором. Термопрограммированное восстановление в водороде до 1000°C и окисление при 500°C (редокс-циклы) приводят к увеличению подвижности кислорода в оксиде и снижают температуру горения сажи. Окисление сажи в токе воздуха на $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ приводит к активации катализатора: при повторном его использовании понижается температура окисления сажи.

Ключевые слова: оксид Ce-Zr, морфология, редокс обработка, спекание, окисление сажи.

Частицы сажи, образующиеся в результате работы дизельных двигателей, обладают высокой токсичностью [1, 2]. Очистка отработанных газов является одной из наиболее сложных и актуальных проблем защиты окружающей среды. Одним из путей решения этой задачи является создание систем, совмещающих функции фильтра и каталитического окислителя сажи [1–4]. Идея использования катализатора состоит в том, чтобы осуществить очистку, т.е. регенерацию фильтра при температуре газовых выбросов, однако ее реализация осложняется по ряду причин [3]. Процесс окисления протекает достаточно медленно из-за плохого контакта сажи с катализатором; частицы осажденной сажи малоподвижны, а их размеры не позволяют им проникнуть в микро- и мезопоры катализатора. Кроме того, в зависимости от нагрузки двигателя резко изменяются температура (от 200 до 600°C), а также состав и скорость потока выхлопного газа. В связи с этим выдвигаются следующие требования к катализаторам: они должны иметь высокую термическую стабильность, а процесс окисления в их присутствии должен протекать при низких температурах.

Оксид церия ускоряет реакцию взаимодействия сажи с кислородом и рассматривается как перспективный катализатор окисления [4]. Высокая емкость оксида по кислороду (OSC), обусловленная обратимой реакцией ($\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x} + (x/2)\text{O}_2$; $x \leq 0,5$), позволяет эффективно проводить процессы окисления [5]. Однако использование чистого оксида церия в качестве катализатора осложняется тем, что в

процессе эксплуатации он теряет свою активность за счет спекания [6, 7] и уменьшения емкости по кислороду [8].

Одним из способов повышения термической стабильности каталитической системы является введение в оксид церия добавок оксида циркония [8, 9]. Кроме того, такое модифицирование оксида церия приводит к увеличению мобильности решеточного кислорода, а также к изменению редокс-свойств системы $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [7–11], что повышает активность катализатора в окислительных процессах. Каталитические свойства смешанного оксида Ce–Zr зависят от его структуры. В зависимости от состава и методов приготовления твердый раствор $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ может быть представлен моноклинной, тетрагональной или кубической фазами [12]. Наилучшими редокс-свойствами и максимальной величиной OSC обладает композит $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0,5–0,6$), который состоит из псевдокубической τ'' -фазы [5, 13, 14].

Следует отметить, что для твердого раствора $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ наблюдается следующий уникальный феномен: окисление образца при средних температурах ($500–600^\circ\text{C}$) вслед за глубоким его восстановлением (1000°C) приводит к уменьшению температуры восстановления оксида [6, 14–21], т.е. в результате таких редокс-циклов возможно понижение температуры проведения окислительных процессов. Авторы [9, 16, 19] отмечают, что изменение свойств катализатора в результате редокс-цикла зависит не только от условий его проведения, но и от метода приготовления образ-

*Институт проблем керамики РАН.

ца, условий предварительной обработки и состава твердого раствора. Природа этого феномена до конца не выяснена, но большинство авторов связывают его с изменением фазового состава системы [18, 19]. В работах [20, 21] показано, что высокая емкость церий-циркониевых систем по кислороду сохраняется и даже увеличивается после многократных редокс-циклов, проводимых при вышеупомянутых условиях. Подобное явление авторы объясняют увеличением подвижности кислорода в твердом теле. Отмечается, что величина OSC не зависит от $S_{уд}$ и остается постоянной даже при спекании бинарного оксида. Увеличение мобильности кислорода в церий-циркониевых системах в результате редокс-циклов может привести к увеличению активности этих катализаторов в реакции окисления. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние нескольких последовательных редокс-обработок на активность $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ в реакции окисления сажи.

Регенерация фильтра предполагает его повторное использование. Представляет интерес оценить влияние регенерации или очистки фильтра от сажи на свойства катализатора. При окислении сажи на воздухе процесс можно рассматривать как редокс-цикл, в котором сажа играет роль восстановителя, а кислород воздуха замещает решеточный кислород, создавая активный кислород, который способен окислять сажу [22].

В работе изучено влияние процесса окисления сажи в токе воздуха на активность катализатора. Как отмечалось выше, на скорость окисления сажи большее влияние оказывает качество контакта сажи с катализатором [1]. Эффективность работы катализатора определяется величиной его поверхности, доступной для контакта с углеродным материалом. В случае пористых систем эта величина может отличаться от экспериментальной величины удельной поверхности [3]. Если катализатор представляет собой порошок, важную роль при возникновении контакта играют форма и размер частиц, т.е. морфология катализатора. В работе также исследовалось влияние морфологии и текстуры на процесс окисления сажи на катализаторах, прошедших предобработку: спекание и измельчение в мельнице.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. Исходный образец $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ готовили методом соосаждения. Из водного раствора солей циркония и церия ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$, фирма "Aldrich") добавлением аммиачного раствора (pH 9–10) при ин-

тенсивном перемешивании осаждали смесь гидроксидов металлов. Многократно промытый осадок сушили на воздухе, затем в печи при 110°C (12 ч). Отжиг проводили при 600°C в течение 4 ч. Далее этот образец обозначен как $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, 600. Для сравнения был приготовлен образец ($Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, 1000), полученный дополнительным прокаливанием исходного при 1000°C в течение 2 ч.

Редокс-циклы состояли из следующих стадий обработки: окисление образца при средней температуре (500–600°C) вслед за глубоким его восстановлением (1000°C). Восстановление осуществляли в термопрограммированном режиме (ТПВ) со скоростью 5 град/мин от 25 до 1000°C. Скорость потока газа (5 об.% H_2 и 95 об.% He) составляла 23 мл/мин. Изменение концентрации водорода регистрировали катарометром до и после реактора.

Образец $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, 600 измельчали в вибрационной мельнице "Fritsch Pulverisette 23" с частотой 40 Гц (40 мин).

Физико-химические методы исследования катализаторов. Удельную поверхность ($S_{уд}$) бинарных оксидов $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ определяли по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на сорбтометре "Autosorb-1". Микрофотографии (СЭМ) оксидов получали на микроскопе "Cam Scan Series 2".

Каталитические измерения. В качестве модельного материала использовали сажу "Printex-U" ("Degussa"). Средний размер частиц сажи составлял 25 нм, удельная поверхность – 100 м²/г.

Для приготовления образца смесь сажи с катализатором перетирала в агатовой ступке, как это описано в работе [4]. Содержание сажи в смеси составляло 10%. Каталитическую реакцию проводили в токе воздуха (75 мл/мин) на термоанализаторе "STA 449 C Jupiter" ("Netzsch"). Систему сажа/катализатор в количестве 20 мг нагревали со скоростью 5 град/мин в керамическом тигле (Al_2O_3) от 25 до 650°C.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены значения удельной поверхности исходного ($Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, 600) и спеченного катализаторов ($Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, 1000) после проведения редокс-обработки, а также значения удельной поверхности измельченного образца.

Как известно, на температуру и скорость реакции окисления сажи на твердых катализаторах кроме свойств самого катализатора влияют методы нанесения сажи [1]. Эффективность катализатора зависит от площади межзеренного контакта сажи и катализато-

Удельная поверхность катализатора $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 600, прошедшего различные стадии обработки

Отжиг, 1000°C	Количество редокс-циклов	Мельница, 40 Гц, 40 мин	$S_{\text{уд}}$, м ² /г
–	–	–	54
–	1	–	4
–	2	–	3
+	–	–	2
–	–	+	70

ра, которая наряду с величиной удельной поверхности определяется морфологией образца, на что указывают результаты, полученные на измельченном образце. Так, размалывание образца в мельнице приводит не только к увеличению поверхности от 54 до 70 м²/г, но и существенно меняет его морфологию (рис. 1). На рис. 1, а показано, что исходный образец представляет собой относительно гладкие кристаллиты, существенно различающиеся между собой по размеру, в то время как размолотый материал является однородной рыхлой субстанцией, практически вся поверхность которой доступна для контакта с сажей (рис. 1, б). На рис. 2 показано влияние этих факторов на температуру окисления сажи. Термическая кривая окисления сажи на исходном катализаторе (рис. 2, кривая 1) асимметрична. Выгорание сажи происходит в интервале температур от 345 до 558°C. Измельчение образца способствует понижению температуры окисления сажи (рис. 2, кривая 2), и этот процесс протекает в более узком диапазоне температур (340–493°C). Максимальная скорость

окисления ($T_{\text{макс}}$) сажи на исходном и размолотом катализаторах наблюдается при 490 и 420°C соответственно.

На рис. 2 представлена термическая кривая окисления сажи на прокаленном образце ($\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 1000) (кривая 3). Окисление сажи на прокаленном оксиде происходит при более высокой температуре (516°C) по сравнению с исходным катализатором (рис. 2, кривая 1). Это связано с тем, что отжиг образца при 1000°C сопровождается спеканием и уплотнением системы, что приводит к уменьшению удельной поверхности (таблица), затруднению диффузии кислорода к поверхности [23], вследствие чего ухудшаются окислительные свойства катализатора.

Положение пиков на термической кривой определяется подвижностью кислорода в твердом теле. Как известно из литературы [4, 20, 21], существуют способы увеличения подвижности кислорода в церий-циркониевых системах. Одним из них является редокс-обработка системы: ТПВ до 1000°C и окисление при 500°C. Данные по каталитической активности образцов, прошедших несколько подобных циклов, приведены на рис. 3.

Для исходного образца после первого редокс-цикла наблюдается резкое падение удельной поверхности (см. таблицу), что должно было привести к увеличению температуры окисления сажи. Однако происходит обратное: максимум на термической кривой наблюдается при более низкой температуре (460°C) (рис. 3, кривая 2) по сравнению с исходным образцом (490°C) (рис. 3, кривая 1). Наблюдаемое улучшение каталитических свойств можно связать с ростом подвижности кислорода. В результате второго редокс-цикла кривая окисления становится более симметричной с максимумом при 467°C (рис. 3, кривая 3),

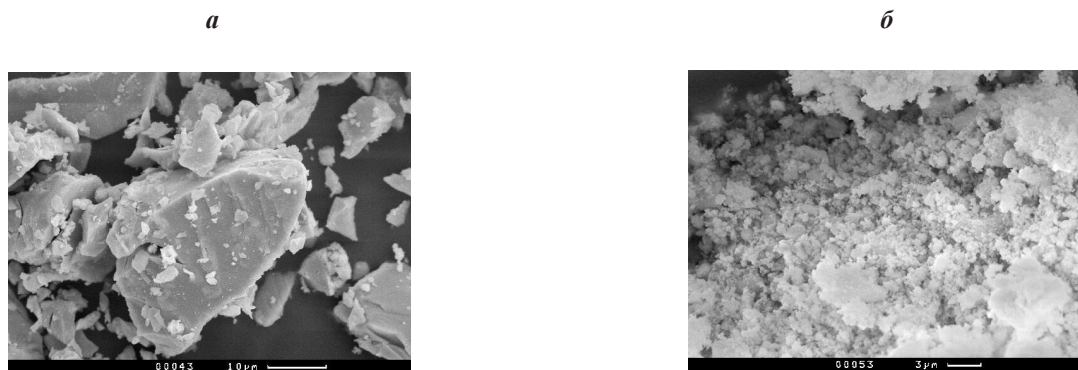


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) исходного катализатора $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 600°C (а) и катализатора, размолотого в мельнице (б)

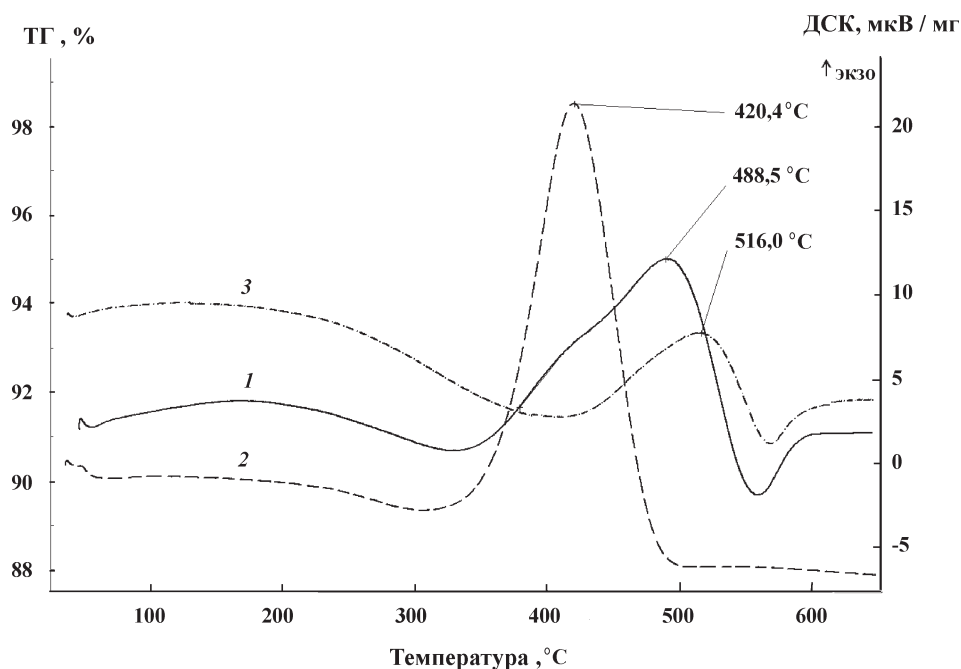


Рис. 2. Термические кривые окисления сажи на исходном катализаторе $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 600°C (1); размолотом в мельнице (2); после отжига $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 1000°C (3)

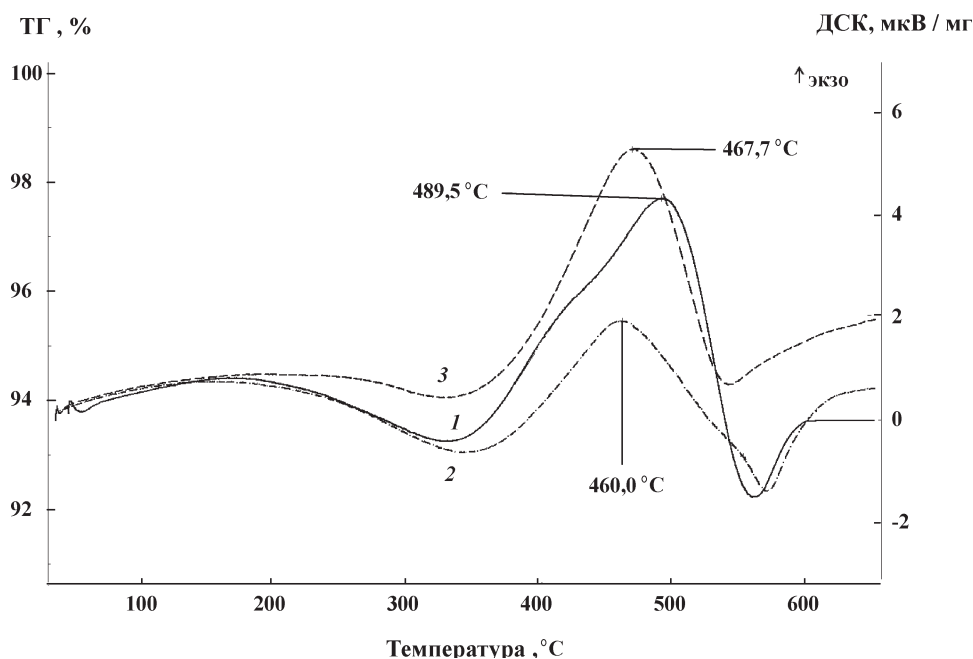


Рис. 3. Термические кривые окисления сажи на исходном катализаторе $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 600°C (1); после редокс-цикла-1 (2) и редокс-цикла-2 (3)

близкой к температуре, наблюдаемой после первого редокс-цикла. Незначительное смещение в высокотемпературную область вызвано, очевидно, небольшим спеканием образца (см. таблицу). Таким образом, литературные данные об увеличении мобильности кислорода в системах $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ в результате редокс-циклов [20, 21] находят подтверждение в настоящей работе.

Представляло интерес исследовать свойства катализатора после проведения на нем окисления сажи. В работе проведены трехкратные испытания катализатора, которые состояли из следующих этапов: после проведения полного окисления сажи на катализаторе (цикл I) бинарный оксид окислялся на воздухе (600°C , 1 ч), затем перетирался в ступке с новой порцией сажи и снова проводился каталитический процесс

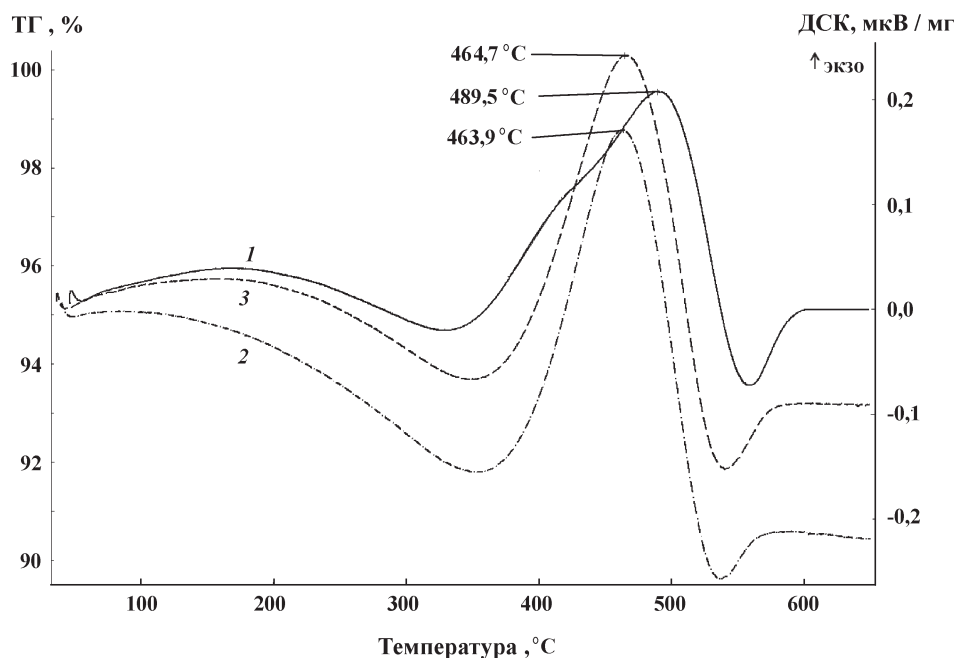


Рис. 4. Термические кривые окисления сажи на исходном катализаторе $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, 600°C (1); исходном катализаторе после первого (2) и второго (3) циклов окисления сажи

(цикл II) и т.д. На рис. 4 представлена последовательность трех каталитических циклов. После первого цикла катализа температура окисления сажи снижается ($T_{\text{макс}} = 464^\circ\text{C}$) (рис. 4, кривая 2). По аналогии с катализом на оксидах, прошедших редокс-циклы, после первого цикла окисления сажи на воздухе наблюдается увеличение подвижности кислорода. Термическая кривая после третьего цикла окисления сажи (рис. 4, кривая 3) практически совпадает с термической кривой после второго цикла окисления. Это

говорит о стабильности работы катализатора в условиях проведения данного процесса, что является немаловажным фактором, поскольку характеризует продолжительность работы катализатора.

Таким образом, процесс окисления сажи на воздухе можно рассматривать как аналог редокс-циклов, в котором роль восстановителя играет сажа, а кислород, находящийся в газовой фазе, занимает в решетке вакантные места, создаваемые реакцией взаимодействия CeO_2 и сажи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-01017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stanmore B., Brilhac J., Gilot P. // Carbon. 2001. **39**. P. 2247.
2. Saab E., Abi-Aad E., Bokova M.N. et al. // Carbon. 2007. **45**. P. 561.
3. Aneggi E., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. // Catalysis Today. 2006. **114**. P. 40.
4. Wu X., Liu D., Li K. et al. // Catal. Communications. 2007. **8**. P. 1274.
5. Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T. et al. // Catalysis Today. 2002. **74**. P. 225.
6. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R. et al. // J. Catal. 1996. **164**. P. 173.
7. Di Monte R., Fornasiero P., Kaspar J. et al. // Appl. Catal. B. 2000. **24**. P. 157.
8. Mamontov E., Egami T., Brezny R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. **104**. P. 11110.
9. Kozlov A., Kim H., Yezerets A. et al. // J. Catal. 2002. **209**. P. 417.
10. Balducci G., Kaspar J., Fornasiero P. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. **101**. P. 1750.
11. Balducci G., Kaspar J., Fornasiero P. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 557.
12. He H., Dai H., Ng L. et al. // J. Catal. 2002. **206**. P. 1.
13. Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P. // J. Catal. 1999. **50**. P. 378.
14. Bernal S., Blanco G., Calvino J.J. // Topic in Catal. 2004. **28**. P. 31.
15. Balducci G., Fornasiero P., Di Monte P. // Catal. Lett. 1995. **33**. P. 193.
16. Vidal H., Kaspar J., Pijolat M. et al. // Appl. Catal. B. 2000. **27**. P. 49.
17. Vidal H., Kaspar J., Pijolat M. et al. // Appl. Catal. B. 2001. **30**. P. 75.
18. Mamontov E., Brezny R., Koranne M., Egami T. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 13007.
19. Di Monte R., Kaspar J. // Topics in Catal. 2004. **28**. P. 47.
20. Liotta L.F., Macaluso A., Longo A. et al. // Appl. Catal. A. 2003. **240**. P. 295.

21. Liotta L.F., Macaluso A., Pantaleo G. et al. // J. of Sol-Gel Sci. and Tech. 2003. **26**. P. 235.
22. Atribak I., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A. // Catalysis Communications. 2008. **9**. P. 250.
23. Rohart E., Larcher O., Deutsch S. et al. // Topics in Catalysis. 2004. **30**. P. 417.

Поступила в редакцию 20.05.08

FACTORS INFLUENCING ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF COPRECIPITATED $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ IN SOOT OXIDATION

N.V. Zaletova, A.O. Turakulova, S.V. Kutzhev, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ systems subjected to different pretreatments are studied as catalysts in oxidation of soot. The temperature of soot oxidation and efficiency of the catalyst depend on its morphology, which affects the contact area between solid substrate and catalyst. Redox cycles (TPR 1000°C, oxidation 500°C) are found to enhance oxygen mobility of the system and thus decrease the temperature of soot oxidation. Oxidation of soot in the air flow on the $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst leads to its activation, reuse of the catalyst decreases the temperature of soot combustion.

Key words: *Ce-Zr oxide, morphology, redox treatment, soot oxidation, calcination.*

Сведения об авторах: Залетова Наталья Вячеславовна – аспирант химического факультета МГУ (n_zaletova@mail.ru); Туракулова Анара Онаркуловна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (atur@kge.msu.ru); Куцев Сергей Владимирович – ст. науч. сотр. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, канд. хим. наук; Лунин Валерий Васильевич – заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета МГУ, академик РАН, профессор (vvlunin@kge.msu.ru).