На правах рукописи

ПОРСИН АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО Me/Al_2O_3 (Me = Pt, Pd, Rh) КАТАЛИЗАТОРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ $Ce_xPr_{1-x}O_2$, ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

02.00.04 – физическая химия

02.00.15 – кинетика и катализ

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск), в Уральском государственном техническом университете - УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г.Екатеринбург)

Научные руководители:

Доктор химических наук, член-корреспондент РАН	Бухтияров Валерий Иванович
Доктор химических наук, профессор	Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, с.н.с	Водянкина Ольга Владимировна
Доктор химических наук, с.н.с	Исупова Любовь Александровна

Ведущая организация:	Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Защита состоится « 28 » июня 2010 г. в 14.00 в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан « 28 » мая 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.267.06,
кандидат химических наук, доцент Т.И. Изаак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В настоящее время автомобильный транспорт является не только одним из основных потребителей нефти и благородных металлов, но также и источников загрязнения окружающей среды. Доля выбросов автомобильного транспорта в атмосферу в больших городах оценивается специалистами около 60-80%. Многочисленные исследования убедительно показывают связь заболеваний с загрязненностью атмосферы.

Каталитическое превращение несгоревших CO, углеводородов в CO_2 и H_2O, а также восстановление оксидов азота до N_2, используемое в нейтрализаторах отходящих газов автомобилей, пока является единственным коммерчески доступным способом, позволяющим удовлетворить законодательному ограничению выбросов вредных веществ автомобильного транспорта.

Для очистки отходящих газов автомобилей, работающих на бензиновых двигателях, наибольшее распространение получили блочные катализаторы, содержащие платину, палладий, родий, нанесенные на оксид алюминия с высокой удельной поверхностью, модифицированного диоксидом церия.

Широкое применение диоксида церия связано со способностью катионов церия частично восстанавливаться и окисляться в зависимости от присутствия кислорода в газовой фазе. Благодаря этому модифицирование катализаторов церийсодержащими материалами дает возможность получать катализаторы, обладающие высокой активностью, при использовании меньшего количества благородных металлов.

Кроме активности одной из важнейших характеристикой катализатора является его термостабильность. Действительно, температура катализатора на нагруженных режимах двигателя может превышать 1000 ^{O}C. Как следствие, термическая дезактивация является определяющим фактором, ограничивающим ресурс катализатора. Среди факторов, определяющих термическую дезактивацию катализатора, выделяют температуру, время и состав газовой среды. В случае многокомпонентного катализатора процессы старения становятся более сложными. Тем не менее, можно считать установленным, что введение других редкоземельных элементов, например празеодима увеличивает термостабильность диоксида церия.

Сходство свойств празеодима со свойствами церия благоприятствует образованию твердых растворов их оксидов в широком диапазоне концентраций. А способность празеодима так же, как и церия, окисляться и восстанавливаться в зависимости от присутствия кислорода в газовой фазе делает систему $Ce_xPr_{1-x}O_2$ интересной с точки зрения возможности получения материала, обладающего высокой кислородной емкостью и повышенной термостабильностью.

Для оценки термостабильности катализатора используются методики ускоренного старения, имитирующие термическую дезактивацию. Такие методики являются эффективным инструментом при разработке катализаторов, поскольку позволяют оценить долговечность катализатора и сократить цикл разработки нового катализатора в десятки раз. Условия при ускоренном старении важно выбрать такими, чтобы были воспроизведены механизмы дезактивации катализатора, как при эксплуатации в автомобиле.

Изучение влияния модификаторов на физико-химические процессы, протекающие в слое катализатора (например, спекание, взаимодействие

компонентов друг с другом, перенос вещества), а также изучение механизмов дезактивации катализаторов в реальных и модельных условиях являются перспективными направлениями исследования при создании эффективных катализаторов.

Целью настоящей работы является разработка термостабильного Me/Al_2O_3 (Me = Pt, Pd, Rh) катализатора, модифицированного оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$ с высокой кислородной емкостью, для очистки отходящих газов бензиновых двигателей.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Синтез оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ и исследование влияния химического состава оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ на их физико-химические характеристики и на активность катализаторов Me/Al_2O_3 (Me = Pt, Pd, Rh) + $Ce_xPr_{1-x}O_2$.
2. Выбор условий ускоренного старения, наиболее точно воспроизводящих термическую дезактивацию катализатора в автомобиле, и исследование закономерностей и механизмов дезактивации катализатора в условиях эксплуатации в автомобиле и при ускоренном старении на моторном стенде.
3. Приготовление и испытание катализаторов Me/Al_2O_3, модифицированных перспективными оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$, а также оценка ресурса катализаторов с помощью ускоренного старения на моторном стенде и испытания на автомобиле.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- впервые установлено влияние содержания празеодима на морфологию частиц композиции Ce-Pr-O и определены условия кристаллизации фаз системы Ce-Pr-O;

- установлена зависимость кислородной емкости от содержания празеодима в композиции Ce-Pr-O;

- установлено влияние содержания празеодима на характер температурной зависимости кислородной емкости и предложены составы композиции, обладающие низкотемпературной и высокотемпературной кислородной емкостью;

- установлена связь между кислородной емкостью оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ в низкотемпературной области и активностью катализаторов Me/Al_2O_3, модифицированных оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$;

- определены условия, при которых возможен перенос благородных металлов с оксида алюминия на оксид церия для Pt-Rh катализатора, и, как следствие, связанные с этим изменения активности катализатора.

Практическая значимость работы:

- предложен и отработан способ синтеза оксидов состава $Ce_xPr_{1-x}O_2$ из разбавленных азотнокислых растворов;

- предложены составы композиции Ce-Pr-O для приготовления катализаторов;

- разработана новая методика ускоренного старения нейтрализаторов на моторном стенде, позволяющая воспроизводить условия термической дезактивации катализатора в автомобиле в несколько раз быстрее, чем существующие методики;

- разработан и испытан на автомобиле «Chevrolet-Niva» Pd-Rh катализатор на основе $Ce_{0,85}Pr_{0,15}O_2$, позволяющий существенно увеличить эффективность процесса очистки отходящих газов бензиновых двигателей.

На защиту выносятся:

- результаты исследования физико-химических свойств оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ с содержанием празеодима от 0 до 0,5;
- результаты исследования кислородной емкости оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$;
- методика ускоренного старения нейтрализатора на моторном стенде;
- состав катализатора для нейтрализатора с размещением под днищем автомобиля, обеспечивающего выполнение норм Евро-3 и Евро-4.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на:

- 42-ой, 50-ой, 58-ой конференциях Ассоциации автомобильных инженеров (г. Дмитров, 2003, 2005, 2007 гг.);
- IV Международной конференции «Воздух'2004» (г. С.-Петербург, 2004 г.);
- Международной конференции «Механизмы каталитических реакций» (г. С.-Петербург, 2006 г.);
- Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Москва, 2006 г.);
- 4th EFCATS School on Catalysis, (С.-Петербург, Царское Село 2006);
- III International Conference "Catalysis: fundamentals and application" (г. Новосибирск, 2007 г.);
- Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (г. С.-Петербург, 2007 г.);
- V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (г. Новосибирск, 2008 г.);
- VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» (г. Новосибирск, 2008 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ: 3 статьи, в том числе 2 статьи в журналах ВАК, и 12 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит введение, пять глав, заключение, список цитируемой литературы, состоящий из 181 наименования. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, включая 83 рисунка, 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе изложены литературные данные о катализаторах на основе благородных металлов и оксидов редкоземельных металлов для очистки отходящих газов автомобильного транспорта, об оценке активности автомобильных катализаторов, проблеме дезактивации и методах ускоренного старения катализаторов для оценки их ресурса. Особое внимание уделено компонентам с активным запасаемым кислородом $Ce_xM_{1-x}O_2$, методам измерения кислородной емкости; термической дезактивации и условиям старения катализатора на автомобиле и моторном стенде.

Отмечено, что характерным свойством диоксида церия и материалов, приготовленных на его основе, является способность их кристаллической решетки обратимо высвобождать элементарный кислород в восстановительных условиях и восполнять его в окислительных условиях:

$$Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2\,CeO_2 \qquad (1)$$

Восстановление диоксида церия происходит при удалении ионов O^{2-} из решетки CeO_2, которое генерирует вакантное место по следующей схеме:

$$4Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow 4Ce^{4+} + 2e^{-}/\square + 0,5O_2 \rightarrow 2Ce^{4+} + 2Ce^{3+} + 0,5O_2, \quad (2)$$

где □ – представляет анионную вакансию, образованную в результате удаления иона O^{2-}. Электростатический баланс поддерживается восстановлением двух катионов церия: $2Ce^{4+} \rightarrow 2Ce^{3+}$.

Это свойство позволяет сглаживать пульсации содержания кислорода, возникающие вследствие инерционности системы управления двигателем, поддерживая содержание кислорода у поверхности катализатора близким к стехиометрии. В этих условиях более эффективно одновременно протекают окислительные и восстановительные реакции.

При изучении термической дезактивации катализаторов исследователи выделяют следующие процессы, приводящие к изменению активности: спекание частиц благородного металла, фазовые переходы и спекание носителя Al_2O_3, спекание $Ce_xM_{1-x}O_2$, миграция благородных металлов, взаимодействие металл-носитель.

Рядом исследователей изучалось старение катализаторов в различных условиях, в разной степени приближающихся к условиям работы катализатора в автомобиле. В свете существующих представлений о механизмах дезактивации катализатора в условиях работы в автомобиле (моторном стенде) к ряду наиболее важных факторов можно отнести: температуру, время, состав газовой среды, периодическое изменение состава газа, соответствующее цикличному отклонению содержания кислорода от стехиометрического значения.

Во второй главе описаны: синтез оксидных материалов $Ce_xPr_{1-x}O_2$, способ приготовления катализаторов, содержащих $Ce_xPr_{1-x}O_2$, на блочных керамических носителях сотовой структуры, методы исследования синтезированных оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ и катализаторов, результаты тестирования активности катализаторов и испытания нейтрализаторов на автомобиле и моторном стенде.

Оксидные материалы $Ce_xPr_{1-x}O_2$ синтезировали осаждением из раствора нитратов церия и празеодима при добавлении раствора NH_4OH концентрацией 25 % масс. Концентрация раствора нитратов в пересчете по сумме оксидов составляла 20 г/дм^3. Полученный осадок выдерживали в гидротермальных условиях в течение 120 часов при температуре 98°C. Затем полученная твердая фаза подвергалась репульпации в изопропиловом спирте, отделялась от маточного раствора и сушилась при температуре 200 ^{O}C. Таким способом были синтезирован ряд образцов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ различного состава: CeO_2; $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$; $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$; $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$; $Ce_{0.75}Pr_{0.25}O_2$; $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_2$; $Ce_{0.65}Pr_{0.35}O_2$; $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$.

Для приготовления блочных катализаторов порошковый γ-Al_2O_3 пропитывали раствором благородного металла (Me = Pt, Pd, или Rh). Готовили суспензию Me/Al_2O_3 + $Ce_xPr_{1-x}O_2$. В качестве блочного носителя использовали ячеистые структуры из кордиерита с плотностью ячеек 63 шт. на см^2 и толщиной стенки 0.17 мм. Нанесение слоя катализатора в каналы блочного носителя осуществляли путем вакуумного всасывания дозированного количества суспензии на технологическом оборудовании с последующей сушкой при 100-130°C и прокалкой при 500°C в атмосфере воздуха.

Образцы $Ce_xPr_{1-x}O_2$ и катализаторов были исследованы с помощью методов: низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, просвечивающей

электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Исследование кислородной емкости было проведено двумя способами: с помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ) в диапазоне от комнатной температуры до900 ^{O}C; методом отклика в реакции окисления CO – от комнатной температуры до 500°C.

Исследование кислородной емкости методом отклика проводили на образцах катализатора $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$, нанесенных на кордиеритовый носитель ячеистой структуры. Через образец катализатора подавали газовую смесь (с постоянным расходом), состоящую из N_2, CO, CO_2, и воздух. Расход воздуха менялся циклично от максимального значения (на рис. 1 соответствует максимальному содержанию кислорода в период времени t_0 - t_1) до нуля (нулевое содержание кислорода в период времени t_1 - t_2). Кислородную емкость образцов катализатора вычисляли по количеству окисленного CO, содержание которого измеряли на выходе из образца, в период отсутствия кислорода в газовом потоке (t_1 – t_2). Количество CO определяли как площадь между ломаной линией 1 и кривой 2 или 3 (рис. 1). При вычислении кислородной емкости оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ учитывали расход кислорода при адсорбции на поверхности образца и возможном окислении Pt, который был определен отдельно на образце Pt/Al_2O_3.

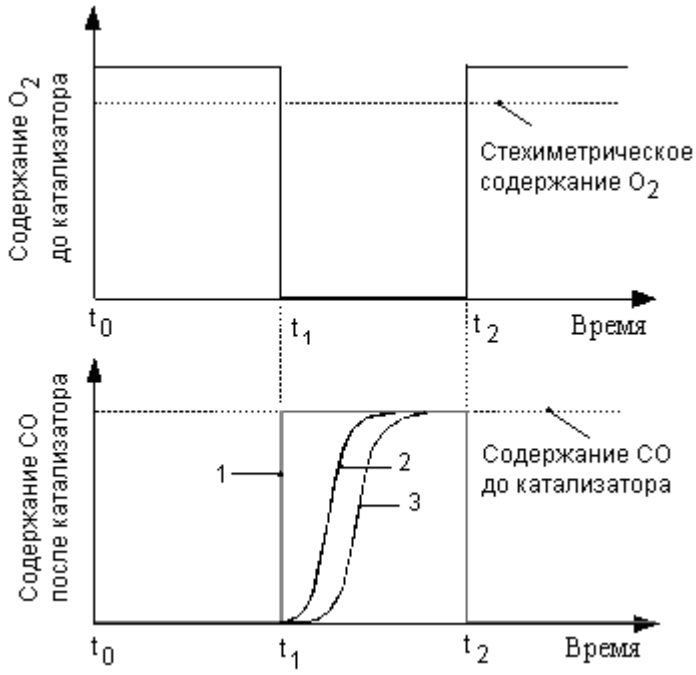


Рис. 1. Схематичное изменение концентраций O_2 (до катализатора) и CO (после катализатора) при измерении кислородной емкости методом отклика в реакции окисления CO на образцах катализатора $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$. Состав газовой смеси до катализатора (в интервале t_0-t_1): O_2 – 1 об. %; CO – 6500 ppm, CO_2 – 9,4 об. %; N_2 – остальное. 1, 2, 3 – изменение концентраций CO после катализатора для образцов с различной кислородной емкостью (1 – для образца с нулевой кислородной емкостью)

Автомобильные ресурсные испытания промышленного Pt-Rh катализатора были проведены на автомобилях «десятого» семейства в комплектации Евро-3 (с пробегом до 120000 км). Для ускоренного старения нейтрализаторов на моторном

стенде была использована методика ФГУП НАМИ РД 37.001.609-98 и методика, разработанная автором (методика старения при высокотемпературных условиях – методика старения ВТУ). Условия старения катализатора при испытании по методике НАМИ и ВТУ представлены на рис. 2, 3. В обеих методиках изменение газовой атмосферы представляет собой чередование окислительных и восстановительных фаз, которое задается соответствующим изменением режимов и условий работы двигателя с помощью блока управления. Окислительная фаза создается при подаче дополнительного воздуха на вход нейтрализатора. Восстановительная фаза задается с помощью блока управления двигателем, за счет снижения подачи воздуха двигатель. В результате неполного сгорания топлива в отходящих газах образуются более высокие содержания несгоревших углеводородов (CH), CO и H_2.

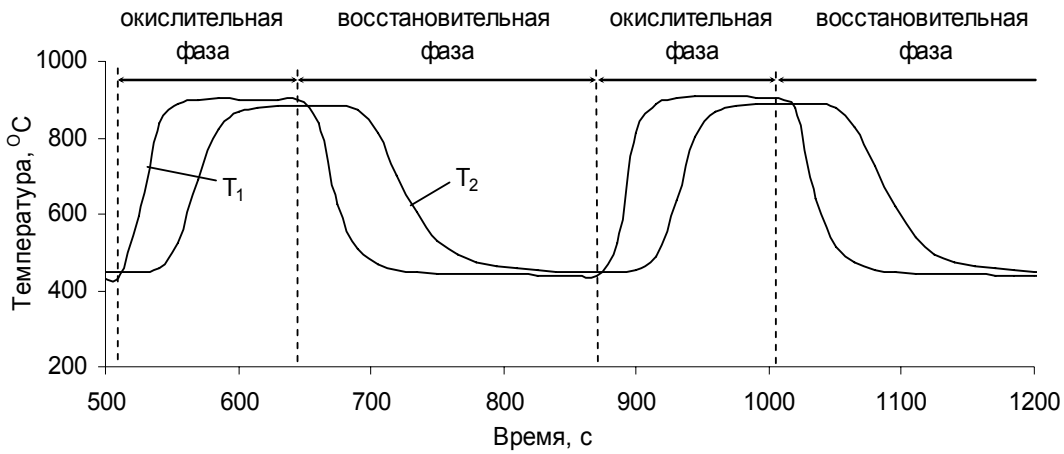


Рис. 2. Условия старения катализатора по методике НАМИ. Температура газа внутри нейтрализатора: T_1 – 30 мм от входа; T_2 – 102 мм от входа

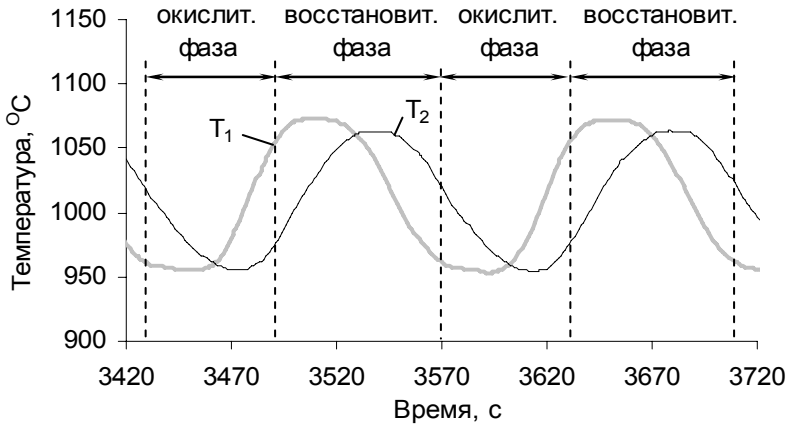


Рис. 3. Условия старения катализатора по методике ВТУ. Температура газа внутри нейтрализатора: T_1 – 30 мм от входа; T_2 – 102 мм от входа

Разработанные Pd-Rh катализаторы, модифицированные оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$, были испытаны на автомобиле «Chevrolet-Niva».

В третьей главе приводятся результаты исследования физико-химических характеристик оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ методом БЭТ, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеноструктурного анализа, рентгеновской

фотоэлектронной микроскопии (РФЭС); а также результаты измерения кислородной емкости оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$.

С помощью ПЭМ установлено, что при небольшом содержании празеодима оксид $Ce_xPr_{1-x}O_2$ состоит из частиц изометричной формы. С увеличением доли празеодима оксид $Ce_xPr_{1-x}O_2$ преимущественно состоит из частиц игольчатой формы, наряду с которыми присутствуют и частицы изометричной формы (рис. 4).

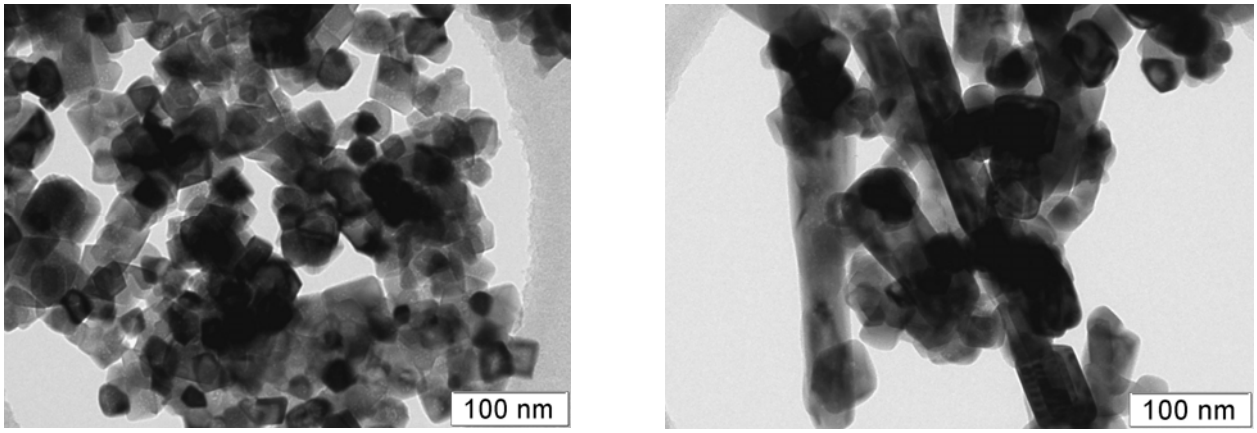


Рис. 4. Морфология частиц оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$: изометричные частицы в образце $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ (слева); игольчатые и изометричные частицы в образце $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ (справа)

По данным микрозондового химического анализа, элементный состав отдельных частиц оксида $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ различен (рис. 5). Образуемые изометричные частицы характеризуются более богатым содержанием церия с примерным рядом составов от $Ce_{0.65}Pr_{0.35}O_2$ до $Ce_{0.75}Pr_{0.25}O_2$. Игольчатые частицы имеют ряд составов от $Ce_{0.45}Pr_{0.55}O_2$ до $Ce_{0.55}Pr_{0.45}O_2$.

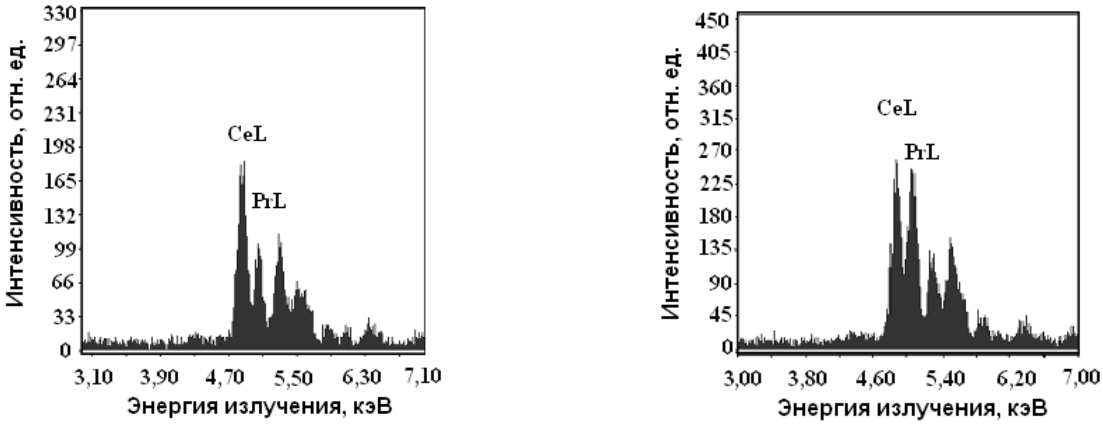


Рис. 5. Спектры микрозондового химического анализа образца $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$: от изометричной частицы (слева) и игольчатой частицы (справа).

Химическое состояние церия и празеодима было изучено методом РФЭС. Наличие интенсивной линии u''' ($E_{св}$=916.7 эВ) в спектре Ce3d свидетельствует о том, что церий преимущественно находится в состоянии Ce^{4+} (рис. 6). Для определения относительного содержания ионов Ce^{3+} в составе катализаторов, использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие.

Структура спектров Pr3d сложная вследствие спин-орбитального взаимодействия, в результате чего 3d-уровень празеодима расщепляется на два подуровня $Pr3d_{5/2}$ и $Pr3d_{3/2}$ (рис. 7). Это приводит к проявлению в спектре дублета, интегральные интенсивности линий которого соотносятся как 3:2. Спин-орбитальное расщепление составляет 20.4 эВ. Также каждая компонента дублета в свою очередь расщепляется на 3 линии (a/b, a′/b′, a′′/b′′). Кроме того, в компоненте $Pr3d_{3/2}$ наблюдается дополнительный пик (t).

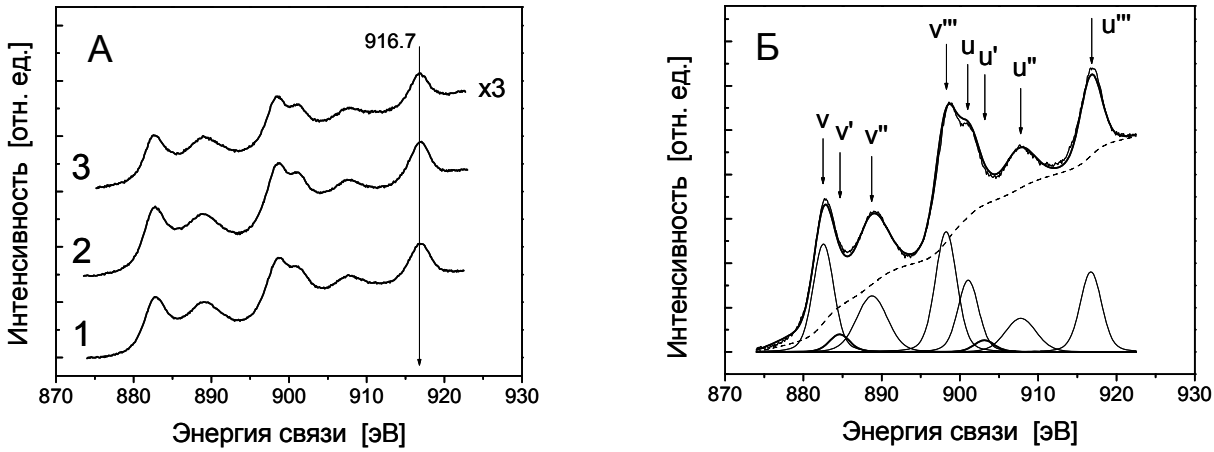


Рис. 6. А – рентгеновские фотоэлектронные спектры Ce3d. 1 – состаренный $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$, 2 – свежеприготовленный $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$, 3 – состаренный $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$. Состаренные образцы получены при температуре 1050 ^{O}C.
Б – разложение спектра Ce3d состаренного образца $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ на индивидуальные составляющие. Компоненты v/u, v′′/u′′, v′′′/u′′′ в спектре Ce3d соответствуют ионам Ce^{4+}, а компоненты v′/u′ - ионам Ce^{3+}.

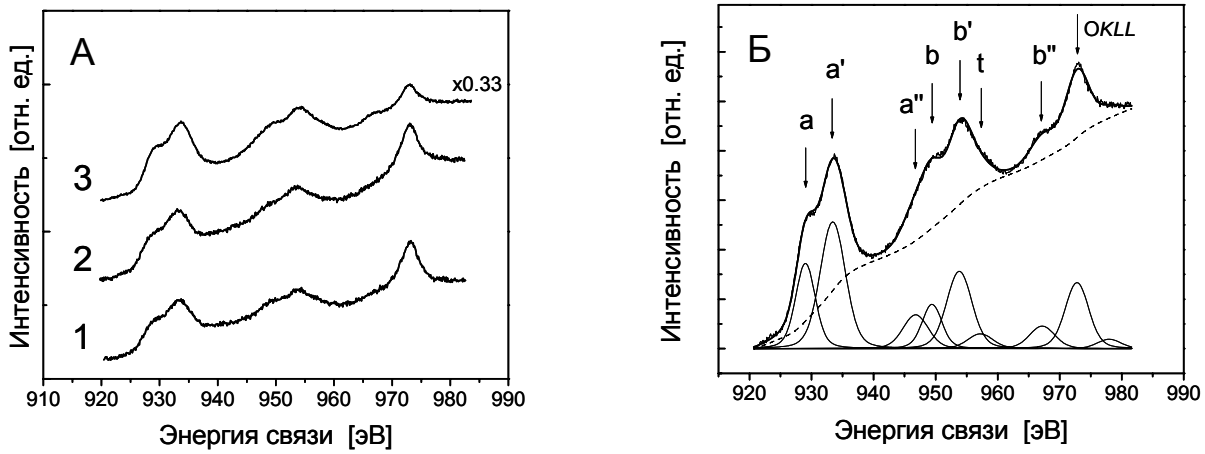


Рис. 7. А - спектры Pr3d образцов: $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ состаренный (1), $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ свежеприготовленный (2), $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ состаренный (3); Б – разложение спектра Pr3d состаренного образца $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ на индивидуальные составляющие.

Отношение [Pr]/[Ce+Pr] показывает, что происходит обогащение приповерхностного слоя празеодимом (табл. 1). Превышение содержания празеодима в приповерхностном слое от расчетного содержания для состава $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ составляет 47 % и равно 0.22 (как в свежеприготовленном, так и в состаренном образце). Для $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ – на 10 % и равно 0.55.

Разделение фаз в исследуемых оксидах $Ce_xPr_{1-x}O_2$ с помощью рентгенофазового анализа не обнаружено вследствие близости размеров ионных радиусов Ce^{4+} и Pr^{4+}. Для свежеприготовленных образцов размер кристаллитов $Ce_xPr_{1-x}O_2$, вычисленный по уравнению Шерера, уменьшается с увеличением содержания празеодима. Наблюдаемая с помощью РФЭС сегрегация празеодима на границах доменов, возможно, предотвращает их рост. Однако, результаты определения размеров кристаллитов могут быть искажены из-за увеличения ширины рефлексов вследствие разделения фаз.

Таблица 1. Химический состав приповерхностного слоя оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$

Образец	[Pr]/[Ce]	[Pr]/[Ce+Pr]	$[Pr^{3+}]/[Pr]$	$[Ce^{3+}]/[Ce]$	[O]/[Ce+Pr]
$Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ (состаренный)	0.28	0.22	0.11	0.054	3.2
$Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ (состаренный)	1.2	0.55	0.08	0.063	3.9
$Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ (свежеприготовл.)	0.27	0.22	0.10	0.084	4.2

Параметр решетки с увеличением содержания празеодима для свежеприготовленных образцов возрастает практически линейно за счет увеличения содержания ионов Pr^{3+} с бо́льшим ионным радиусом, чем катионы Pr^{4+} (рис. 8). Для состаренных образцов параметр не меняется, что связано с переходом катионов 3+ в состояние 4+.

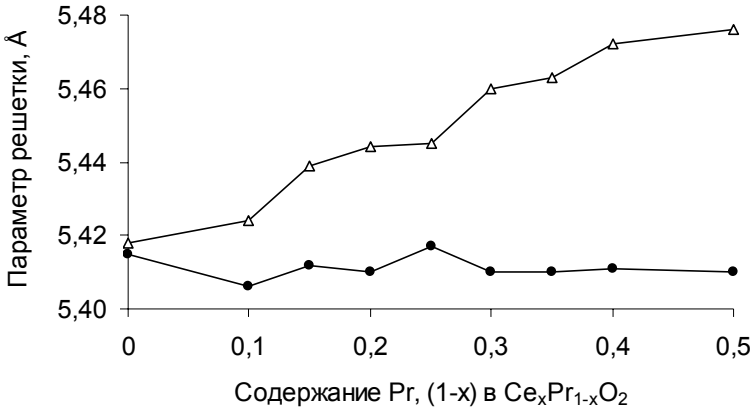


Рис. 8. Изменение параметра решетки образцов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ в зависимости от химического состава: (Δ) - свежеприготовленные; (●) – состаренные 1 час при 1000 ^{O}C в атмосфере воздуха

Исследования кислородной емкости оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ методами ТПВ и в реакции окисления CO показали, что кислородная емкость в сильной степени зависит от состава композиции.

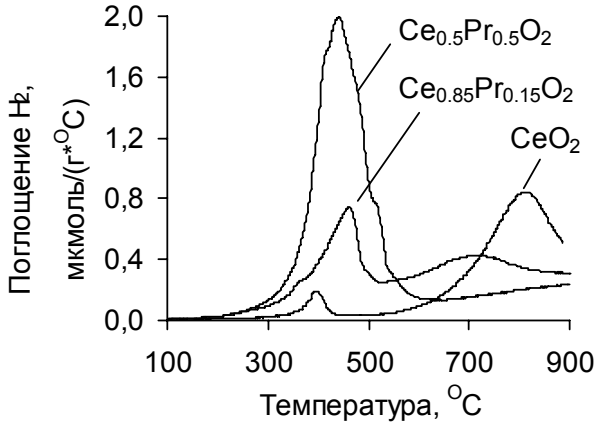
Спектры ТПВ образцов CeO_2 и $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ имеют сложную форму (рис. 9). Восстановление протекает в две стадии, о чем свидетельствует наличие в спектре двух пиков, которые соответствуют восстановлению катионов, находящихся на

поверхности и в объеме кристаллитов (например, для CeO_2 при температуре 400 и 800°C соответственно).

При увеличении содержания празеодима пик, соответствующий объемному восстановлению смещается в сторону меньших температур. Вместе с этим пик, соответствующий восстановлению поверхности, увеличивается и почти не меняет своего положения (рис. 9, табл. 2). У оксида $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$ восстановление поверхности и объема происходит при очень близких температурах (табл. 2), что приводит к перекрытию пиков: спектр ТПВ состоит из пика с несимметричным правым плечом, соответствующий объемному восстановлению (рис. 9). При этом с увеличением содержания празеодима происходит увеличение общего количества поглощенного водорода за счет большей степени восстановления катионов Pr^{4+} в сравнении с катионами Ce^{4+}, что подтверждается результатами РФЭС.

Таблица 2. Сводные данные ТПВ

Образец	Общее поглощение, ммоль H_2/г	Доля восстановл. катионов	первый пик		второй пик	
			Темпер., ^{0}C	Поглощение, ммоль H_2/г (до 500 ^{0}C)	Темпер., ^{0}C	Поглощение, ммоль H_2/г (500-900 ^{O}C)
CeO_2	0,95	0.32	400	0,09	820	0,86
$Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$	1.19	0.41	470	0,34	700	0,85
$Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$	1.85	0.64	445	1,26	520	0,59



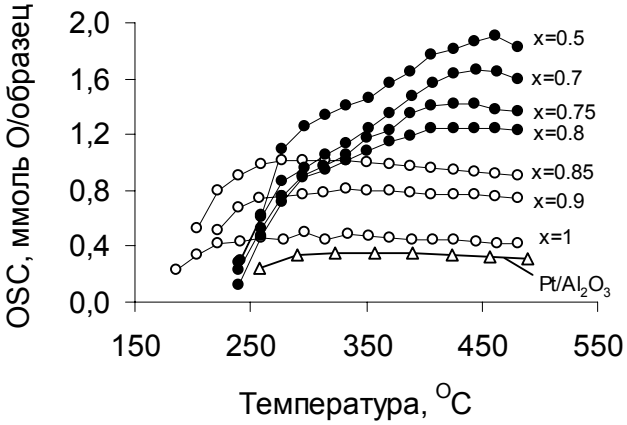


Рис. 9. (слева). Спектры ТПВ состаренных при 1050 ^{O}C образцов $Ce_xPr_{1-x}O_2$.
Рис. 10. (справа). Температурные зависимости кислородной емкости катализаторов $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$, полученные методом отклика в реакции окисления CO. Компоненты $Ce_xPr_{1-x}O_2$ отдельно состарены до приготовления катализатора в гидротермальных условиях при 1050 ^{O}C 4 часа

По характеру зависимости кислородной емкости от температуры в реакции окисления CO выделяются два подсемейства: А и Б (рис. 10). В подсемейство А (на рис. 10 – линии с символами «○») попадают образцы с содержанием празеодима 0-0,15; в подсемейство Б (на рис. 10 – линии с символами «●») – с содержанием Pr 0,2-0,5. Для обоих подсемейств наблюдается увеличение кислородной емкости с увеличением содержания празеодима. Подсемейство А имеет ярко выраженный

низкотемпературный участок (менее 250 ^{O}C). Далее с ростом температуры кислородная емкость практически не меняется. Образцы подсемейства Б начинают окислять CO при температуре примерно на 50 ^{O}C выше и кривые температурной зависимости кислородной емкости имеют более крутой фронт с максимальными значениями при температуре 400-450 ^{O}C. Образцы с содержанием Pr>0.15 обладают большей кислородной емкостью в диапазоне 350-500 ^{O}C.

Удельную кислородную емкость $Ce_xPr_{1-x}O_2$ (OSC_{Pt/Al_2O_3}) вычисляли по формуле (3) на основании свойства аддитивности (кислородная емкость катализатора $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$ OSC_{Σ} складывается из кислородных емкостей Pt/Al_2O_3 и $Ce_xPr_{1-x}O_2$), которое было подтверждено экспериментально.

$$OSC_{Ce_x Pr_{1-x} O_2} = (OSC_{\Sigma} - OSC_{Pt/Al_2O_3}) / m_0, \qquad (3)$$

где OSC_{Σ}- кислородная емкость $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$; OSC_{Pt/Al_2O_3} - кислородная емкость Pt/Al_2O_3; m_0 – масса $Ce_xPr_{1-x}O_2$.

При измерении активности на модельных газовых смесях, имитирующих состав отходящих газов, установлено, что между активностью катализаторов $Pt/Al_2O_3+Ce_xPr_{1-x}O_2$ и кислородной емкостью соответствующих оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ в низкотемпературной области существует зависимость. Катализаторы с оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$, обладающими большей кислородной емкостью в низкотемпературной области (например, при 250 ^{O}C, рис.11-А), более активны (имеют меньшие значения температуры 50%-ой конверсии, рис. 11-Б). Наибольшей кислородной емкостью при температуре 250 ^{O}C и лучшей активностью обладает катализатор с оксидом состава $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$. Очевидно, что в низкотемпературной области реакции протекают при участии решеточного кислорода $Ce_xPr_{1-x}O_2$.

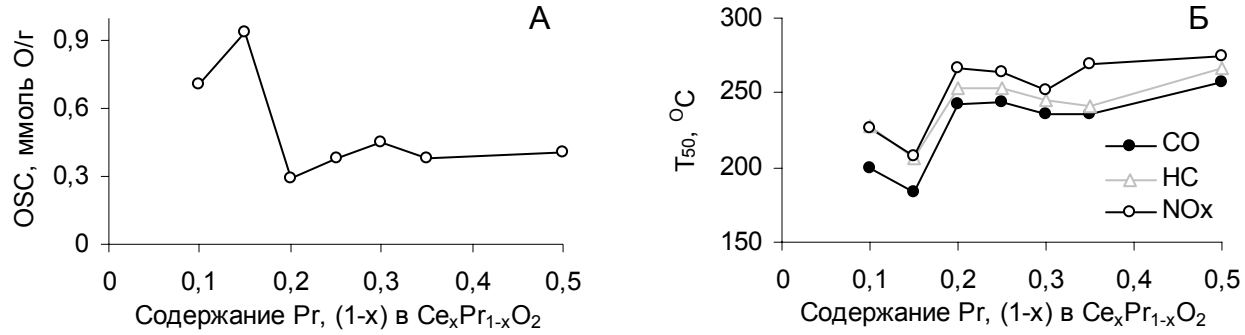


Рис. 11. А - зависимость кислородной емкости (OSC) оксидов $Ce_xPr_{1-x}O_2$ от химического состава при температуре 250 ^{O}C.
Б - температура 50%-ой конверсии (T_{50}) CO, CH и NO_x в модельной газовой смеси на катализаторах Pt/Al_2O_3, модифицированных оксидами $Ce_xPr_{1-x}O_2$

В четвертой главе приводятся результаты исследования изменения физико-химических характеристик двухслойного промышленного Pt-Rh катализатора после испытаний на автомобиле (пробег 60000-120000 км) и ускоренного старения на моторном стенде при различных условиях (по методике НАМИ и ВТУ), описание которых дано выше.

Условия работы катализатора в автомобиле характерны тем, что содержание кислорода в отходящих газах изменяется относительно стехиометрического значения в сторону недостатка и избытка кислорода с частотой 1 Гц. При этом внутри нейтрализатора происходит изменение газовой среды с чередованием окислительных и восстановительных фаз. В случае размещения нейтрализатора под днищем автомобиля (расстояние от двигателя до нейтрализатора 500-700 мм) температура катализатора на максимально нагруженных режимах двигателя составляет около $900^{O}C$. По литературным данным суммарное время таких режимов составляет несколько десятков часов из требуемого периода эксплуатации (100000 км).

В методике НАМИ, учитывая более быструю кинетику процессов спекания компонентов катализатора при высоких температурах можно считать, что старение катализатора происходит преимущественно в диапазоне максимальных температур отходящих газов внутри нейтрализатора (около $900^{O}C$), который совпадает с окислительной фазой (рис. 2). Восстановительная фаза характеризуется относительно низкой температурой, при которой процессами дезактивации можно пренебречь. Поэтому условия старения катализатора в методике НАМИ, несмотря на цикличное окислительно-восстановительное изменение газовой среды, можно характеризовать как окислительные. На основании экспериментальных данных установлено, что вследствие экзотермических реакций температура катализатора превышает температуру газового потока и достигает 1050 ^{O}C.

В методике ВТУ нейтрализатор испытывается в отходящих газах двигателя, который разогревается за счет каталитического окисления CO и CH в предварительном каталитическом реакторе, вмонтированном между двигателем и нейтрализатором. Процесс окисления регулируется циклично меняющейся подачей дополнительного воздуха в каталитический реактор для создания окислительной и восстановительной атмосферы в нейтрализаторе. Чередующиеся окислительные и восстановительные фазы протекают при высокой температуре, температура катализатора изменяется в пределах 950-1060 ^{O}C (рис. 3).

Методика ВТУ имеет несколько преимуществ с точки зрения лучшего соответствия условий старения на моторном стенде условиям старения в автомобиле (табл. 3). Во-первых, температура старения катализатора в большей степени соответствует предельной температуре катализатора в автомобиле на максимально нагруженных режимах. Во-вторых, старение катализатора протекает так же, как и в автомобиле, в окислительно-восстановительных условиях.

После ускоренного старения по методике ВТУ так же, как и после автомобильных испытаний, наблюдается перенос частиц Pt и Rh, которые изначально были нанесены на Al_2O_3 в разных слоях катализатора, приводящий к образованию Pt-Rh частиц. Pt-Rh частицы обнаружены как на Al_2O_3, так и на CeO_2. Учитывая толщину слоев, перенос происходит на расстояние в нескольких десятков микрон.

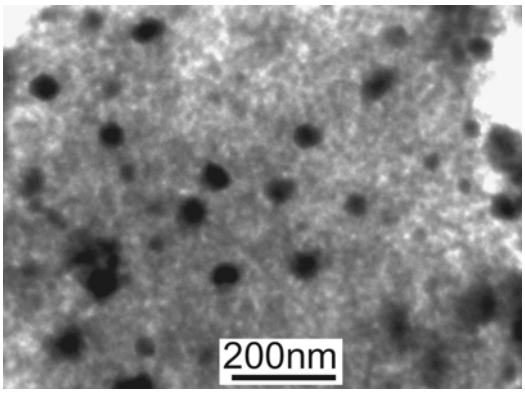
Наблюдаемый меньший размер Pt-Rh частиц на CeO_2, чем для Pt-Rh частиц на Al_2O_3, а также в ряде случаев эпитаксиальный характер взаимодействия Pt-Rh частиц с поверхностью CeO_2 свидетельствуют о более сильном влиянии CeO_2 на морфологию и размер частиц металла (табл. 4, рис. 12). Такое влияние является следствием так называемого сильного взаимодействия металл-носитель.

Таблица 3. Сравнение условий старения катализатора в автомобиле и на моторном стенде по методикам НАМИ и ВТУ

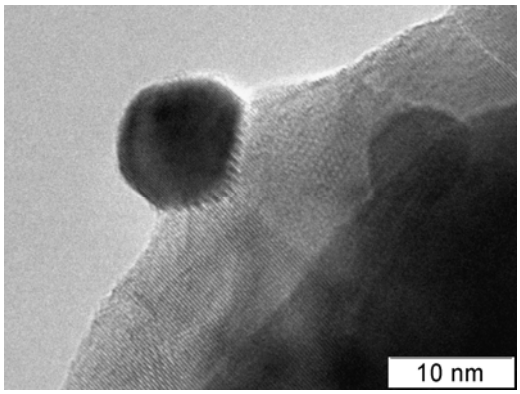
Условия	Автомобиль	Моторный стенд, методика НАМИ	Моторный стенд, методика ВТУ
Температура катализатора	около 900 ^{O}C	1050 ^{O}C	950-1060 ^{O}C
Время	несколько десятков часов	30	должно быть определено экспериментально
Газовая атмосфера	окислительно-восстановительная	окислительная	окислительно-восстановительная
Водяной пар в газовой атмосфере	есть	есть	есть
Цикличность изменения газовой атмосферы	есть	нет	есть

Таблица 4. Сводные данные характеристик Pt-Rh катализатора после автомобильных испытаний и ускоренного старения на моторном стенде

Параметр		Автомобильные испытания	Методика НАМИ	Методика ВТУ	Лучшее соответствие методики
Удельная поверхность, $м^2/см^3$		10-18	8	12	ВТУ
Фазовый состав		Идентичен для всех испытаний			
Размер ОКР CeO_2, нм		35-39	46	37	ВТУ
Образование Pt-Rh частиц		+	+	+	
Размер Pt-Rh частиц, нм		15-40	60-120	10-15 на Al_2O_3 1-10 на CeO_2	ВТУ
Расположение Pt-Rh частиц		Al_2O_3; CeO_2	Al_2O_3	Al_2O_3; CeO_2	ВТУ
Активность, температура 50 % конверсии, ^{O}C	CO	224-254	272-305	201-236	ВТУ
	CH	232-269	286-318	226-246	ВТУ
	NO_x	218-254	262-298	219-238	ВТУ



А

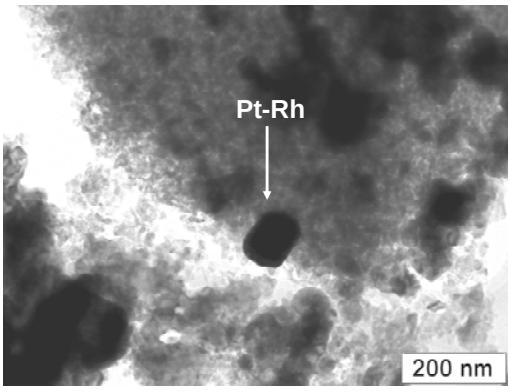


Б

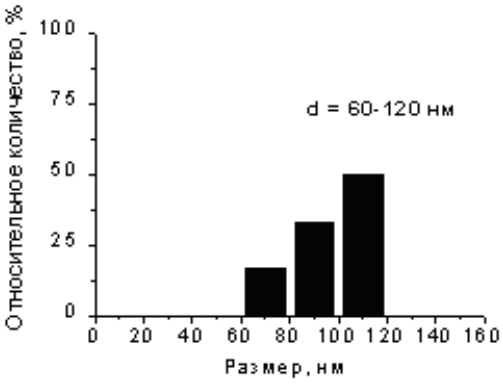
Рис. 12. Частицы Pt-Rh после автомобильных испытаний: А - на Al_2O_3; Б - на CeO_2 (с эпитаксиальным контактом Pt-Rh частицы с поверхностью CeO_2)

Окислительное старение по методике НАМИ приводит к образованию более крупных Pt-Rh частиц (60-120 нм), расположенных только на оксиде алюминия (рис. 13). По данным микроскопии после старения по методике ВТУ в течение 4-10 часов Pt-Rh частицы обнаружены, как в агрегатах Al_2O_3, так и на поверхности CeO_2. После старения в течение 20 часов Pt-Rh частицы на Al_2O_3 не обнаружены, все обнаруженные частицы Pt-Rh находятся на CeO_2.

Результаты комплексного исследования условий старения катализатора, а также состояния катализатора после старения в автомобиле и на моторном стенде (табл. 3, 4) показывают, что условия старения катализатора в автомобиле лучше воспроизводятся в методике ВТУ. Оптимальное время старения 4-5 часов.



А



Б

Рис. 13. Частицы Pt-Rh после старения по методике НАМИ: А – локализация на агрегатах Al_2O_3; Б – размер Pt-Rh частиц

В пятой главе описано приготовление двух Pd-Rh катализаторов на блочных кордиеритовых носителях с оксидами $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ и $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$, обладающих максимальной кислородной емкостью соответственно в низкотемпературной и высокотемпературной области, выбранные по результатам главы 3.

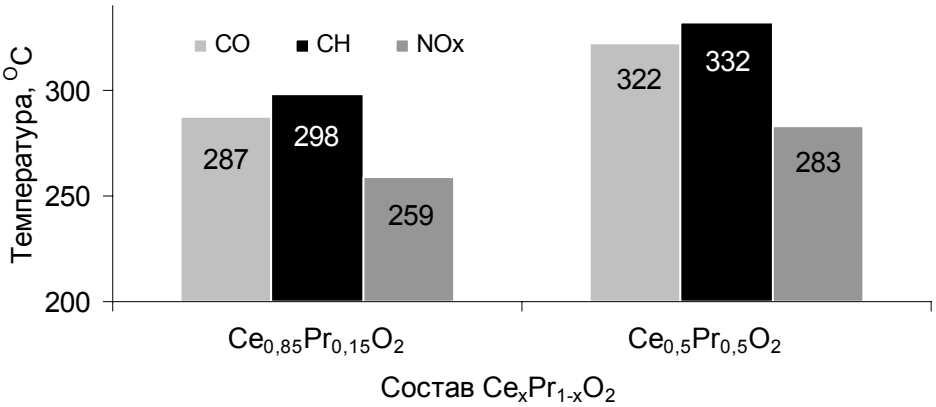


Рис. 14. Температура 50%-ой конверсии CO, CH и NO_x на состаренных Pd-Rh катализаторах с оксидами состава $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ и $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$. Старение в гидротермальных условиях при 1050 ^{O}C 4 часа. Состав газа: CO – 1 %; CO_2 – 14 %; NO_X – 0,10 %; (C_3H_6+C_3H_8) – 0,05 %; O_2 – 1,05 %; H_2O – 10 %.

Свежеприготовленные и состаренные Pd-Rh катализаторы испытаны на газоаналитическом стенде в модельной газовой смеси и на автомобиле «Chevrolet-Niva» ОАО «GM-VAZ» в комплектации Евро-3. Для испытаний на

газоаналитическом стенде образцы катализаторов состарены в гидротермальных условиях при температуре 1050 ^{O}C в течение 4 часов. Для испытаний на автомобиле нейтрализаторы состарены на моторном стенде по методике ВТУ в течение 5 часов.

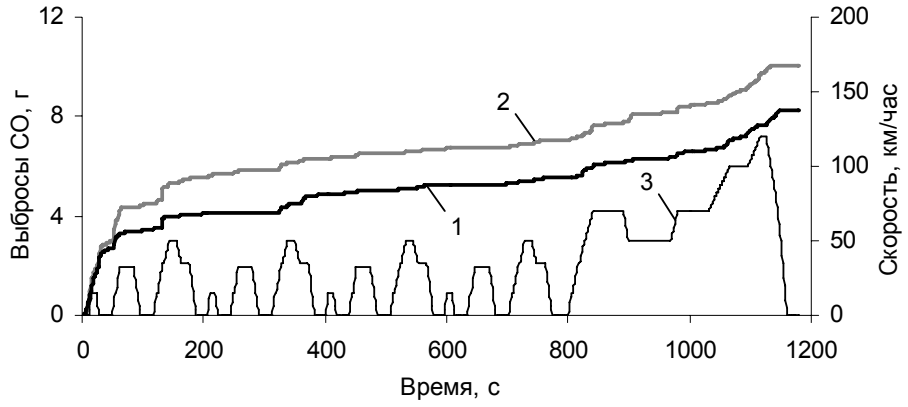


Рис. 15. Накопление выбросов CO при испытании на автомобиле Pd-Rh катализаторов, состаренных по методике ВТУ. 1 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$; 2 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$; 3 – скорость автомобиля

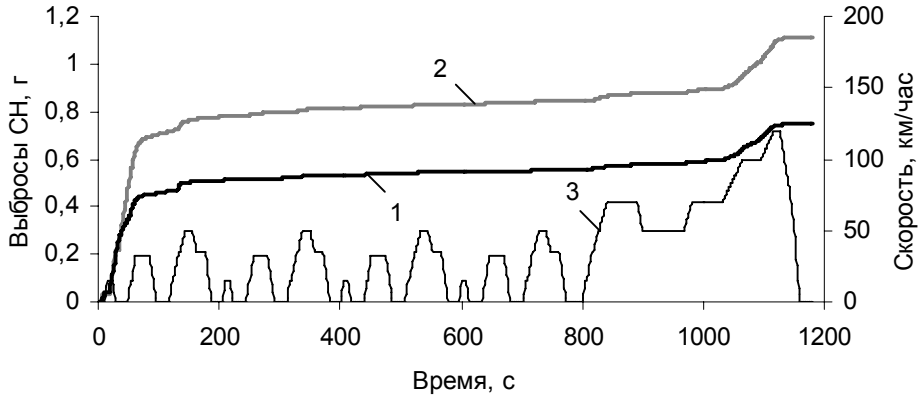


Рис. 16. Накопление выбросов CH при испытании на автомобиле Pd-Rh катализаторов, состаренных по методике ВТУ. 1 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$; 2 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$; 3 – скорость автомобиля

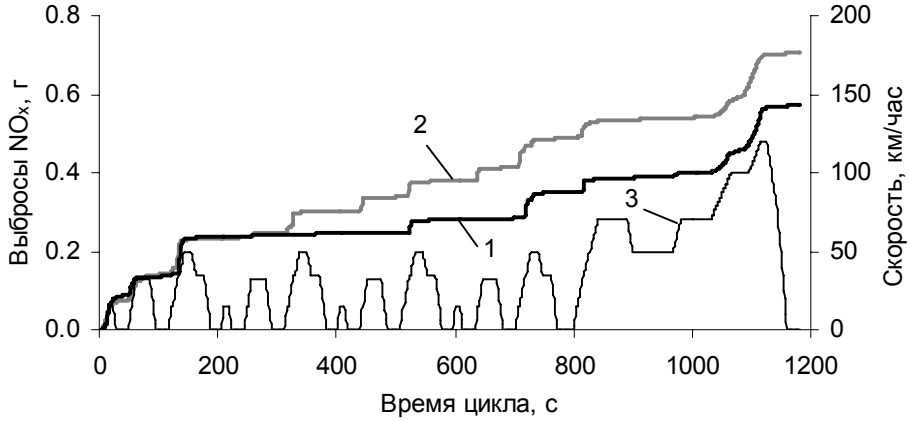


Рис. 17. Накопление выбросов NO_x при испытании на автомобиле Pd-Rh катализаторов, состаренных по методике ВТУ. 1 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$; 2 – Pd-Rh катализатор с $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$; 3 – скорость автомобиля

Испытания на газоаналитическом стенде (рис. 14) и на автомобиле (рис. 15-17) показали, что Pd-Rh катализатор, содержащий $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$, обладает лучшей активностью. Результаты испытаний хорошо согласуются с данными по кислородной емкости, а также с установленной корреляцией между кислородной емкостью и активностью, полученными в главе 3.

Выводы

1. Показано, что синтезированные в данной работе оксиды редкоземельных металлов состава $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ($x = 1 \div 0.5$) обладают высокой кислородной емкостью и термостабильностью. Исследование динамической кислородной емкости разработанным для целей данной работы методом окисления CO позволило разделить исследованные образцы на два подсемейства: подсемейство с $x > 0.85$, характеризующееся большей емкостью в низкотемпературной области ($T < 250^oC$), и подсемейство с $x = 0.85 \div 0.5$ – в высокотемпературной ($T > 300^oC$).

2. Установлено, что в оксидах $Ce_xPr_{1-x}O_2$ происходит разделение фаз с образованием частиц различной морфологии. Частицы одной фазы имеют изометричную форму и характеризуются более высоким содержанием церия ($Ce_{0.75}Pr_{0.25}O_2$ – $Ce_{0.65}Pr_{0.35}O_2$), в то время как вторая фаза представлена игольчатыми частицами состава $Ce_{0.55}Pr_{0.45}O_2$ – $Ce_{0.45}Pr_{0.55}O_2$. Обнаружено концентрирование празеодима на междоменных границах $Ce_xPr_{1-x}O_2$, причем степень концентрирования больше для частиц подсемейства с большим содержанием церия.

3. Показано, что наблюдаемые изменения морфологии частиц и степени обогащения поверхности частиц оксида празеодимом определяют различия в кислородной емкости: наибольшей низкотемпературной кислородной емкостью обладает оксид состава $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$; наибольшей высокотемпературной емкостью – оксид состава $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$. Именно эти составы оксидов были использованы для приготовления автомобильных катализаторов.

4. Установлено, что кислородная емкость влияет на активность катализатора: низкотемпературный участок кислородной емкости определяет температуру начала работы катализатора, поэтому катализатор на основе $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$, более эффективен на холодном старте. Реакция окисления CO в низкотемпературной области протекает при участии решеточного кислорода.

5. Для оценки ресурса работы катализаторов разработана оригинальная методика старения катализаторов на моторном стенде (ВТУ), которая дает более адекватные результаты, чем широко распространенная методика НАМИ. Показано, что в условиях старения по методике ВТУ происходит миграция благородных металлов в Pt-Rh катализаторе, приводящая к образованию частиц Pt-Rh сплава и переносу Pt-Rh частиц с Al_2O_3 на CeO_2, при этом наблюдается эпитаксиальный контакт Pt-Rh частиц и CeO_2.

6. Изготовлены и испытаны на автомобиле Pd-Rh катализаторы на основе оксидов редкоземельных металлов $Ce_{0.85}Pr_{0.15}O_2$ и $Ce_{0.5}Pr_{0.5}O_2$, которые обеспечивают нормы Евро-4. Разработанные катализаторы предложены для внедрения.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Порсин А.В., Данченко Н.М. Дезактивация автомобильных катализаторов // Журнал ААИ (Журнал Ассоциации автомобильных инженеров). 2007, №5. С. 30-35.

2. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Измерение кислородной емкости оксидов $Ce_xM_{1-x}O_2$ в реакции окисления CO // Катализ в промышленности. 2007, №6. С. 39-45.

3. Порсин А.В., Данченко Н.М., Денисов С.П., Пекарский Т.А., Светличный О.В. Исследования автомобильного катализатора производства УЭХК, прошедшего ресурсные испытания 80000 км на соответствие нормам выброса Евро-3. // Труды 42-ой конференции Ассоциации автомобильных инженеров. 2003. С. 37-41.

4. Порсин А.В., Данченко Н.М., Денисов С.П. Автомобильные катализаторы Уральского электрохимического комбината. Десятилетний опыт и достижения // Тезисы докладов IV Международной конференции «Научно-технические, социальные и экономические проблемы воздушной среды «Воздух'2004»». Санкт-Петербург, 2004. С. 224.

5. Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М., Аликин Е.А., Смирнов М.Ю., Рогов В.А., Бухтияров В.И. Исследование кислородной емкости оксидов состава $Ce_xM_yO_2$ методом температурнопрограммируемого восстановления и в реакции окисления CO // Тезисы докладов международной конференции «Механизмы каталитических реакций». Санкт-Петербург, 2006. С. 367.

6. Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М., Большаков А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Колебательные реакции конверсии NO_x, CO и HC в присутствии оксидов свинца на Pt-Rh катализаторе // Тезисы докладов международной конференции «Механизмы каталитических реакций». Санкт-Петербург, 2006. С. 375.

7. Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М., Большаков А.М., Бухтияров В.И., Смирнов М.Ю., Зайковский В.И., Каичев В.В., Большакова Л.Д. Миграция платиновых металлов на оксидных подложках в условиях TWC-процессов // Тезисы докладов XVIII международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва. 2006. С. 158.

8. Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M., Alikin E.A., Smirnov M.Yu., Bukhtiyarov V.I., Bol'shakov A.M. Migration of supported platinum metals in catalysts for automotive exhaust purification // III International Conference "Catalysis: fundamentals and application", 2007, Novosibirsk. Abstracts. P. 557.

9. A.V. Porsin, E.A. Alikin, N.M. Danchenko, M.Yu. Smirnov, V.I. Bukhtiyarov. Physical-Chemical Studies of $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ Mixed Oxide and $Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ and $Pd/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ // Catalysts for Automotive Exhaust Purification. Proc. 4th EFCATS School on Catalysis, 2006, Tsars Village (St. Petersburg), Abstracts P-102. P. 183.

10. Порсин А.В., Денисов С.П., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Миграция благородных металлов в условиях работы автомобильного катализатора // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». Санкт-Петербург, 2007. С. 78.

11. Порсин А.В., Данченко Н.М. Нейтрализация отходящих газов автотранспорта в России. Опыт, современные тенденции, проблемы и пути их

решения // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». Санкт-Петербург, 2007. С. 26.

12. Порсин А.В., Данченко Н.М., Шнейдер М.Б., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Исследование оксидов состава $Ce_xPr_{1-x}O_2$, обладающих высокой кислородной емкостью // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». Санкт-Петербург, 2007. С. 248.

13. Порсин А.В., Данченко Н.М. Дезактивация катализаторов очистки газовых выбросов автомобильного транспорта // Тезисы докладов V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов». Новосибирск, 2008. Том 1. С. 41.

14. Порсин А.В., Денисов С.П., Большаков А.М., Данченко Н.М. Миграция Pd на γ-Al_2O_3 +$Ce_xZr_{1-x}O_{2\pm\delta}$ подложках // Тезисы докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Новосибирск, 2008. Том 1. С. 97.

15. Порсин А.В., Аликин Е.А., Данченко Н.М. и др. Физико-химические характеристики оксидов $Ce_xM_{1-x}O_2$ (M = Zr, Pr, Nd, Gd), полученных прямым и обратным осаждением // Тезисы докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Новосибирск, 2008. Том 1. С. 238.