

УДК 541.128

Химическое конструирование бинарных ТWC-катализаторов для конверсии NO_x , CO и углеводородов

А. М. БОЛЬШАКОВ¹, Л. Д. БОЛЬШАКОВА¹, Ю. Н. ЩЕГОЛЬКОВ², Н. А. МАКАРОВ³, О. В. СЕРГЕЕВА¹*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
Ленинский проспект, 31, Москва 117901 (Россия)**E-mail: bolsh@igic.ras.ru*²*Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов,
Варшавское шоссе, 129 б, Москва 117545 (Россия)*³*Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт,
ул. Автомоторная, 2, Москва 125438 (Россия)*

Аннотация

Установлено, что термическое разложение впервые полученных двойных комплексов состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}^*\text{Cl}_4]$ ($\text{M}^* = \text{Pt}$ и Pd) и $[\text{M}(\text{NH}_3)_x][\text{M}^*\text{Cl}_y]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) можно использовать для получения бинарных катализаторов с равномерным распределением активных компонентов. Разработан метод направленного формирования многофункциональных зон на поверхности катализаторов $\text{Pt-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что существенно увеличивает их активность. В результате изучения конверсии газовой смеси на этих катализаторах установлена возможность сегрегативного взаимодействия NO и CO . Показано, что неаддитивное увеличение каталитической активности бинарных катализаторов обусловлено кислородной депассивацией центров Pt и Pd вследствие спилловера кислорода, образующегося при разложении NO . Предложен механизм спилловера кислорода, смысл которого заключается в реализации нового реакционного пути слабо связанных состояний адсорбатов.

ВВЕДЕНИЕ

Для нейтрализации продуктов сгорания углеводородного топлива используются трехфункциональные (Three Way Catalysts, или ТWC) катализаторы Pt/Rh , обеспечивающие одновременную конверсию CO , углеводородов и оксидов азота. Ввиду постоянного снижения уровня допустимой концентрации токсичных компонентов в отработанном газе и расширения областей применения ТWC создание новых композиций катализаторов, т. е. их химическое конструирование, становится актуальной задачей. Несмотря на интенсивный поиск альтернативных источников энергии, объем выброса в атмосферу токсичных продуктов сгорания углеводородного топлива в ближайшем будущем существенно не сократится. Наиболее оптимальное решение этой экологической проблемы – каталитическая конверсия отработанных газов.

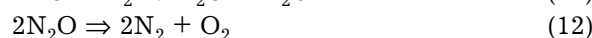
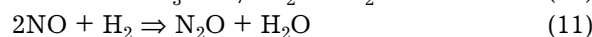
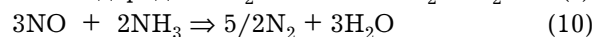
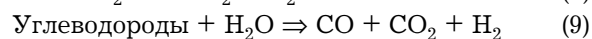
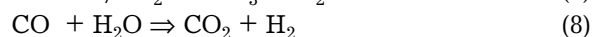
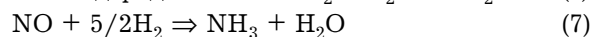
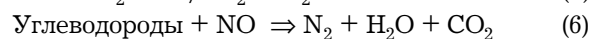
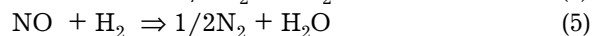
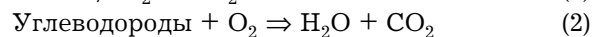
Основу современных ТWC-катализаторов составляют инертные монолитные (сотовые)

кордьеритовые ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), реже металлические (фехралевые) блоки с покрытием внутренних стенок каналов стабилизированным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, импрегнированным смесью платины и родия (~5 : 2). В зависимости от объема катализатора масса платиновых металлов в конверторе составляет 1–2 г. Кордьеритовые сотовые блоки имеют небольшую удельную поверхность (меньше $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$), поэтому для ее увеличения на стенки каналов блоков наносят слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20–60 мкм). Для протекания реакции в диффузионной области (~200–350 °С) оптимальный размер пор составляет 10–100 Å, однако в области ~1150 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с уменьшением удельной поверхности до 1–5 $\text{ м}^2/\text{г}$. Для подавления этого процесса в пульпу при нанесении вторичного носителя добавляют стабилизаторы – La_2O_3 , ZrO_2 и др.

В последнее время проводятся работы по созданию ТWC-катализатора на основе $\text{Pt} + \text{Pd}$ или только Pd -содержащих компози-

ций, что обусловлено ограниченностью ресурсов родия. Для использования этих катализаторов на практике необходимо уменьшить пассивацию активных центров кислородом, образующимся при нейтрализации NO_x , снизить температуру реакции, подавить термическую деградацию материалов, обеспечить возможность “химической чистки” катализатора, не усложняя процесс регенерации платиновых металлов в отслуживших срок конверторах и др.

TWC-катализаторы должны обладать высокой селективностью и одновременно повышать скорость нескольких различных реакций:



(В этом и заключается их важная и уникальная особенность.)

Катализатор должен быть очень активным, поскольку время его контакта с газом колеблется от 100 до 400 мкс. Селективность TWC-катализатора должна проявляться в его способности промотировать реакции (1), (2) и (4)–(6) раньше, чем (3). Кроме того, реакции (4) и (5) должны предшествовать реакции (7) и т. д.

В сложной многоступенчатой реакции $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ очень важна стадия диссоциации NO на активном центре платинового металла. Легче всего это происходит на родии, хуже – на Pt и Pd. Добавление Pt и Pd улучшает окислительную активность катализатора, но приводит к образованию аммиака в случае сгорания богатой (обогащенной углеводородами по сравнению со стехиометрическим составом) смеси.

Нам представлялось, что одновременное протекание нескольких реакций могут стимулировать многофазные катализаторы с различными функциональными зонами. Как известно, активность смешанных контактов в

значительной мере зависит от способа их получения.

В связи с этим представляет интерес получение и исследование таких модельных многофазных катализаторов, на которых можно оценить поведение каждого из компонентов. Этот подход можно рассматривать как химическое конструирование материала с заранее заданными свойствами. До сих пор поиск таких материалов, например TWC-катализаторов, обеспечивающих заданное состояние различных компонентов на поверхности, осуществлялся чаще всего эмпирически.

Работа в этом направлении в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) РАН началась в 1992 г. по инициативе академика Ю. А. Буслаева. С самого начала в ней участвовали специалисты из различных лабораторий, институтов и заводов. Благодаря такому сотрудничеству получены не только значимые результаты в области неорганической химии и катализа, но и практически решена поставленная задача – создан новый тип эффективного автомобильного катализатора.

Как известно, путем модификации керамической подложки можно в значительной степени изменить каталитические свойства получаемых материалов. На примере систем Pt–Ni/ γ - Al_2O_3 и Pd–Co/ γ - Al_2O_3 нами установлено, что подложка вовлекается в процесс реакции при появлении сильного электронного взаимодействия с платиновым металлом. В связи с этим разработаны способы металлизации керамической подложки. Наиболее перспективными для практического применения оказались процессы никелирования и кобальтирования.

В результате исследования систем Co(Ni)– NH_3 – H_2O , Co(Ni)– N_2H_4 – NH_3 – H_2O , Co(Ni)– $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ – NH_3 – H_2O , Co(Ni)– N_2H_4 – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ – NH_3 – H_2O установлено, что при нагревании до 80 °C гидразин-аммиачных растворов (pH > 12), содержащих Co^{2+} и Ni^{2+} , происходит металлизация твердой фазы, находящейся в растворе. Скорость реакции увеличивается в течение первого часа, что указывает на автокаталитический характер процесса. Добавление к гидразин-аммиачному раствору тиомочевины приводит к восстановлению кобальта и никеля уже при комнатной температуре (15–25 °C), что позволяет получать покры-

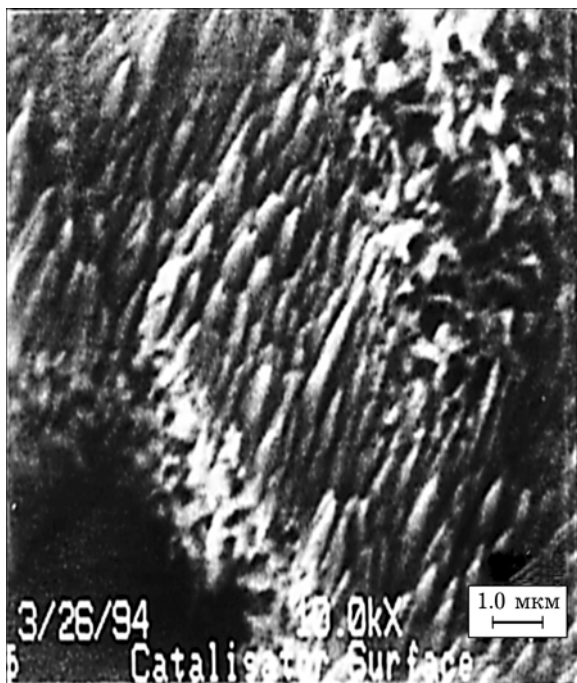


Рис. 1. Микрофотография никелированной подложки из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Иглы – металлический никель.

тия без дополнительной активации (рис. 1). Установлено, что химическая металлизация происходит с участием ион-радикала SO_2^- , образующегося в результате окисления тиомочевины. Определены оптимальные параметры процесса. На основе этой реакции разработаны (и запатентованы) новые методы никелирования и кобальтирования керамических и металлических подложек.

ДВОЙНЫЕ Pt(Pd)-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

При исследовании каталитической активности Pt и Pd, нанесенных на металлизированную никелем или кобальтом подложку из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обнаружен эффект синергизма, заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности катализатора. Интерпретация результатов проведена с использованием бинарных катализаторов, полученных при термическом разложении бинарных комплексов составов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Pt}$ и Pd) и $[\text{M}_1(\text{NH}_3)_x][\text{M}_2\text{Cl}_y]$ ($\text{M}_1 = \text{Cu}, \text{Ni}$; x равен 4 и 6 для Cu(II) и Ni(II) соответственно; $\text{M}_2 = \text{Pt}, \text{Pd}$; y равен 4 в комплексе $\text{Pt(II)}, \text{Pd(II)}$ и 6 – в Pt(IV)). В зависимости от среды термолит

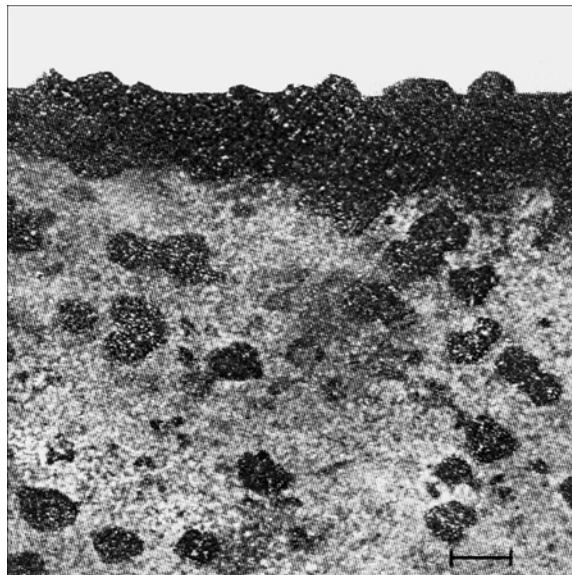


Рис. 2. Микрофотография $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdCl}_4]$, синтезированного в поверхностном слое $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (разрез по высоте слоя).

двойных комплексов позволяет получить высокодисперсные твердые растворы или многофазные композиции.

Возможность синтеза малорастворимых двойных комплексов в порах подложки (рис. 2) с последующим термическим разложением позволяет использовать их в качестве промежуточных соединений для получения новых катализаторов.

ОКИСЛЕНИЕ СО МОНООКСИДОМ АЗОТА НА БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Pt–Ni И Pd–Co

Как известно, разложению монооксида азота на платиновых металлах предшествует диссоциативная адсорбция NO. Этот процесс включает следующие элементарные стадии: $\text{NO} + 2\text{Z} \leftrightarrow \text{ZN} + \text{ZO}$ и $2\text{ZN} \rightarrow 2\text{Z} + \text{N}_2$, где Z – адсорбционный центр. Если рекомбинационная десорбция N_2 “мгновенна”, то десорбция кислорода в отсутствие восстановителя заметна лишь при высоких температурах ($>500^\circ\text{C}$), т. е. происходит уменьшение доступной для NO_x свободной поверхности катализатора. Адсорбированный кислород можно удалить с поверхности, увеличивая концентрацию восстановителя, но в современных автомобилях соотношение воздух/топливо (λ) – величина постоянная. Другой путь кислородной депассивации – направленно сфор-

мировать текстуру поверхности таким образом, чтобы обеспечить миграцию кислорода с активных центров, где происходит диссоциация NO, на активные центры, где будет происходить окисление CO и углеводородов. Такая бифункциональная система (атом платинового металла и другой центр с координированным активным кислородом) представляется перспективной при разработке новых TWC-катализаторов, не содержащих родия.

При исследовании конверсии смеси NO + CO обнаружено, что для образца Pd-Co/ γ -Al₂O₃ степень конверсии монооксида азота выше, а температура начала процесса конверсии CO и NO ниже, чем для образцов Co/ γ -Al₂O₃ и Pd/ γ -Al₂O₃ (рис. 3).

Характер конверсии монооксида азота на образце Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ существенно отличается от такового для Pt/ γ -Al₂O₃ и отчасти повторяет процесс на катализаторе Pd-Co/ γ -Al₂O₃. Прежде всего, синергизм проявляется в значительном снижении температурного диапазона реакции. Так, процесс восстановления NO на Pt-Ni начинается при 75 °С, достигая 50 % при 150 °С, на образце Pt/ γ -Al₂O₃ – при 100 и 170–200 °С соответственно. Особенный интерес представляет значительное увеличение окислительной активности биметаллического образца. При исследовании образцов методом РФЭС обнаружен отрицательный химический сдвиг для металлических платины и палладия, который проявляется в том, что в РФЭС-спектрах всех изученных нами модельных образцов после каталитического разложе-

ния NO → O + N наблюдается значительное снижение (на ~1 эВ) энергии связи металлических Pt 4f 7/2 и Pd 3d 5/2. Следует особо отметить тот факт, что в условиях эксперимента на этих металлах образуется атомарный кислород (при разложении монооксида азота), который, возможно, пассивирует их, и должен наблюдаться положительный сдвиг энергии связи.

По-видимому, отрицательный химический сдвиг обусловлен не локальным переносом электронной плотности, а изменением электронной структуры поверхностных центров и уменьшением их координационного числа. Установлено, что этот эффект возникает при соблюдении двух условий: многофазность состава и возможность электронного обмена с подложкой. Полученные результаты позволяют предположить, что после каталитического разложения монооксида азота на атомах Pt(Pd) происходят процессы рекомбинации атомов азота с десорбцией молекулы азота (данные газовой хроматографии) и миграции кислорода с атомов Pt(Pd) на атомы неплатинового металла. Результатом межфазной диффузии (спилловера) адсорбированного кислорода должно стать уменьшение координационного числа активных центров платиновых металлов и, следовательно, отрицательный химический сдвиг в РФЭС-спектрах (что и наблюдалось). Появление слабосвязанного кислорода на другой фазе должно будет привести к сегрегативному взаимодействию катализатора с NO и CO. Иными словами, в случае реализации такого пути реакции будет происходить кислородная депассивация платины с одновременным и значительным увеличением окислительной активности контакта, т. е. увеличением активности катализатора, как по NO, так и по CO. Именно этот эффект (синергизм), заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности катализаторов, мы наблюдали в своих экспериментах.

Для доказательства спилловера кислорода использовали BaO, который способен захватывать мигрирующий по поверхности кислород и стабилизировать его в форме, доступной для исследования методом ЭПР. Изучено взаимодействие Pd/BaO с NO в широком интервале температур. Установлено, что

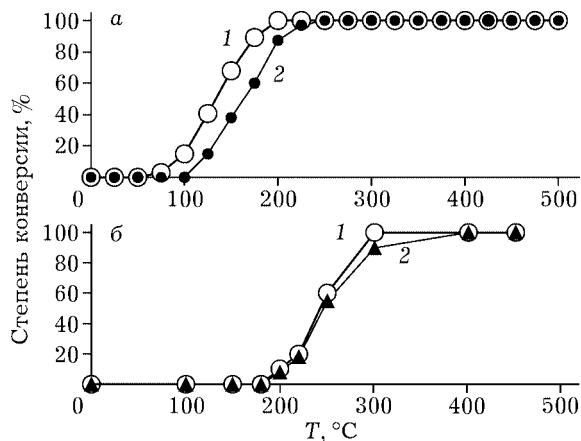
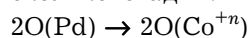


Рис. 3. Конверсия NO (1) и CO (2) в зависимости от температуры на образцах Pd-Co/ γ -Al₂O₃ (а) и Pd/ γ -Al₂O₃ (б). Состав газовой смеси (объемная доля): 1 % NO + 1 % CO + 98 % He.

после обработки при температуре каталитического разложения монооксида азота образец имеет характерный для BaO₂ ЭПР-спектр с параметрами спинового гамильтониана $g_{\parallel} = 2.024$, $g_{\perp} = 2.002$. Согласно литературным данным, эти значения g -факторов не характерны для радикальных форм кислорода на Pd и не могут быть отнесены к адсорбированным молекулам NO. Поскольку оксид бария каталитически неактивен по отношению к NO, образование BaO₂ возможно лишь в случае миграции (спилловера) кислорода, образующегося при разложении NO на Pd.

Полученные результаты исследования позволяют объяснить причину активации палладия (платины) в полученном нами смешанном контакте. Кислород, образующийся при конверсии NO, в случае Pd/γ-Al₂O₃ адсорбируется на палладии, а в случае Pd-Co/γ-Al₂O₃ – образуется на палладии, а затем мигрирует на кобальт. На этой фазе должно произойти реокисление поверхности: $O + 2e^{-} \rightarrow O^{-2}$. Однако маловероятно, что присоединение двух электронов происходит в один элементарный акт. Вероятнее всего, это реализуется в несколько стадий:



На других металлах участие адсорбированных радикалов кислорода можно представить следующим образом:

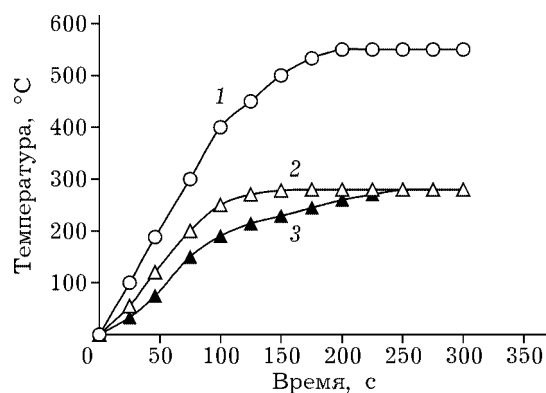
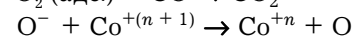
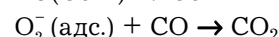
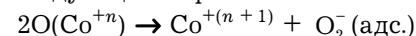


Рис. 4. Изменение температуры с момента запуска двигателя: в отработанном газе перед входом в сотовый блок (1), в металлизированном (2) и неметаллизированном (3) сотовых керамических блоках.

Поверхностные радикалы кислорода обладают исключительно высокой реакционной способностью. Так, известно, что анион-радикалы O⁻ реагируют с СО даже при температуре жидкого азота. Ожидаемый маршрут реакции позволяет предположить спилловер кислорода, образующегося при конверсии монооксида азота.

Изучение ТВС-катализатора Pt-Ni/γ-Al₂O₃ с металлизированной керамической подложкой выявило ряд его существенных преимуществ. Прежде всего, это увеличение скорости нагрева керамического блока с момента запуска двигателя (рис. 4), т. е. сокращение времени “холодного старта” – одного из требований норматива Евро-3.

На рис. 5 показаны результаты тестирования катализатора Pt-Ni/γ-Al₂O₃ по нормативу LEV (США) с использованием автомобиля с двигателем объемом 1.8 л. Видно, что через 2 мин после холодного пуска происходит полная конверсия всех токсичных компонентов отработанного газа (NO_x, СО и углеводородов).

Оценка эффективности конвертора при нейтрализации отработанных газов проведена

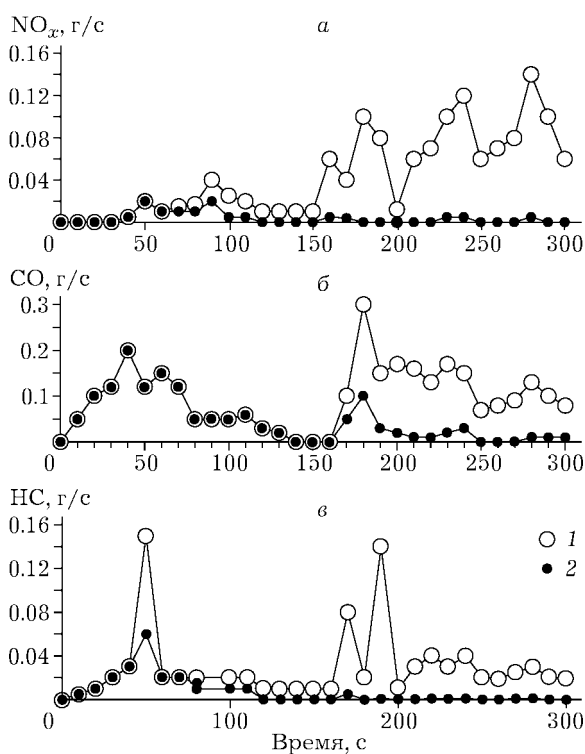


Рис. 5. Изменение содержания NO_x (а), СО (б), углеводородов (в) до (1) и после (2) использования катализатора Pt-Ni.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытаний, проведенных в НАМИ, на токсичность опытных образцов каталитических блоков на керамическом носителе в корпусе нейтрализатора в составе системы нейтрализации автомобиля ВАЗ-2112 в соответствии с Правилами ЕЭК ООН № 83

Порядковый номер испытаний	Выбросы вредных веществ				Размерность выбросов вредных веществ	Ездовые циклы
	СО	СН	NO _x	СН + NO _x		
<i>Испытания по ездовому циклу ECE15 + EUDC с предварительным прогревом двигателя (40 с) (для нормирования Евро-1(2))</i>						
Тест 1 (хол.)	1.044	0.211	0.202	0.413	г/км	Тип В (ECE15 + EUDC)
	52.4			17.4	Евро-2	Запас по токсичности, %
<i>Испытания по ездовому циклу ECE15 + EUDC без предварительного прогрева двигателя (для нормирования Евро-3(4))</i>						
Тест 2 (хол.)	1.38	0.162	0.166	–	г/км	Тип В (NEDC)
	40	19	10.6		Евро-3	Запас по токсичности, %
<i>Испытания на прогревом двигателе</i>						
Тест 3.1 (гор.)	5.21	1.17	2.13		г/исп.	Тип А (ECE15)
	0.815	0.145	0.145		г/км	Тип-В (ECE15 + EUDC)
Тест 4.2 (гор.)	3.59	0.833	2.08		г/исп.	Тип А
	0.651	0.118	0.343		г/км	Тип В
Тест 5.3 (гор.)	2.459	0.736	1.104		г/исп.	Тип А
	0.548	0.101	0.170		г/км	Тип В
Нормативы	2.72		0.97		г/км	Евро-1
Правил ЕЭК ООН № 83	2.2		0.5		г/км	Евро-2
	2.3	0.2	0.15		г/км	Евро-3

НАМИ на основании стендовых и дорожных испытаний различных автомобилей, в том числе УАЗ-3160, “Князь Владимир”, ВАЗ-21073, ВАЗ-2110 и ВАЗ-2112 (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами созданы новые многофункциональные бинарные катализаторы Pt–Ni и Pd–Co для конверсии NO_x, СО и углеводородов. Впервые предложены способы послойного нанесения активных компонентов и разработаны методики для получения соответствующих ТWC-катализаторов. Показано, что использование металлизированной керамической подложки повышает активность катализатора и сокращает время его “холодного” старта. Разработанные подходы химического конструирования позволили получить новый тип низкотемпературного конвертора NO_x, СО и углеводородов. Сравнительное испытание опытных образцов конверторов под-

твердило, что их эффективность (степень нейтрализации, время “холодного” запуска, содержание платиновых металлов, ширина λ-зоны) существенно выше известных промышленных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 96-03-32181, 99-03-32181, 04-03-08117), Правительства Москвы (гранты 1.1.185, 1.1.208) и Президиума РАН ЦБ (грант 2.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 С. П. Петросянц, М. А. Малярик, А. М. Большаков, Ю. А. Буслаев, *ЖНХ*, 38, 10 (1993) 1644.
- 2 А. М. Большаков, В. В. Лапкин, Л. Д. Большакова и др., Там же, 39, 9 (1994) 1464.
- 3 А. М. Большаков, К. С. Гавричев, Л. В. Хмелевская, А. Г. Ребеко, Там же, 43, 5 (1998) 746.
- 4 А. М. Большаков, *Хим. технология*, 1 (2000) 2.
- 5 А. М. Большаков, О. В. Сергеева, Н. И. Хренова, В. В. Минин, *Журн. аналит. химии*, 56, 7 (2001) 762.
- 6 А. М. Большаков, Л. Д. Большакова, Ю. Н. Щегольков, В. В. Минин, *Хим. технология*, 9 (2003) 18.
- 7 А. М. Большаков, О. В. Сергеева, Л. К. Шпигун, В. К. Лунина, *ЖНХ*, 48, 7 (2003) 1216.