

УДК 541.128.3+66.048.6

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГОРЕНИЕ САЖИ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТА ЛИТИЯ-МЕДИ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ СЕРЕБРА***Карпович Н. Ф.<sup>1</sup>, Лебухова Н. В.<sup>2</sup>, Макаревич К. С.<sup>3</sup>, Чигрин П. Г.<sup>4</sup>, Кириченко Е. А.<sup>5</sup>*CATALYTIC SOOT COMBUSTION IN PRESENCE OF MOLYBDATES  $Li_2Cu_{2-x}Ag_x(MoO_4)_3$ 

Karpovich N. F., Lebukhova N. V., Makarevich K. S., Chigrin P. G., Kirichenko E. A.

The synthesis of  $Li_2Cu_{2-x}Ag_x(MoO_4)_3$  phases ( $0 \leq x \leq 0.1$ ), which have monoclinic syngony and structural type of  $Li_2Cu_2(MoO_4)_3$ , was carried out. It was shown that molybdates  $Li_2Cu_2(MoO_4)_3$  and  $Ag_2Cu_2(MoO_4)_3$  possess by catalytic ability in soot oxidation process and can substantially reduce CO yield in combustion products. The Ag additive to  $Li_2Cu_2(MoO_4)_3$  molybdate in range  $0 \leq x \leq 0.1$  leads to soot ignition temperature reduction from 408° to 382°C (587°C at uncatalytic combustion). The obtained results are useful at development of diesel exhaust emission abatement catalysts.

Keywords: catalytic soot combustion, double molybdates, CO conversion

Разработка эффективных катализаторов очистки выхлопов дизельных двигателей от углеводородов, сажевых частиц и СО — одна из актуальных проблем защиты окружающей среды от отходов, образующихся при сжигании органического топлива. Известно, что каталитической способностью к окислению сажи обладают простые ( $SeO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ) и бинарные оксиды ( $LiCrO_2$ ,  $CsV_2O_7$ ,  $Cu_3Mo_2O_9$ ) [1–5], а также оксидные композиты ( $AuVO_x/TiO_2$ ,  $Cu/K/V/Cl$ ,  $La_{0.8}K_{0.2}Cu_xMn_{1-x}O_3$ ,  $K_x/La_2O_3$ ,  $Cu/Se/Al/O$ ), в которых повышенная активность может сочетаться с термоустойчивостью компонентов [6–10]. Среди них наиболее хорошо изучены и введены в употребление оксидоцериевые катализаторы, способные обеспечить снижение температуры воспламенения сажи до 380–390°C, а при нанесении меди, проявляющие активность к конверсии СО в  $CO_2$  [3, 10]. Однако температура отработавших газов в момент запуска холодного двигателя и в режиме холостого хода может изменяться от 120 до 700°C, в свя-

зи с чем поиск и разработка катализаторов, эффективных для очистки низкотемпературных дизельных выбросов приобретает важное значение. В [5, 11], показано, что медно-молибдатные системы обладают сопоставимой с  $SeO_2$  каталитической активностью и, кроме того, способностью к окислению СО в  $CO_2$ . В этом плане, определенный интерес, благодаря своим структурным и электронным свойствам, а также возможностью вариации элементного состава, представляют такие соединения как двойные молибдаты переходных металлов, активность которых в качестве катализаторов окисления изучена мало.

Целью настоящей работы является синтез и исследование каталитических свойств молибдатов состава  $Li_2Cu_{2-x}Ag_x(MoO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ) в процессе окисления сажи.

**1. Экспериментальная часть**

Синтез образцов  $Li_2Cu_{2-x}Ag_x(MoO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 0,1$ ), а также для срав-

<sup>1</sup>Карпович Наталья Федоровна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института материаловедения ХБНЦ ДВО РАН.

<sup>2</sup>Лебухова Наталья Викторовна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Института материаловедения ХБНЦ ДВО РАН.

<sup>3</sup>Макаревич Константин Сергеевич, канд. техн. наук, научный сотрудник Института материаловедения ХБНЦ ДВО РАН.

<sup>4</sup>Чигрин Павел Геннадьевич, аспирант Института материаловедения ХБНЦ ДВО РАН.

<sup>5</sup>Кириченко Евгений Александрович, аспирант Института материаловедения ХБНЦ ДВО РАН.

нения  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  проводили растворным методом. Использовались реактивы марок х.ч. и ч.д.а. Рассчитанные количества  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  растворяли в предварительно приготовленном водном растворе комплексообразователей, которые подбирались с учетом констант нестойкости органических комплексов металлов и произведений растворимости мономолибдатов соответствующих металлов. В итоге, в качестве комплексонов были использованы этилендиаминтетрауксусная кислота (1,5 моля на каждый моль суммарного содержания катионов) и триэтанолламин (1,2 моля на 1 моль молибдат-иона). После смешивания всех компонентов в полученный прозрачный раствор вводили сахарозу из расчета 4 моля на 1 моль получаемой фазы. Раствор упаривался до сиропообразного состояния, после чего подвергался термической деструкции при  $250^\circ\text{C}$  в течении 3 ч. до образования черной пористой массы, которую истирали и подвергали окончательному пиролизу при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течении 80 ч. Такой способ синтеза позволяет добиться гомогенного смешивания компонентов в требуемых соотношениях, а также однородности микроструктуры, химического и фазового состава получаемых продуктов [12]. Для получения двойных молибдатов  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  состав исходных реагентов рассчитывали на соотношение металлов  $\text{Li}:\text{Cu}:\text{Mo}$  и  $\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Mo}$  равное 2:2:3. Синтез молибдатных систем сложного катионного состава  $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$  проводили с добавкой  $\text{Ag}$ , рассчитанной на замещение от 2,5 до 10 ат. % ионов меди в  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-7, с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Средний диаметр частиц установлен с использованием лазерного анализатора Analysette 22 Comfort и для полученных порошков составлял от 2,2 до 3,8 мкм. Значения удельной поверхности всех образцов, оцененные по тепловой адсорбции азота, анализатор Sorbi 4.1, были сопоставимы и находились в пределах значений 0,96-1,21 м<sup>2</sup>/г, погрешность в определении не превышала 4 %.

Сажу (ГОСТ 12222-78, марка В) смешивали с синтезированными катализаторами, и для сравнения с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в массовом соотношении 1:10. Каталитическое горение сажи, протекающее с образованием газообразных оксидов, исследовали методами ТГ и ДСК на приборе NETZSCH STA 449 F3.

Скорость подъема температуры составляла  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , скорость подачи воздуха в реактор — 50 мл/мин. Температуру начала горения сажи ( $t_0$ ) оценивали по ТГ кривым, температуру воспламенения сажи ( $t_{max}$ ) — по максимуму экзоэффекта на ДСК кривых процесса горения, температуру плавления полученных фаз — по началу эндоэффекта на ДСК кривых, точность определения  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Выделяющиеся газы исследовались на содержание оксидов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  с использованием газоанализатора Инфракар М-1, диапазон измерений  $\text{CO}$  —  $0 \div 7 \pm 0,42\%$ ,  $\text{CO}_2$  —  $0 \div 16 \pm 0,96\%$ .

## 2. Результаты и обсуждение

Рентгенограммы образцов, полученных термической обработкой реакционных смесей с различным соотношением металлов при  $450^\circ\text{C}$  в течении 80 ч., представлены на рис. 1. На рентгенограммах отсутствуют дифракционные пики оксидов и индивидуальных молибдатов соответствующих металлов, что указывает на их однофазность. Мотив отражений на дифрактограмме образца с соотношением  $\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Mo}=2:2:3$  является характерным для рентгеновских спектров двойных молибдатов одно- и двухвалентных металлов, строение которых близко к структурному типу ромбического  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ , и также относится к фазе  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  [13]. Рентгенограмма смеси с соотношением  $\text{Li}:\text{Cu}:\text{Mo}=2:2:3$  соответствует моноклинной структуре двойного молибдата  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  (ASTM: 45-143). Добавка серебра от 2,5 до 10 ат. % при синтезе фаз  $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$  не приводит к возникновению видимых изменений в спектре  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , что свидетельствует о сохранении моноклинной структуры двойного молибдата. При добавлении 2,5 ат. %  $\text{Ag}$  наблюдается смещение основных рефлексов фазы в область малых углов на  $\Delta 2\theta = 0,03 \div 0,08^\circ$ , которое возрастает до  $\Delta 2\theta = 0,08 \div 0,12^\circ$  по мере увеличения содержания  $\text{Ag}$  до 10 ат. %. Наблюдаемое изменение межплоскостных расстояний может быть результатом формирования структурных дефектов и расширения кристаллической решетки  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Соответственно с увеличением количества  $\text{Ag}$  в составе фазы от 2,5 до 10 ат. % происходит последовательное снижение температуры плавления синтезированных молибдатных фаз от 763 до  $734^\circ\text{C}$  (табл. ??).

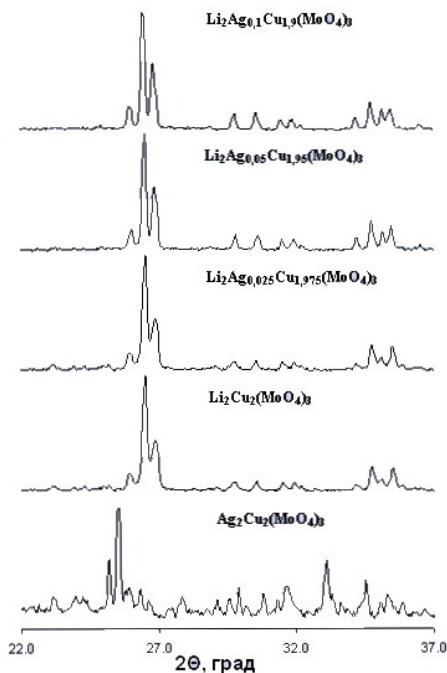


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных термообработкой при  $450^{\circ}\text{C}$  реакционных смесей с различным содержанием металлов

Присутствие всех полученных двойных молибдатов значительно снижает температурный интервал горения сажи, по сравнению с некаталитическим горением (рис. 2), что позволяет отнести их к весьма эффективным катализаторам дожига дизельных сажевых выхлопов. Согласно характеристикам процесса каталитического горения сажи, представленным в таблице, фаза  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  обладает большей каталитической способностью ( $t_{\text{max}} = 392^{\circ}\text{C}$ ), чем фаза  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $t_{\text{max}} = 406^{\circ}\text{C}$ ). Тем не менее, температура плавления молибдата серебра-меди —  $560^{\circ}\text{C}$ , не соответствует требованию к термической стабильности катализатора, обусловленному колебаниями температур газового потока в реальном автомобильном конвертере от  $120$  до  $700^{\circ}\text{C}$  [10], что снижает перспективу практического использования этой фазы. Добавки Ag к  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  приводит к существенному возрастанию его каталитической способности, при незначительном изменении температуры плавления (таблица). Температура воспламенения сажи последовательно снижается до  $394$  и  $384^{\circ}\text{C}$  с увеличением содержания серебра в составе двойного молибдата от  $2,5$

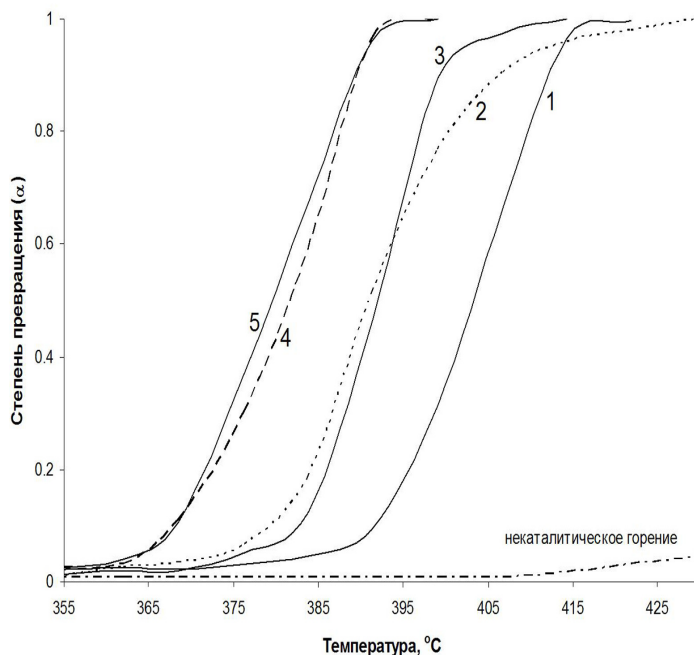


Рис. 2. ТГ кривые горения сажи в присутствии катализаторов: 1 —  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; 2 —  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; 3 —  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1,975}\text{Ag}_{0,025}(\text{MoO}_4)_3$ ; 4 —  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1,95}\text{Ag}_{0,05}(\text{MoO}_4)_3$ ; 5 —  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1,9}\text{Ag}_{0,1}(\text{MoO}_4)_3$ .

до  $5$  ат.%. Дальнейшее повышение концентрации Ag до  $10$  ат.% уже не оказывает существенного влияния на характеристики каталитического горения сажи.

Результаты анализа выделяющихся газов в процессе окисления сажи показали способность всех двойных молибдатных солей к конверсии CO в  $\text{CO}_2$  (таблица). Наиболее значительно выход CO падает в присутствии соединения  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ , соотношение  $\frac{\text{CO}}{\text{CO}+\text{CO}_2}$  снижается примерно в  $10$  раз по сравнению с горением сажи, смешанной с оксидом алюминия. Молибдаты  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), в состав которых входит серебро, обеспечивают практически одинаковый, не зависящий от содержания добавки, показатель снижения CO в продуктах горения сажи.

## Заключение

Растворным методом проведен синтез молибдатных фаз состава  $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Согласно данным РФА, добавка Ag от  $2,5$  до  $10$  ат.% к  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  приводит к изменению параметров кристал-

Каталитические и термические свойства молибдатных фаз  $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$ 

Катализатор	$t_0$ , °C	$t_{max}$ , °C	$\frac{\text{CO}}{\text{CO}+\text{CO}_2}$ , %	$T_{пл}$ , °C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	442	588	11,3	—
$\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$	384	392	1,56	560
$\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$	396	406	1,12	761
$\text{Li}_2\text{Cu}_{1,975}\text{Ag}_{0,025}(\text{MoO}_4)_3$	386	394	1,52	763
$\text{Li}_2\text{Cu}_{1,95}\text{Ag}_{0,05}(\text{MoO}_4)_3$	373	384	1,55	743
$\text{Li}_2\text{Cu}_{1,9}\text{Ag}_{0,1}(\text{MoO}_4)_3$	374	382	1,56	734

лической решетки двойного молибдата без перестройки его моноклинной структуры. Сравнительное исследование каталитических свойств молибдатов в процессе окисления сажи показало, что в присутствии  $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  температура воспламенения сажи снижается от 587°С (некаталитическое горение) до 408°С, в присутствии  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1,95}\text{Ag}_{0,05}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{Cu}_{1,9}\text{Ag}_{0,1}(\text{MoO}_4)_3$  — до 382°С. Отмечена также способность всех синтезированных молибдатных фаз значительно снижать соотношение  $\frac{\text{CO}}{\text{CO}+\text{CO}_2}$  в продуктах окисления сажи.

## Литература

1. Stanmore B. R., Brilhas J. F., Gilot P. The oxidation of soot: the review of experiments, mechanism and model // Carbon, 2001. Vol. 39. P. 2247–2268.
2. Mul G., Neeft J. P. A., Karteijn P., Moulijn J. A. The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides // Carbon, 1998. Vol. 36. No. 9. P. 1269–1276.
3. Machida M., Murato Y., Kishikawa K., Ikeue K. On the reasons for high activity of  $\text{CeO}_2$  catalyst for soot oxidation // Chem. of mater., 2008. Vol. 20. No. 13. P. 4489–4494.
4. Hasan M. A., Zaki M. I., Kumari K., Pasupulety L. Soot deep oxidation by molybdena and molybdates: a thermogravimetric investigation // Thermochim. Acta, 1998. Vol. 320. P. 23–32.
5. Pruvos C., Lamonier J. F., Courcot D., Abi-Aad E., Aboukais A. Effect of copper addition on the activity and selectivity of oxide catalyst in the combustion of carbon particulate // Stud. in Sur. Sci. and Cat., 2000. Vol. 130. P. 2159–2164.
6. Craenenbroeck J. V., Andreeva D., Tabakova T., Werde K. V., Mullens J., Verpoort F. Spectroscopic Analysis of Au-V-based Catalysys and Their Activity in the Catalytic Removal of Diesel Soot Particulates // J. of Cat., 2002. Vol. 209. P. 515–527.
7. Peng X., Lin H., Shangguan W., Huang Z. Physicochemical and catalytic properties of  $\text{La}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$  for simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and soot: effect of Cu substitution Amount and calcination temperature // Ind. Eng. Chem. Res., 2006. Vol. 45. No. 26. P. 8822–8828.
8. Ciambeli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S. Redox properties of a  $\text{TiO}_2$  supported Cu-V-K-Cl catalysts in low temperature soot oxidation // J. of Mol. Cat. A: Chemical, 2003. Vol. 204–205. P. 673–681.
9. Milt V. G., Querini C. A., Miró E. E. Thermal analysis of  $\text{K}(x)/\text{La}_2\text{O}_3$ , active catalysts for the abatement for diesel exhaust contaminants // Thermochim. Acta, 2003. Vol. 404. P. 177–186.
10. Бокова М. Н. Горение сажи в присутствии Cu-Ce-Al-O катализаторов. Роль озона как активизирующего агента. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2004. 143 с.
11. Лебухова Н. В., Карпович Н. Ф., Макаревич К. С., Чигрин П. Г. Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами // Катализ в промышленности, 2008. № 6. С. 35–42.
12. Sen A., Pramarnik P. Low-temperature synthesis of nano-sized metal molybdate powders // Mater. Letters, 2001. Vol. 50. P. 287–294.
13. Цыренова Г. Д., Солодовников С. Ф., Павлова Э. Т., Хайкина Е. Г., Солодовникова З. А. Фазаобразование в системе  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-CuO-MoO}_3$  и кристаллическая структура нового двойного молибдата  $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$  // Журнал неорг. химии, 2009. Т. 54. № 5. С. 802–809.

Ключевые слова: каталитическое горение сажи, двойные молибдаты, конверсия CO

Статья поступила 7 июня 2010 г.

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск

© Карпович Н. Ф., Лебухова Н. В., Макаревич К. С., Чигрин П. Г., Кириченко Е. А., 2010