

УДК 544.47

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ НА АЛЮМООКСИДНЫЙ НОСИТЕЛЬ МЕДНОМОЛИБДАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ГОРЕНИЯ САЖИ

© 2021 г. Е. В. Романова<sup>а, \*</sup>, А. В. Нам<sup>б,</sup> Т. С. Харламова<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

<sup>б</sup>ЗАО БИОКАД, ул. Связи, 34, пос. Стрельна, Санкт-Петербург, 198515 Россия

\*e-mail: evgenia.soltys@mail.ru

\*\*e-mail: kharlamova83@gmail.com

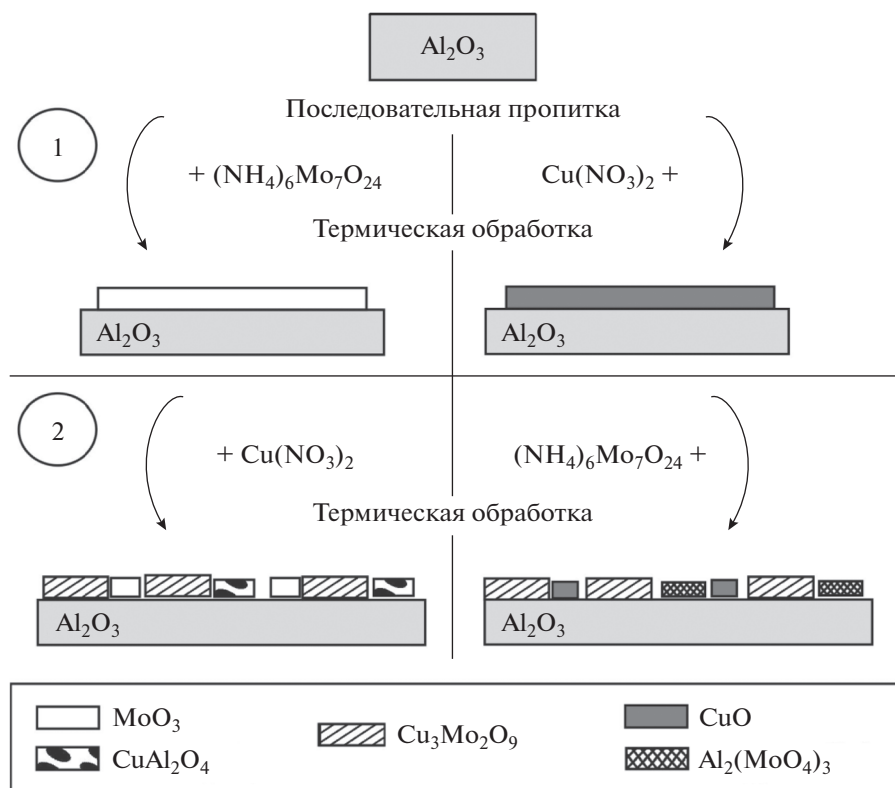
Поступила в редакцию 17.01.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 26.04.2021 г.

Исследованы особенности формирования фазового состава медномолибдатных катализаторов, нанесенных на алюмооксидный носитель, и их реакционная способность в модельной реакции окисления сажи. Образцы катализаторов были получены методом пропитки по влагоемкости водными растворами предшественников наносимых компонентов. При приготовлении варьировали порядок введения компонентов, их мольное отношение и содержание. Катализаторы изучали методами РФА, ЭСДО и ТПВ-Н<sub>2</sub>. Показано, что на формирование фазового состава нанесенных образцов и, как следствие, их каталитическую активность существенное влияние оказывает порядок введения наносимых компонентов в результате их взаимодействия с носителем.

### Графический реферат



**Ключевые слова:** окисление сажи, сажевые фильтры, молибдаты меди, оксид алюминия, нанесенные катализаторы

DOI: 10.31857/S0453881121050087

## ВВЕДЕНИЕ

Двигатели внутреннего сгорания – дизельные и бензиновые с прямым впрыском – находят широкое применение благодаря их высокой эффективности, долговечности и низкой концентрации выбросов СО и углеводородов. Тем не менее, выхлопные газы, образующиеся при работе дизельных двигателей и, в первую очередь, содержащиеся в них частицы сажи и оксиды азота, остаются основной проблемой с точки зрения окружающей среды и здоровья [1, 2]. Для эффективной очистки выхлопных газов от частиц сажи в современных автомобилях широко используют сажевые фильтры с каталитическим покрытием [3]. Ряд катализаторов на основе благородных металлов и оксидов неблагородных металлов, имеющих различный состав и структурные характеристики, были исследованы для окисления сажи [3].

Катализаторы окисления сажи наносят в виде слоя на поверхность пористого керамического блока, как правило, с сотовой структурой, образованной продольными параллельными каналами, действующего как фильтр твердых частиц [3, 4]. К одним из основных преимуществ керамических блоков по сравнению с обычными порошковыми или гранулированными катализаторами относится низкое сопротивление в газовом потоке из-за большой открытой фронтальной поверхности, которая может быть > 70%. В качестве материала блока используют материалы со значительной механической прочностью, стабильностью при высоких температурах и температурных скачках, низким коэффициентом теплового расширения. Наиболее предпочтительными материалами блока являются кордиерит ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), карбид кремния ( $\text{SiC}$ ), муллит ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), титанат алюминия ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) [3, 4]. Один из недостатков монолитных блоков – их низкая удельная поверхность (менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что не позволяет обеспечить необходимую адгезию каталитического слоя, высокую дисперсность и как следствие развитую удельную поверхность наносимого катализатора, а также предотвратить спекание частиц катализатора в условиях эксплуатации сажевых фильтров. Для решения указанных проблем используют нанесение на поверхность монолита слоя пори-

стого материала-носителя, например, оксида алюминия (удельная поверхность  $100\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [3, 4].

Помимо высокой активности в окислении сажи катализатор должен быть устойчивым к дезактивации в условиях эксплуатации сажевых фильтров. Причинами дезактивации катализаторов в сажевых фильтрах являются их термическая нестабильность (температура внутри фильтра может подниматься до  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) и химическое отравление [3]. Химическое взаимодействие с соединениями серы, присутствующими в топливе, и фосфора, входящими в состав смазочных материалах, может вызвать серьезное отравляющее воздействие на катализатор. Дезактивация катализаторов на основе оксида церия, наиболее перспективных в качестве альтернативы дорогостоящим платиновым катализаторам, остается основным недостатком, препятствующим их применению в промышленных масштабах. В этой связи могут быть интересны катализаторы на основе молибдатов меди, проявляющих каталитическую активность в окислении как сажи [5–10], так и соединений серы, в частности,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  и  $\text{CH}_3\text{SH}$  [11, 12]. В работах [5–10] были исследованы массивные молибдаты меди, полученные различными способами, в том числе твердофазным синтезом, кристаллизацией из раствора, осаждением, золь-гель-синтезом и экстракционно-пиролитическим методом (ЭПМ). Во всех случаях наблюдается снижение температуры горения сажи в присутствии молибдатов меди по сравнению с некаталитическим горением на  $130\text{--}230^\circ\text{C}$  в зависимости от метода приготовления катализатора, типа модельной сажи и условий эксперимента. При этом отмечалось, что каталитическая активность молибдатов меди выше, чем индивидуальных оксидов меди и молибдена. Например, в работе [5] наблюдали снижение температуры горения модельной сажи Printex U при нагреве со скоростью  $5 \text{ град}/\text{мин}$  в потоке воздуха от  $600$  до  $532^\circ\text{C}$  для  $\text{CuO}$ , до  $466^\circ\text{C}$  – для  $\text{MoO}_3$  и до  $438^\circ\text{C}$  – для  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . В работе [8] температура горения модельной сажи ГОСТ 12222-78, марка Б, при нагреве со скоростью  $5 \text{ град}/\text{мин}$  в потоке воздуха падала с  $630$  до  $425^\circ\text{C}$  для  $\text{MoO}_3$  и до  $404^\circ\text{C}$  – для  $\text{CuMoO}_x$ , полученных экстракционно-пиролитическим методом. Исследования массивных молибдатов меди позволили выявить, что формирование активного состояния катализаторов связано с образованием фаз  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$  в результате фазовых и структурных превращений исходных молибдатов меди в условиях реакционной среды [7–10]. В то же время использование молибдатов меди в качестве катализаторов в

**Сокращения и обозначения:** РФА – рентгенофазовый анализ, ЭСДО – электронная спектроскопия диффузионного отражения; ТПВ-Н<sub>2</sub> – температурно-программированное восстановление водородом; ЭПМ – экстракционно-пиролитический метод; ПСГ – полимерно-солевой гель; СТА – синхронный термический анализ; ТФС – твердофазный синтез; БВ – базальтовое волокно; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера; п. п. – полоса отражения.

сажевых фильтрах подразумевает их нанесение на поверхность слоя пористого материала-носителя, что требует проведения дополнительных исследований нанесенных систем.

В работах [13, 14] были изучены каталитические свойства молибдатов меди, нанесенных на базальтовое волокно. В работе [13] показана высокая активность медномолибдатных каталитических покрытий, сформированных на базальтовом волокне в окислении сажи, и их устойчивость к высокотемпературному воздействию  $\text{SO}_2$  и паров воды. Однако адгезия активной фазы к поверхности волокон зависела от метода приготовления: наблюдалось полное отслоение  $\text{CuMoO}_4$ -покрытия, нанесенного ЭПМ, в то время как покрытие, сформированное с использованием полимерно-солевого геля (ПСГ) и состоящее из железомолибдатного промежуточного слоя и фаз  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  и  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Mo}_2\text{O}_9$ , обеспечило высокую адгезию [13, 14].

В представленной работе исследовано формирование медномолибдатных катализаторов, нанесенных на модельный алюмооксидный носитель – более традиционный материал, применяемый в качестве пористого слоя в монолитных сажевых фильтрах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез катализаторов*

Нанесенные молибдаты меди с различным мольным соотношением  $\text{Cu} : \text{Mo}$  (1 : 1 и 3 : 2) синтезировали методом последовательной пропитки по влагоемкости алюмооксидного носителя водными растворами  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В качестве носителя использовали оксид алюминия марки АОК-63-22 (АО СКТБ “Катализатор”), предварительно прокаленный при  $700^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Было получено две серии образцов, отличающиеся порядком введения активных компонентов. Промежуточные и конечные образцы сушили при  $150^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, а затем прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Минимальное содержание компонентов в пересчете на  $\text{MoO}_3$  соответствовало монослойному покрытию носителя оксидом молибдена (из расчета 4 атома  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  [15]).

### *Исследование образцов*

Изучение структурных характеристик полученных образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора

удельной поверхности и пористости TriStar II 3020 (“Micromeritics”, США). Значения удельной поверхности определяли многоточечным методом БЭТ по спрямлению изотермы адсорбции в диапазоне  $P/P_0$  от 0.05 до 0.30. Перед началом экспериментов образцы подвергали дегазации в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч с использованием дегазатора VacPrep 061 (“Micromeritics”, США).

Фазовый состав приготовленных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре MiniFlex (“Rigaku”, Япония) с монохроматизированным  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Условия съемки: скорость сканирования – 2 град/мин, диапазон углов  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ . Полученные дифрактограммы анализировали с применением базы данных PCPDFWIN.

Исследование химического состояния катионов меди в катализаторах проводили методом электронной спектроскопии диффузионного отражения (ЭСДО) с помощью спектрофотометра Agilent Cary 100 (“Agilent Technologies”, США) с использованием базовой линии стандарта отражения  $\text{MgO}$ .

Восстановление нанесенных  $\text{CuO}-\text{MoO}_3$ -систем изучали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) на хемосорбционном анализаторе Chemisorb 2750 (“Micromeritics”, США) с детектором по теплопроводности. Эксперименты ТПВ- $\text{H}_2$  осуществляли в смеси 10 об. %  $\text{H}_2$  в аргоне со скоростью потока 20 мл/мин в температурном диапазоне от 25 до  $700^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева 5 град/мин. Перед проведением опытов образцы подвергали предварительной окислительной обработке в потоке воздуха (20 мл/мин) в режиме температурно-программированного окисления со скоростью нагрева 10 град/мин до  $700^\circ\text{C}$  с последующей выдержкой при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Каталитическую активность образцов исследовали в модельной реакции окисления сажи методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью анализатора STA 449 F1 Jupiter (“NETZSCH”, Германия). Образцы, смешанные с модельной сажей (Carbon Black, “Micromeritics”, США) в соотношении 1 : 20, помещали в алюмооксидные тигли и нагревали в камере анализатора в атмосфере смеси аргона (20 мл/мин) и воздуха (50 мл/мин) в температурном интервале от 50 до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью 10 град/мин. В ходе эксперимента проводили анализ изменения массы и тепловых потоков, а также выделяющихся газов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $m/z = 18$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $m/z = 44$ ) в потоке с применением совмещенного квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 D Aëolos

(“NETZSCH”, Германия). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus® Sofraware.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

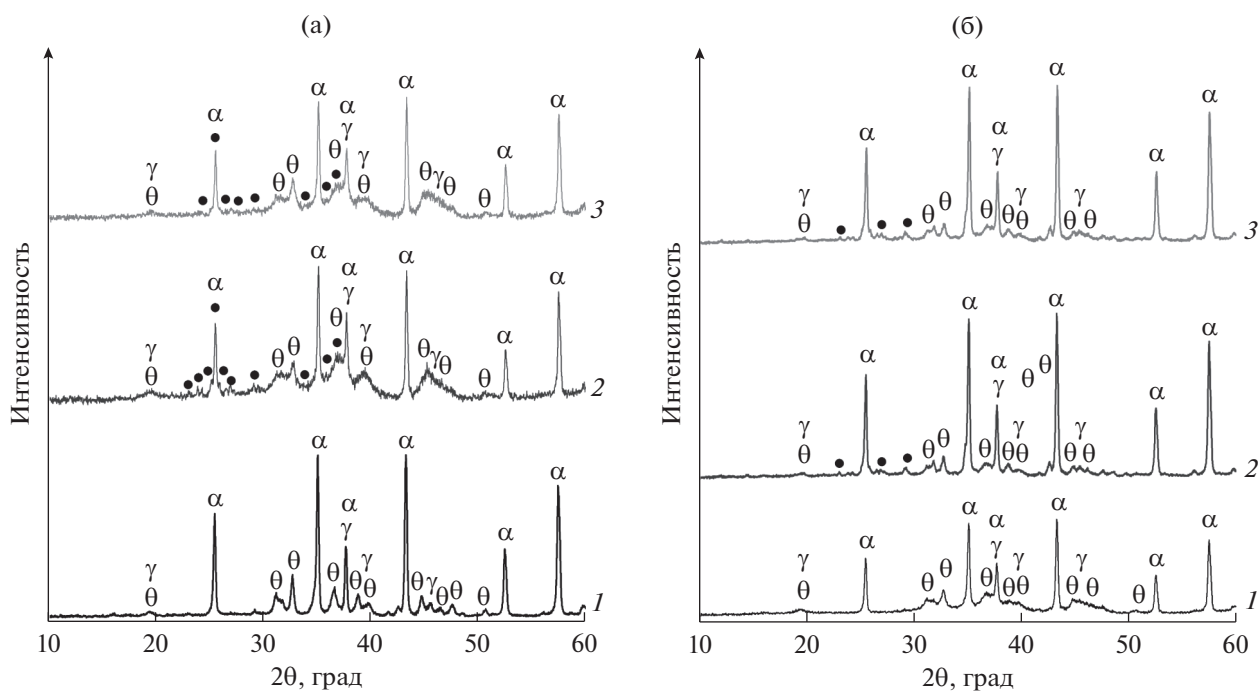
### Алюмооксидный носитель

Алюмооксидный носитель, используемый для приготовления катализаторов, по данным РФА представляет собой смесь различных модификаций алюминия: дисперсных фаз  $\gamma$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и хорошо окристаллизованной фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рентгенограмма аналогична рентгенограмме  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  образца на рис. 1, не приведена для краткости). Согласно результатам низкотемпературной адсорбции азота алюмооксидный носитель, прокаленный при  $700^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, характеризуется площадью удельной поверхности в интервале  $35.7\text{--}53.0\text{ м}^2/\text{г}$  и объемом пор  $0.168\text{--}0.193\text{ см}^3/\text{г}$ . Относительно низкая удельная поверхность носителя на основе оксида алюминия марки АОК-63-22 обусловлена фазовым переходом метастабильных модификаций оксида алюминия, характеризующихся высокой дисперсностью, в термодинамически стабильный  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при длительном прокаливании при  $700^\circ\text{C}$ .

### Влияние порядка введения компонентов и их соотношения на фазовый состав образцов

В табл. 1 представлены текстурные характеристики и фазовый состав поверхности по данным различных методов исследования для образцов катализаторов, отличающихся мольным отношением  $\text{Cu} : \text{Mo}$  и порядком введения компонентов при их приготовлении: 1) нанесение на первой стадии  $\text{MoO}_3$  с последующим введением  $\text{CuO}$  —  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3(\text{Cu} : \text{Mo})$ ; 2) введение на первой стадии  $\text{CuO}$  с последующим введением  $\text{MoO}_3$  —  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(\text{Cu} : \text{Mo})$ . Расхождения в содержании компонентов в образцах с одинаковым мольным отношением  $\text{Cu} : \text{Mo}$ , но полученных разными способами, обусловлены различием величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) носителя, используемого для синтеза соответствующих катализаторов. Введение компонентов сопровождается заметным снижением  $S_{\text{уд}}$  и объема пор ( $V_{\text{пор}}$ ) образцов, особенно в случае последовательного нанесения сначала  $\text{CuO}$ , а затем  $\text{MoO}_3$ .

Фазовый состав и химическое состояние компонентов, нанесенных на поверхность алюмооксидного носителя, в промежуточных однокомпонентных и конечных двухкомпонентных образцах были исследованы методами РФА и ЭСДО. На рис. 1 представлены рентгенограммы промежу-



**Рис. 1.** Рентгенограммы однокомпонентных и полученных на их основе двухкомпонентных образцов с различным отношением  $\text{Cu} : \text{Mo}$ : а —  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3(3 : 2)$  (2),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3(1 : 1)$  (3); б —  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(1 : 1)$  (2),  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(3 : 2)$  (3). Обозначения: • —  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\alpha$  —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$  —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$  —  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 1.** Текстульные характеристики и состав образцов, полученных с использованием различного порядка введения компонентов

Образец	Содержание, мас. %		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав поверхности
	CuO	MoO <sub>3</sub>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–	–	49.1	0.193	–
CuO/MoO <sub>3</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 : 1)	2.5	4.6	16.4	0.164	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , CuO
CuO/MoO <sub>3</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 : 2)	3.6	4.3	16.5	0.170	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Al <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , CuO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	–	–	37.1	0.168	–
MoO <sub>3</sub> /CuO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1 : 1)	1.9	3.4	7.5	0.041	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MoO <sub>3</sub> (сл.)
MoO <sub>3</sub> /CuO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 : 2)	2.8	3.4	7.6	0.040	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MoO <sub>3</sub> (сл.)

\* Для каждой серии носитель прокаливали отдельно. Прочерки означают, что соответствующие соединения отсутствуют.

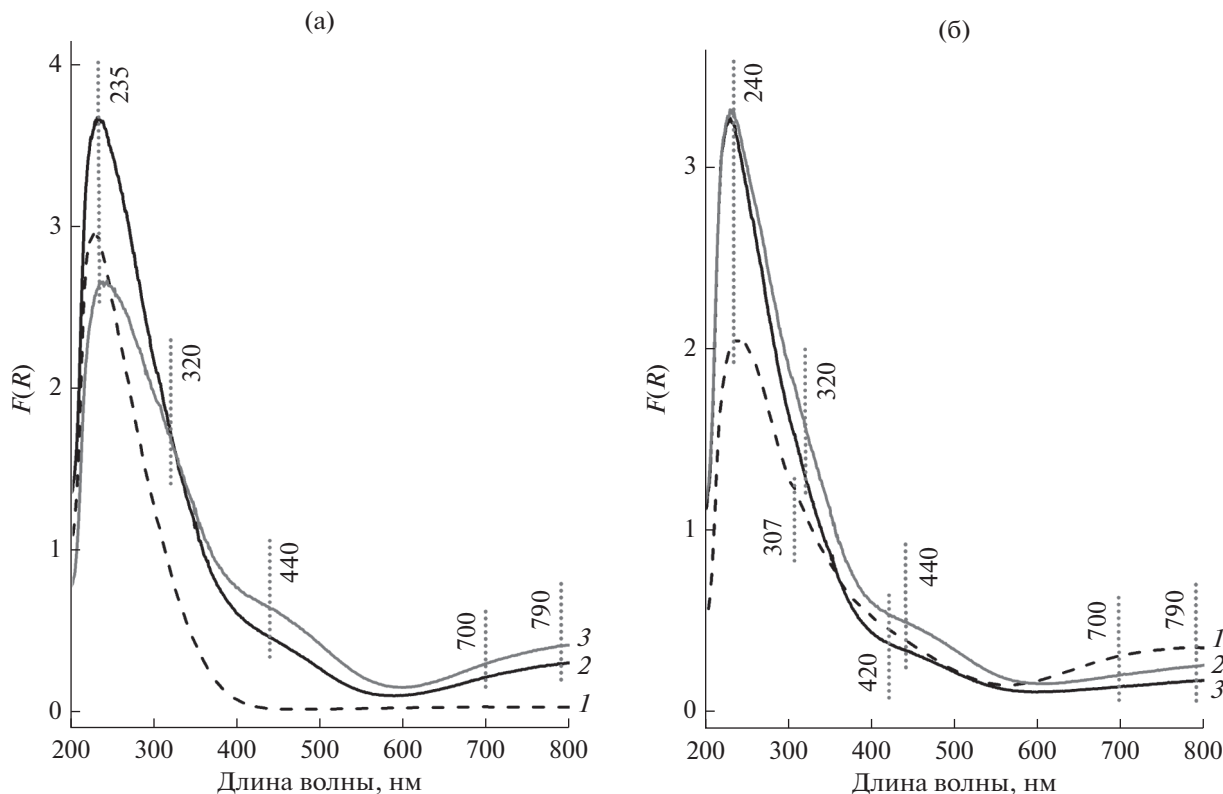
точных однокомпонентных образцов MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полученных на их основе двухкомпонентных образцов CuO/MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cu : Mo) и MoO<sub>3</sub>/CuO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cu : Mo). Для всех образцов характерно наличие рефлексов фаз носителя  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отсутствие рефлексов кристаллических фаз соединений меди (оксида и/или алюмината меди) и молибдена (оксида молибдена и/или молибдата алюминия) на рентгенограммах соответствующих однокомпонентных образцов свидетельствует о том, что они находятся в высокодисперсном и/или рентгеноаморфном состояниях [16]. Введение второго компонента приводит к образованию кристаллической фазы молибдата меди Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> во всех двухкомпонентных образцах независимо от мольного отношения Cu : Mo и порядка введения компонентов, о чем говорят слабые рефлексы фазы Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> на рентгенограммах (рис. 1).

На рис. 2 показаны спектры ЭСДО однокомпонентных и двухкомпонентных образцов. В спектре ЭСДО промежуточного образца MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2а) присутствует асимметричная полоса поглощения (п. п.) с максимумом при 240 нм, которая обусловлена электронным переходом O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup> с тетраэдрической координацией молибдена [15]. Подобную п. п. связывают с образованием поверхностных молибденоксидных структур [15] или дисперсного Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [17, 18]. Асимметричность полосы, вызванная слабым

поглощением в диапазоне 300–350 нм, характерным для молибдена в октаэдрическом кислородном окружении, может быть связана с присутствием молибдена в виде дисперсного MoO<sub>3</sub> или олигомерных поверхностных MoO<sub>x</sub>-фаз [15]. В спектрах промежуточных образцов CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2б) видны полосы  $d-d$ -переходов Cu<sup>2+</sup> в октаэдрической координации при 790 нм [19, 20], а также полосы переноса заряда O<sup>2-</sup> → Cu<sup>2+</sup> при 240 [21], 307 и 420 нм. Полоса при 420 нм соответствует Cu<sup>2+</sup> в октаэдрическом кислородном окружении в структуре шпинели CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Полоса при 307 нм характерна для Cu<sup>2+</sup> в тетраэдрическом кислородном окружении в оксиде меди.

В спектрах ЭСДО двухкомпонентных образцов хорошо видны изменения по сравнению со спектрами соответствующих промежуточных образцов (рис. 2), что обусловлено взаимодействием наносимых компонентов. Полосы поглощения при 320 и 440 нм относятся к электронному переносу заряда O<sup>2-</sup> → Cu<sup>2+</sup> или O<sup>2-</sup> → Mo<sup>6+</sup> и Cu<sup>2+</sup> → Mo<sup>6+</sup> и связаны с образованием фазы молибдата меди Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [22], что хорошо согласуется с данными РФА.

Таким образом, на основании данных РФА и ЭСДО можно сделать заключение, что независимо от соотношения Cu : Mo и порядка введения активного компонента на поверхности носителя происходит формирование кристаллической фазы Cu<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Кроме того нельзя исключить при-



**Рис. 2.** Спектры ЭСДО промежуточных и полученных на их основе двухкомпонентных образцов с различным отношением Cu : Mo: а –  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (1 : 1) (2),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (3 : 2) (3); б –  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3$ (3 : 2) (2),  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3$ (1 : 1) (3).

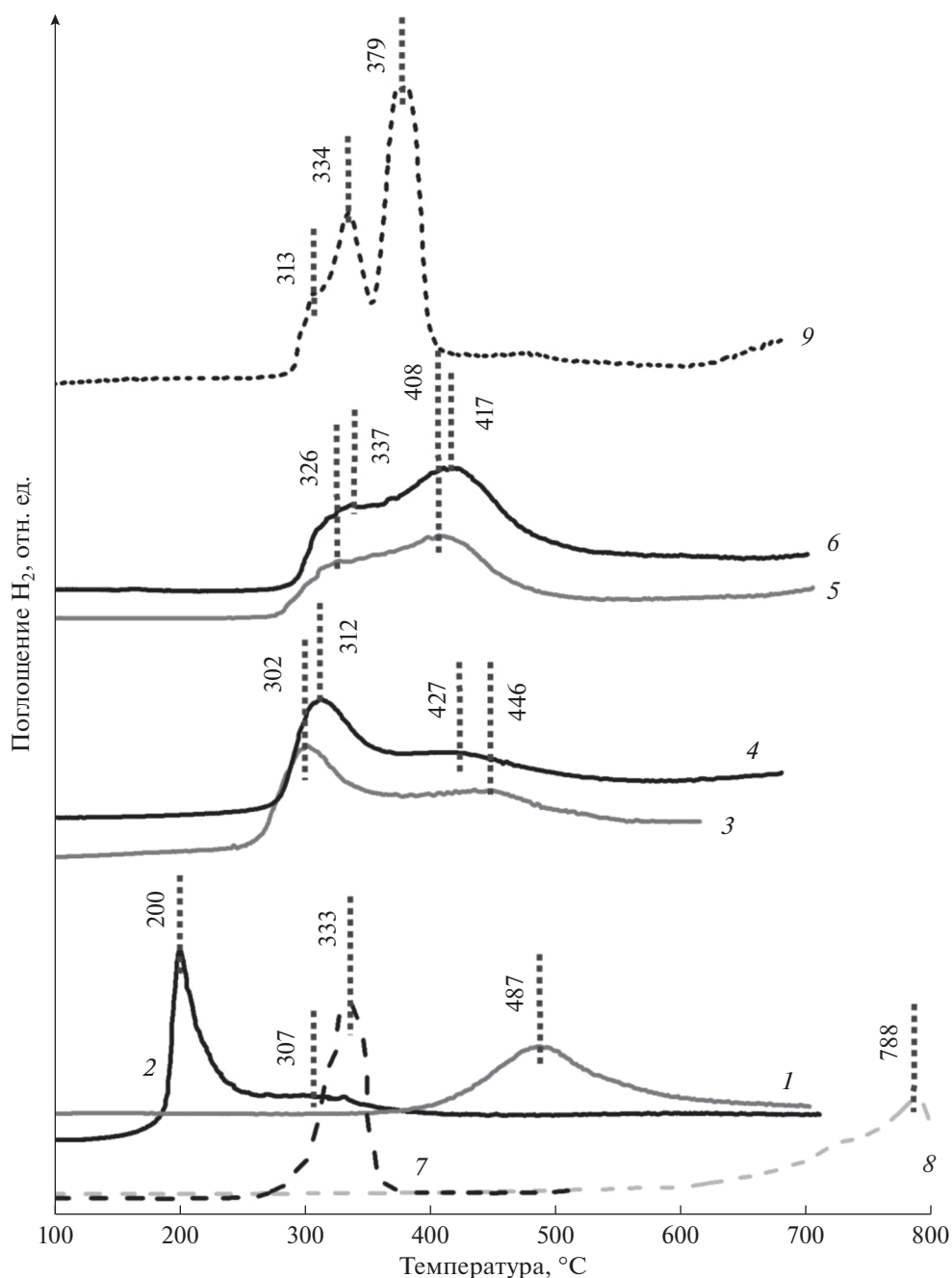
сутствие на поверхности двухкомпонентных образцов следов оксидов меди и молибдена, а также  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , образующихся на стадии введения первого компонента.

Особенности восстановления промежуточных и конечных образцов были исследованы методом ТПВ- $\text{H}_2$  (рис. 3). На профиле ТПВ промежуточного образца  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается поглощение водорода в диапазоне температур 340–700°C с максимумом при 487°C, что существенно ниже, чем температура восстановления массивного оксида молибдена. Согласно результатам работ [23, 24], а также учитывая данные ЭСДО образца, наблюдаемый пик поглощения водорода может быть отнесен к восстановлению молибдена из молибдата алюминия.

Восстановление промежуточного образца  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается появлением интенсивного пика поглощения водорода при 200°C с плечом при 307°C, и широкого неразрешенного пика в интервале 500–700°C (рис. 3), в то время как восстановление массивного оксида меди характеризуется одним пиком поглощения водорода с максимумом при 333°C. В работе [25] было

показано, что восстановление  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторов происходит в несколько стадий вследствие присутствия меди в образцах в различных фазах –  $\text{CuO}$  и  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . Таким образом, поглощение водорода при 200–307°C может быть отнесено к восстановлению оксида меди разной дисперсности, а поглощение водорода в высокотемпературной области – к восстановлению меди из шпинели  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

ТПВ-профили двухкомпонентных образцов, отличающихся порядком введения Mo и Cu (рис. 3), несмотря на образования во всех случаях фазы молибдата меди  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , имеют существенные различия, что связано с разной глубиной взаимодействия наносимых компонентов между собой и с носителем и, как следствие, разным фазовым составом поверхности. Профили восстановления образцов, приготовленных при нанесении сначала оксида молибдена, а затем оксида меди, характеризуются поглощением водорода в интервале 250–600°C с максимумами при 302–312 и 427–446°C и неразрешенным плечом в области высоких температур. В профилях восстановления образцов, при получении которых сна-



**Рис. 3.** Профили ТПВ- $H_2$  промежуточных образцов, полученных на их основе двухкомпонентных образцов, а также индивидуальных оксидов: 1 –  $MoO_3/Al_2O_3$ , 2 –  $CuO/Al_2O_3$ , 3 –  $CuO/MoO_3-Al_2O_3(3:2)$ , 4 –  $CuO/MoO_3-Al_2O_3(3:2)$ , 5 –  $MoO_3/CuO-Al_2O_3(1:1)$ , 6 –  $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$ , 7 –  $CuO$ , 8 –  $MoO_3$ , 9 –  $Cu_3Mo_2O_9$ .

чала вводили оксид меди, а затем оксид молибдена, наблюдается поглощение водорода в интервале 280–600°C с выраженным пиком с максимумом при 408–417°C и плечом при 326–337°C и неразрешенным пиком при температурах выше 550°C. Из совокупности полученных данных можно заключить, что вид профилей ТПВ

первой серии образцов обусловлен присутствием на поверхности носителя молибдена и меди в виде нескольких фаз – оксида меди и молибдата алюминия, а также молибдат меди. Профили ТПВ образцов второй серии характеризуют восстановление главным образом фазы  $Cu_3Mo_2O_9$ , что хорошо согласуется с данными для соответ-

**Таблица 2.** Текстуальные характеристики и состав образцов  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$  с разным содержанием активного компонента

Образец	Содержание, мас. %		$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V$ , см <sup>3</sup> /г	Фазовый состав поверхности
	CuO	MoO <sub>3</sub>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	52.9	0.193	–
MoO <sub>3</sub> /CuO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 : 2)	2.7	3.3	20.2	0.159	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MoO <sub>3</sub> (сл.)
MoO <sub>3</sub> /CuO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 : 2)	4.7	6.8	9.9	0.078	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
MoO <sub>3</sub> /CuO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3 : 2)	7.6	10.7	11.0	0.093	Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>

Прочерки означают, что соответствующие соединения отсутствуют.

**Таблица 3.** Условия и результаты исследования каталитических свойств массивных и нанесенных катализаторов  $\text{CuMoO}_x$  в реакции горения сажи методом термогравиметрии

Катализатор/метод приготовления	Условия эксперимента			$T_{\text{max}}$ , °C/ $T_{\text{max}}^{\circ}$ , °C	Ссылка
	марка сажи, $m_{\text{кат.}} : m_{\text{саж}}$	$\Delta T/\Delta t$ , °C/мин	газ/ $v$ , мл/мин		
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /пропитка	“Micromeritics”, США, 20 : 1	10	Ar/20 + воздух/50	533/670	Здесь
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /CVD	Printex U, “Degussa”, Германия, 3 : 1	5	Воздух/н.у.	438/600	[5]
CuMoO <sub>x</sub> /кристаллизация	Printex U, “Degussa”, Германия, 2 : 1	10	Воздух/50	430/571	[6]
CuMoO <sub>4</sub> /золь–гель синтез	“Micromeritics”, США, 20 : 1	10	Ar/20 + воздух/50	477, 528/670	[7]
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> /осаждение	“Micromeritics”, США, 20 : 1	10	Ar/20 + воздух/50	475, 533/670	[7]
CuMoO <sub>4</sub> /ЭПМ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 10 : 1	5	Воздух/50	404/630	[8]
CuMoO <sub>4</sub> /ТФС	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 10 : 1	5	Воздух/50	479/630	[8]
CuMoO <sub>4</sub> /ЭПМ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 24 : 1	5	Воздух/50	412/н. у.	[9]
CuMoO <sub>4</sub> /ЭПМ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 19 : 1	5	Воздух/50 + Ar/10	405/н. у.	[10]
CuMoO <sub>4</sub> /ЭПМ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 19 : 1	9	воздух/50 + Ar/10	420/н. у.	[10]
CuMoO <sub>4</sub> /БВ/ЭПМ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	403/н. у.	[13]
CuMoO <sub>4</sub> /БВ/ПСГ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	412/н. у.	[13]
5% CuMoO <sub>4</sub> /БВ/ПСГ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	404/н. у.	[14]
10% CuMoO <sub>4</sub> /БВ/ПСГ	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	400/н. у.	[14]
CuMoO <sub>4</sub>	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	403/н. у.	[14]
Cu <sub>3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	ГОСТ 12222-78, марка Б, Россия, 20 : 1	5	Воздух/50	382/н. у.	[14]

Примечание:  $\Delta T/\Delta t$  – скорость нагрева;  $v$  – скорость потока газа;  $T_{\text{max}}$  – температура максимальной скорости горения сажи в присутствии катализатора;  $T_{\text{max}}^{\circ}$  – температура максимальной скорости горения сажи без катализатора. ЭПМ – экстракционно-пиролитический метод; ТФС – твердофазный синтез; ПСГ – метод полимерно-солевого геля. БВ – базальтовое волокно. Сокращение н. у. – не указано.



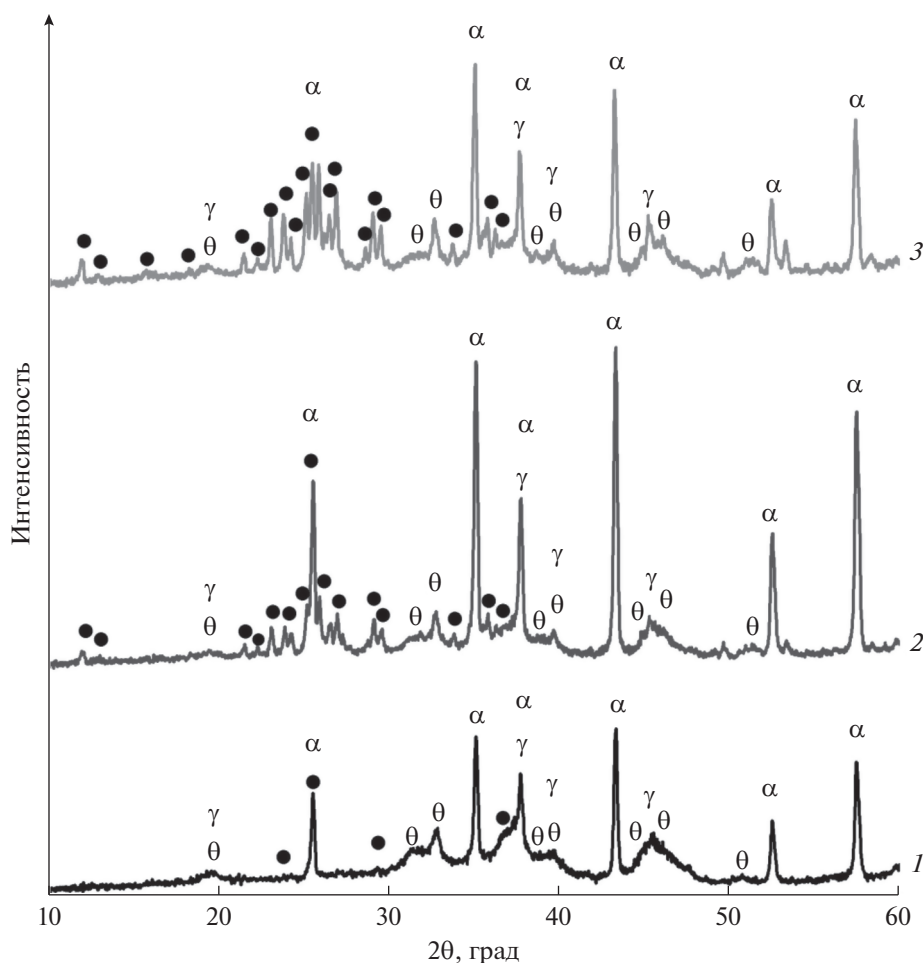


Рис. 4. Рентгенограммы образцов  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$ , отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на  $\text{MoO}_3$ : 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10%.

ствующего массивного образца (рис. 3). Небольшое поглощение водорода при высоких температурах может быть связано как с восстановлением меди из структуры шпинели, так и восстановлением молибдена из кристаллического оксида молибдена.

#### Влияние содержания активного компонента в $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$

В табл. 2 представлены текстурные характеристики и фазовый состав поверхности по данным различных методов исследования для образцов катализаторов с мольным отношением  $\text{Cu} : \text{Mo} = 3 : 2$ , полученных с использованием последовательного нанесения на первой стадии  $\text{CuO}$ , а затем  $\text{MoO}_3$ , с разным содержанием активного компонента.

На рис. 4 показаны рентгенограммы, а на рис. 5 – спектры ЭСДО образцов  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$ , отличающихся количеством введенных  $\text{Mo}$  и  $\text{Cu}$ .

По данным РФА, при повышении массового содержания наносимых компонентов происходит увеличение количества молибдата меди  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ . Других кристаллических фаз  $\text{Cu}$  и/или  $\text{Mo}$  обнаружено не было. В спектрах ЭСДО наблюдается рост интенсивности полос при 320 и 440 нм, обусловленных электронным переносом заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  или  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , и 790 нм, относящейся к  $d-d$ -переходам ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в структуре  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , что согласуется с результатами РФА.

На рис. 6 приведены профили ТПВ- $\text{H}_2$   $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$ . Из данных ТПВ видно, что количество поглощенного водорода возрастает с увеличением количества нанесенных компонентов, при этом профили поглощения водорода в образцах, особенно с высоким содержанием нанесенных компонентов, соответствуют восстановлению фазы молибдата меди  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ .

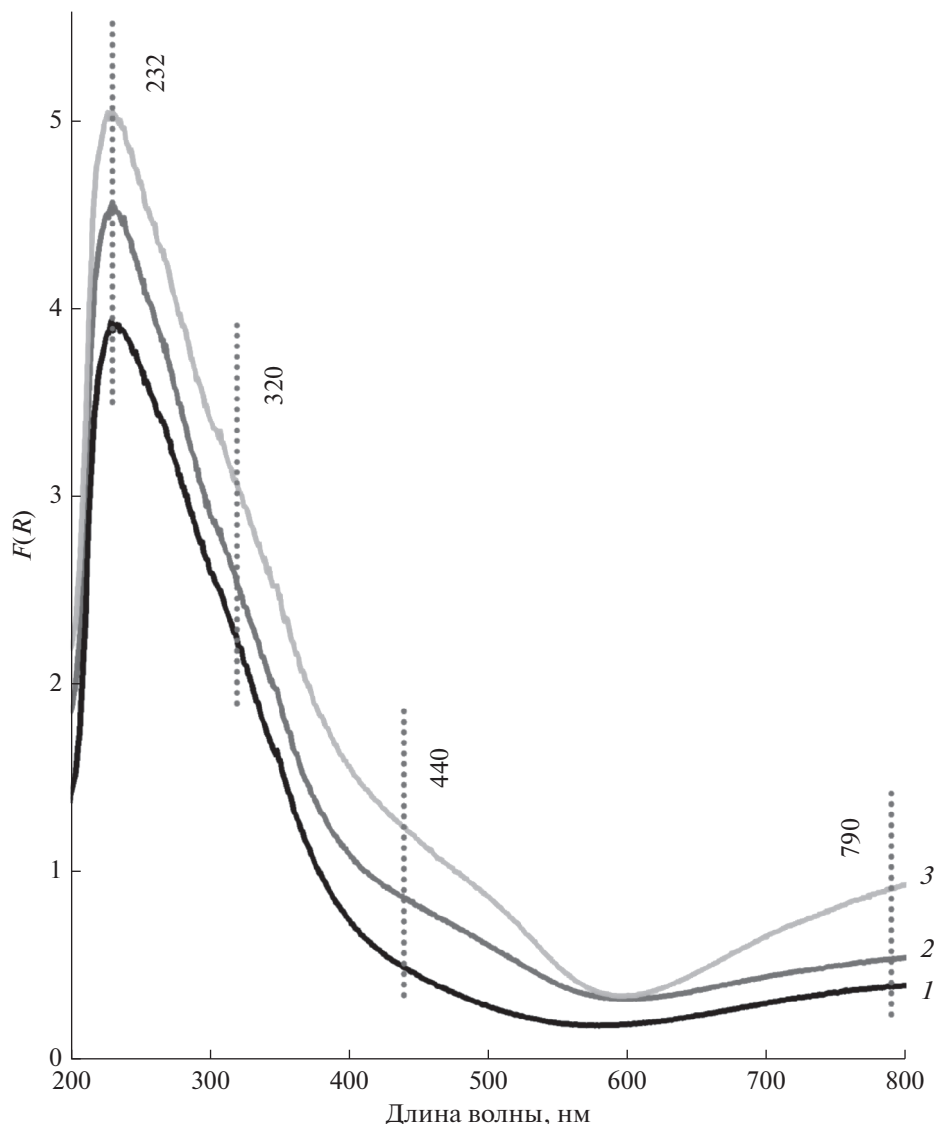


Рис. 5. Спектры ЭСДО образцов  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(3:2)$ , отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на  $\text{MoO}_3$ : 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10%.

#### Исследование каталитических свойств

На рис. 7 представлены результаты исследования каталитической активности полученных двухкомпонентных образцов в модельной реакции горения сажи. По сравнению с некаталитическим горением, которое протекает в высокотемпературной области с максимумом скорости горения при  $670^\circ\text{C}$ , все образцы катализаторов снижают температуру реакции. Однако при близком содержании нанесенных компонентов фазовый состав поверхности образцов, определяемый порядком введения компонентов, оказывает существенное влияние на их каталитическую активность (рис. 7а). Так, в присутствии образцов серии  $\text{CuO}/\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu}:\text{Mo})$  с соотношением  $\text{Cu}:\text{Mo}$  равным 1:1 и 3:2 окисление сажи на-

чинается выше  $450^\circ\text{C}$  и протекает с максимальной скоростью при  $555$  и  $539^\circ\text{C}$  соответственно, то время как на образцах серии  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu}:\text{Mo})$  начало реакции отмечается выше  $410^\circ\text{C}$ , а максимальная скорость – при  $519$  и  $530^\circ\text{C}$  для катализаторов с  $\text{Cu}:\text{Mo} = 1:1$  и  $3:2$  соответственно.

Наибольшее влияние на каталитическую активность исследуемых образцов оказывает взаимодействие  $\text{MoO}_3$  с поверхностью носителя с образованием молибдата алюминия, что препятствует появлению активной фазы в нанесенных бикомпонентных катализаторах. Наилучший результат показали образцы серии  $\text{MoO}_3/\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Cu}:\text{Mo})$ , полученные последовательным

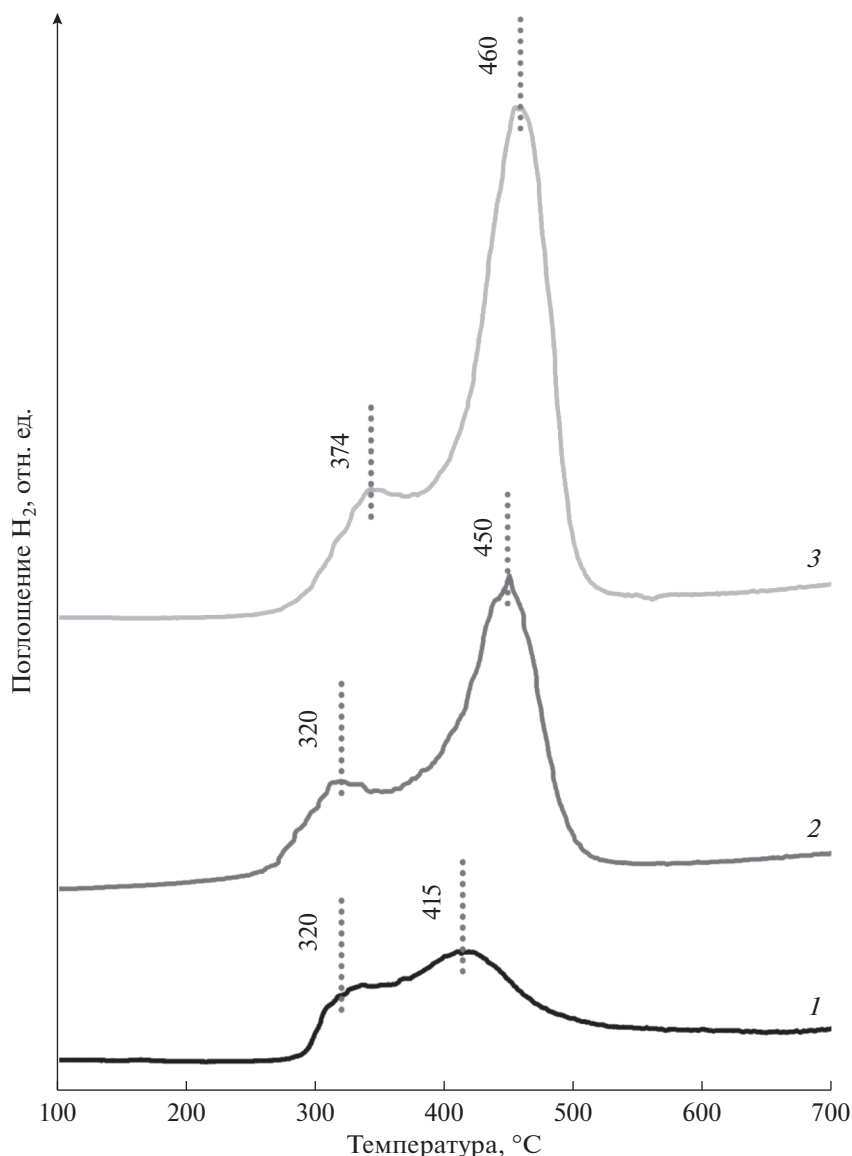
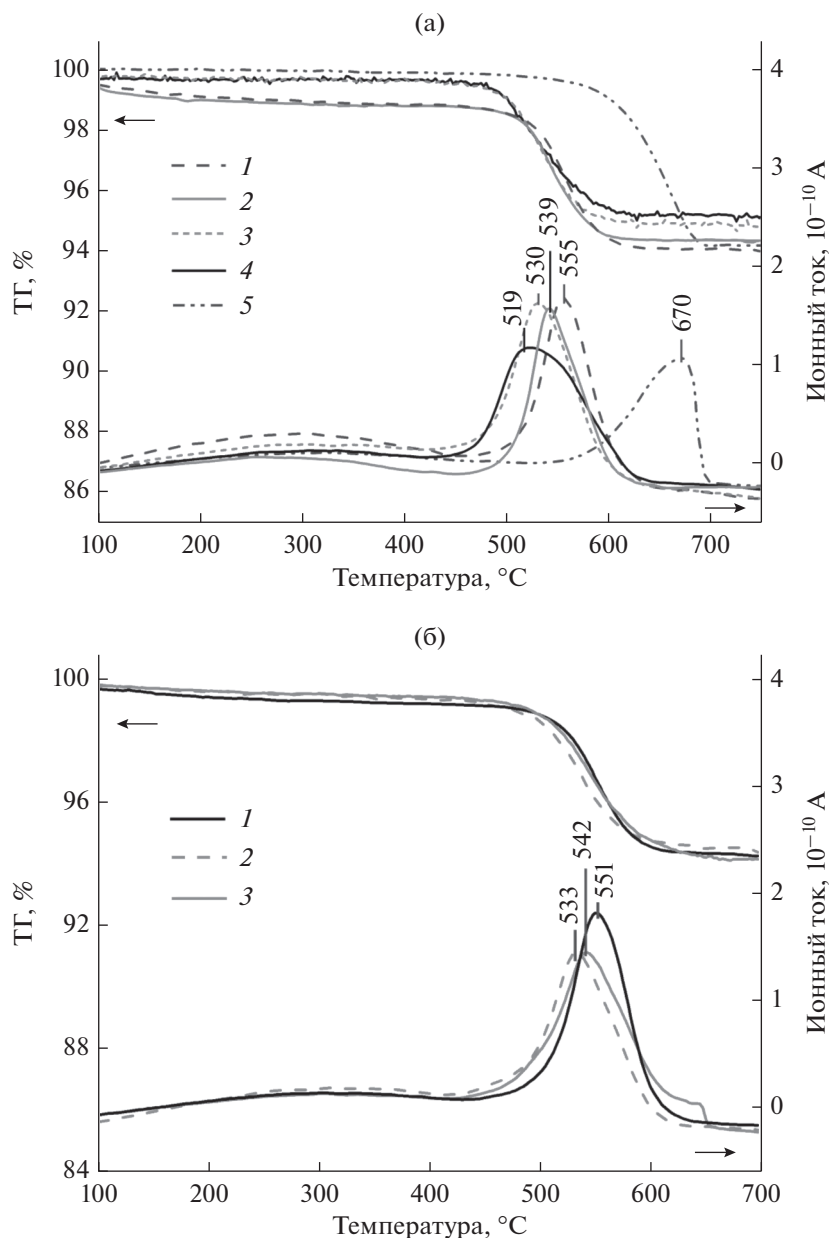


Рис. 6. Профили ТПВ- $H_2$  образцов образцов  $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$ , отличающихся количеством введенных компонентов в пересчете на  $MoO_3$ : 1 – 3, 2 – 6, 3 – 10%.

введением сначала  $CuO$ , а затем  $MoO_3$ , что обеспечило преимущественное формирование на поверхности активной фазы молибдата меди. Возрастание процентного содержания наносимых компонентов в образцах  $MoO_3/CuO-Al_2O_3(3:2)$  в целом приводит к повышению их каталитической активности, при этом наиболее оптимальным является введение 4.7 мас. %  $CuO$  и 6.8 мас. %  $MoO_3$ . Дальнейшее увеличение количества активного компонента в катализаторе не сопровождается заметным ростом его активности, что может быть

связано с низкой дисперсностью активной фазы и ее распределением в образце.

В табл. 3 приведены условия экспериментов и результаты исследования каталитических свойств массивных и нанесенных  $CuMoO_x$ -катализаторов в реакции горения сажи по данным [5–10, 13, 14]. В большинстве работ окисление сажи протекало в одну стадию [5, 6, 8–10, 13, 14] от 350 до 550°C с наибольшей скоростью при температурах от 400 до 480°C в зависимости от метода приготовления образцов, типа используемой модельной сажи и условий эксперимента. В работе [7] на ТГ-кривых



**Рис. 7.** ТГ-кривые и данные масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов окисления сажи без катализатора и в присутствии различных образцов. а –  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3(1:1)$  (1),  $\text{CuO}/\text{MoO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3(3:2)$  (2);  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(3:2)$  (3),  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(1:1)$  (4), некаталитическое окисление (5). б –  $\text{MoO}_3/\text{CuO--Al}_2\text{O}_3(3:2)$  с разным содержанием активного компонента в пересчете на  $\text{MoO}_3$ : 3 (1), 6 (2) и 10% (3).

наблюдалось ступенчатое окисление сажи в диапазоне температур от 400 до 550 °С с максимумами при 475 и 533 °С для  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  и 477 и 528 °С – для  $\text{CuMoO}_4$ . Такое поведение обусловлено особенностями структурных и фазовых превращений исходных молибдатов с образованием каталитически активных фаз  $\text{Cu}_{4-x}\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$  в условиях реакционной среды при заданных условиях эксперимента.

Сравнение полученных результатов с литературными данными свидетельствует, что активность исследованных в настоящей работе нанесенных катализаторов  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже, чем таковая для массивных, а также нанесенных на базальтовое волокно образцов. Однако анализ показал, что на наблюдаемую каталитическую активность молибдатов меди заметное влияние оказывают марка используемой сажи, скорость нагрева смеси катализатора и сажи, а также метод

приготовления образца, при этом ее зависимость от соотношения масс катализатора и сажи слабая, что необходимо учитывать при сопоставлении результатов различных исследований. В этой связи наиболее корректно сравнивать активность нанесенных образцов  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9/\text{Al}_2\text{O}_3$  с таковой для массивных молибдатов меди, изученных нами ранее в аналогичных условиях [7]. В отличие от массивных образцов, окисление сажи на нанесенных катализаторах происходит в одну стадию, при этом горение сажи в их присутствии наблюдается при более высоких температурах. В работе [14] для исследованных в одинаковых условиях массивных и нанесенных на базальтовое волокно  $\text{CuMoO}_4$ -образцов, характеризующихся низкой удельной поверхностью ( $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), повышения температуры горения сажи не зафиксировано. В тоже время для образцов, полученных механическим смешением базальтового волокна с молибдатными фазами  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , горение сажи протекало при более высоких температурах, что было связано с различием в дисперсности молибдатов меди [14]. Наблюдаемый рост температуры и изменение характера горения сажи для нанесенных образцов по сравнению с массивными молибдатами меди в нашем случае может быть обусловлено их относительно высокими удельной поверхностью и пористостью (удельная поверхность массивных образцов составляла 1,2–2,5  $\text{м}^2/\text{г}$  [7]), что снижает контакт между частицами сажи и молибдата меди, расплавленными в порах носителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе исследованы особенности формирования фазового состава поверхности медномолибдатных катализаторов, нанесенных на модельный алюмооксидный носитель на основе оксида алюминия марки АОК-63-22. Выявлено, что последовательность введения наносимых компонентов оказывает существенное влияние на фазовый состав поверхности вследствие их взаимодействия с носителем. Преимущественное образование фазы молибдата меди происходит при нанесении на первом этапе на носитель оксида меди, при этом независимо от соотношения меди и молибдена и порядка их введения на поверхности носителя формируется молибдат меди  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ , обеспечивающий высокую каталитическую активность образца. При введении в носитель на первом этапе оксида молибдена его взаимодействие с поверхностью носителя с образованием молибдата алюминия пре-

пятствует формированию активной фазы в нанесенных бикомпонентных катализаторах.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (проект № 0721-2020-0037).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozina A., Radica G., Nižetić S. // J. Clean. Prod. 2020. V. 262. P. 121105.
2. Wang J., Yang S., Sun H., Qiu J., Men Y. // J. Colloid Interface Sci. 2020. V. 577. P. 355.
3. Prasad R., Singh S.V. // J. Env. Chem. Eng. 2020. V. 8. № 4. P. 103945.
4. Meloni E., Palma V. // Catalysts. 2020. V. 10. № 7. P. 745.
5. Chu W.G., Wang H.F., Guo Y.J., Zhang L.N., Han Z.H., Li Q.Q., Fan S.S. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 1243.
6. Hasan M.A., Zaki M.I., Kumari K., Pasupulety L. // Thermochim. Acta. 1998. V. 320. P. 23.
7. Солтыс Е.В., Уразов Х.Х., Харламова Т.С., Водянкина О.В. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 1. С. 79.
8. Лебухова Н.В., Карнович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигрин П.Г. // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 35.
9. Чигрин П.Г., Лебухова Н.В., Устинов А.Ю. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 1. С. 79.
10. Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Yu. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2014. V. 113. P. 1.
11. Wang C.-H., Weng H.-S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 7. P. 2537.
12. Devulapelli V.G., Sahle-Demessie E. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 348. № 1. P. 86.
13. Лебухова Н.В., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. // Неорг. матер. 2015. Т. 51. № 5. С. 516.
14. Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карнович Н.Ф. // Катализ в промышленности. 2013. № 2. С. 33.
15. Chakrabarti A., Wachs I.E. // ACS Catalysis. 2018. V. 8. P. 949.
16. Wang B., Ding G., Shang Y., Lv J., Wang H., Wang E., Sun Q. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 431–432. P. 144.
17. Sankaranarayanan T.M., Pandurangan A., Banu M., Sivasanker S. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 409–410. P. 239.
18. Villarreal A., Garbarino G., Riani P., Gutiérrez-Alejandro A., Ramírez J. // J. Appl. Res. Technol. 2018. V. 16. № 6. P. 484.
19. Yoshida H., Hirakawa T., Oyama H., Nakashima R., Hinokuma S., Machida M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 16. P. 10469.
20. Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Kapoor M.P., Osaki T., Ohashi F. // J. Catal. 2000. V. 194. № 2. P. 373.
21. Gholami T., Salavati-Niasari M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 34. P. 15141.

22. *Rahmani A., Farsi H.* // RSC Advances. 2020. V. 10. № 64. P. 39037.  
 23. *Rao T.V.M., Deo G.* // AIChE J. 2007. V. 53. № 6. P. 1538.  
 24. *Meng Y., Wang T., Chen S., Zhao Y., Ma X., Gong J.* // Appl. Catal. B: Env. 2014. V. 160. P. 161.  
 25. *Luo M.F., Fang P., He M., Xie Y.L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 239. № 1–2. P. 243.

## The Peculiarities of the Active Component Formation in Alumina-Supported Copper-Molybdate Catalysts for Soot Oxidation

E. V. Romanova<sup>1,\*</sup>, A. V. Nam<sup>2</sup>, and T. S. Kharlamova<sup>1,\*\*</sup>

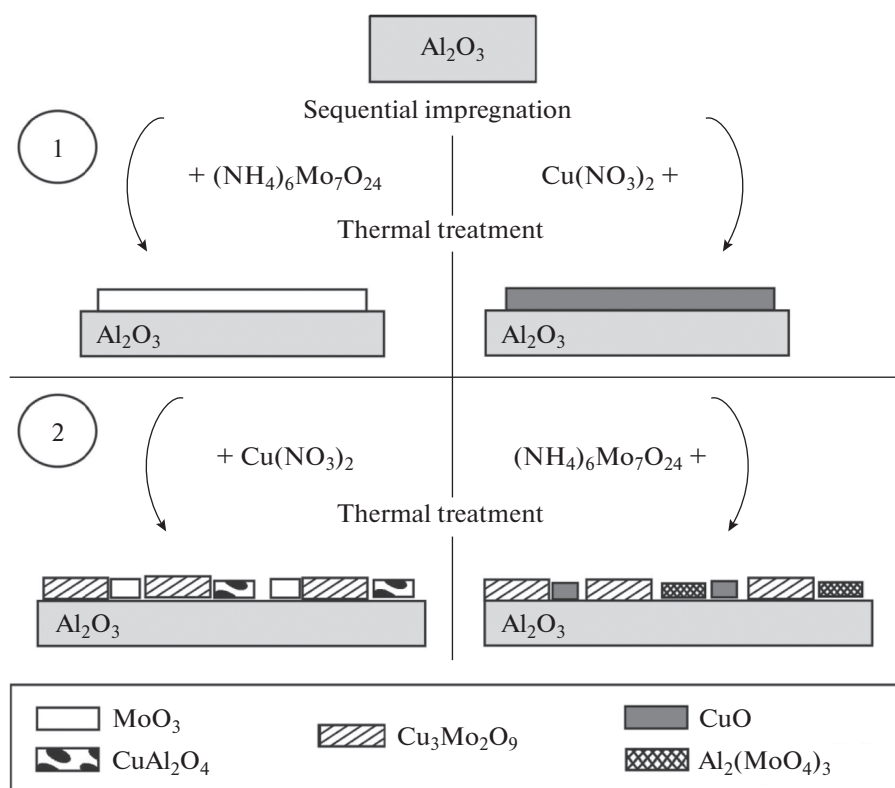
<sup>1</sup>Tomsk State University, Lenin Ave., 36, Tomsk, 634050 Russia

<sup>2</sup>BIOCAD, Svyazi st., 34, Strelna, Saint-Petersburg, 198515 Russia

\*e-mail: [evgenia.soltys@mail.ru](mailto:evgenia.soltys@mail.ru)

\*\*e-mail: [kharlamova83@gmail.com](mailto:kharlamova83@gmail.com)

Peculiarities of the formation of the phase composition of alumina-supported copper-molybdate catalysts and their activity in a model reaction of soot oxidation are studied. Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with aqueous solutions of the precursors of the supported components. The order of the component introduction, their molar ratio and content were varied. The catalysts prepared were studied by XRD, UV-vis DR spectroscopy, and temperature-programmed reduction with hydrogen. The phase composition of the supported samples and, as a consequence, their catalytic activity was shown to be significantly affected by the order of component introduction due to their interaction with support.



**Keywords:** catalytic soot oxidation, particulate filters, copper molybdates, alumina, supported catalysts