

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

Бакшеев Евгений Олегович

Разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ С БЕНЗИНОВЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.....	12
1.1 Текущее состояние и прогноз развития требований к выбросам выхлопных газов автомобилей.....	15
1.2 Альтернативные решения повышения экологичности автомобилей.....	18
1.3 Устройство и принцип действия трехмаршрутного катализатора.....	19
1.4 Выводы.....	24
2 ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	26
2.1 Механизмы термической дезактивации трехмаршрутных катализаторов.....	27
2.2 Существующие решения для повышения устойчивости трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации.....	31
2.3 Влияние технологического процесса приготовления трехмаршрутных катализаторов на устойчивость к термической дезактивации.....	37
2.4 Выводы.....	39
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НА СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ.....	41
3.1 Оборудование и методики исследований.....	41
3.2 Исследование физико-химических свойств носителей в состоянии поставки.....	46
3.3 Влияние добавки диоксида циркония и оксида лантана на термостабильность оксида алюминия.....	49
3.4 Влияние измельчения в водной среде на термостабильность носителей.....	53
3.4.1 Деградация структуры носителей на основе оксида алюминия после измельчения в воде и растворе нитрата бария.....	53

3.4.2	Деградация поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия после измельчения в воде и растворе нитрата бария.....	64
3.4.3	Деградация структуры, поверхности и пористости твердого раствора церия, циркония, лантана и иттрия после измельчения в воде и растворе нитрата бария	70
3.5	Механизм деградации структуры, поверхности и пористости носителей после измельчения в водной среде и влияние нитрата бария на процесс деградации	76
3.6	Выводы.....	84
4	ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОМОТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕХМАРШРУТНОГО КАТАЛИЗАТОРА К ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ.....	87
4.1	Взаимодействие активных компонентов и промотора	87
4.2	Оборудование и методики исследований.....	89
4.3	Влияние ВаО на поведение Pd-, Rh- и Pd-Rh содержащих катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония.....	93
4.4	Влияние ВаО на свойства катализаторов на основе твердого раствора церия, циркония и РЗЭ.....	98
4.5	Выводы.....	102
5	РАЗРАБОТКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ.....	103
5.1	Технологическая схема и производство опытных партий.....	103
5.2	Оборудование и методики проведения испытаний	105
5.3	Результаты сравнительных опытно-промышленных испытаний	110
5.3.1	Физико-химические свойства суспензий и оценка качества опытных образцов каталитических блоков	111

5.3.2 Испытание однослойных и двухслойных модельных каталитических блоков	115
5.3.3 Испытания опытных образцов каталитических блоков в составе трубы приемной глушителя с нейтрализатором в сборе	117
5.4 Выводы	119
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ А	141
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	143
ПРИЛОЖЕНИЕ В	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Персональная мобильность считается неотъемлемой частью современного образа жизни. Согласно прогнозам, в следующее десятилетие совокупное производство автомобилей превысит 1 млрд единиц, и 75% из них будут оснащены ДВС, который обязательно должен сопровождаться системой очистки выхлопных газов. Начало применения катализаторов обезвреживания выхлопных газов ДВС насчитывает уже более 50 лет. Взаимное развитие каталитических технологий и электронных систем управления двигателем привело к появлению трехмаршрутных катализаторов, которые предназначены для очистки выхлопных газов автомобилей с бензиновыми ДВС. В связи с постоянным ужесточением экологических стандартов область интересов научного и инженерного сообщества связана со систематическим совершенствованием TWC в части повышения активности, увеличения долговечности и снижения содержания ПМ, на что указывает высокая публикационная активность в различных научных изданиях, а также регулярная выдача патентов на изобретение. Это безусловно подтверждает **актуальность** темы исследования. Разработка и совершенствование технологии получения трехмаршрутных катализаторов будет способствовать технологическому развитию Российской Федерации, решению вопросов повышения экологичности автотранспорта и снижению уровня потребления ПМ.

Степень разработанности темы

Трехмаршрутный катализатор представляет из себя керамический блок сотовой структуры с нанесенным на поверхность продольных каналов покрытием. В состав покрытия современного TWC входят ПМ в качестве активных компонентов, носители на основе Al_2O_3 и оксидов РЗЭ, а также ВаО в качестве промотора. Ужесточение экологических стандартов способствует массовому применению каталитических технологий и приводит к значительному увеличению потребления ПМ в отрасли автомобилестроения, что неизбежно ведет к их дефициту и удорожанию. Это также стимулирует усилия по разработке более

эффективных катализаторов. Температура эксплуатации современных TWC может превышать 1100 °С. Поэтому термическая дезактивация является основным фактором, ограничивающим его долговечность. В связи с этим большие усилия направлены на постоянное улучшение термостабильности структуры, поверхности и пористости носителей с целью удовлетворения постоянно растущих требований к данным материалам. Однако прогноз об устойчивости покрытия TWC к термической дезактивации строится на основе характеристик носителей до проведения стадии измельчения в водной среде, которая является неотъемлемой в технологии производства современных TWC. Исследование влияния измельчения в водной среде на свойства носителей позволит лучше прогнозировать свойства формируемого покрытия, что является важным при разработке технологии получения трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

Цель работы – разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов на основе оксидов редких металлов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- провести анализ причин дезактивации трехмаршрутных катализаторов;
- исследовать влияние стадии измельчения в водной среде на свойства носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора церия, циркония и редкоземельных элементов;
- определить механизм деградации поверхности и пористости носителей после измельчения в водной среде и влияние добавки нитрата бария на процесс деградации;
- исследовать влияние локализации платиновых металлов и промотора на каталитическую активность и устойчивость трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации;
- на основе установленных закономерностей разработать технологические решения для повышения термостабильности и каталитической

активности трехмаршрутных катализаторов. Изготовить и испытать опытную партию каталитических блоков.

Научная новизна

1. Впервые получены данные о влиянии стадии измельчения в водной среде на свойства носителей на основе оксида алюминия, стабилизированного оксидами редких элементов и твердого раствора церия, циркония, иттрия и лантана.

2. Установлен механизм деградации поверхности и пористости носителей во время термообработки после измельчения в водной среде. Доказано, что механоактивация частиц носителей во время измельчения в воде сопровождается гидратацией и гидроксигидрированием поверхности, что является причиной агломерации стабилизаторов, при их наличии, и ускорению спекания носителей, которое сопровождается резким снижением удельной поверхности и пористости.

3. Установлен механизм влияния измельчения в растворе нитрата бария на процесс деградации поверхности и пористости во время термообработки. Во время измельчения в растворе нитрата бария происходит хемосорбция соли, которая сопровождается дегидроксилированием поверхности носителя. Это способствует стабилизации структуры нестабилизированной марки оксида алюминия за счет образования на границе зерен поверхностной фазы $BaAl_2O_4$, что приводит к повышению термостабильности поверхности и пористости носителя. В случае оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония в результате дегидроксилирования ингибируется агломерация $t\text{-ZrO}_2$ и фазовый переход в $m\text{-ZrO}_2$, что позволяет частично стабилизировать структуру носителя и повысить термостабильность поверхности и пористости носителя. В случае оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, в присутствии BaO было обнаружено формирование и агломерация отдельных фаз алюмината бария и алюмината лантана, что привело к снижению стабилизирующего действия оксида лантана и сопровождалось снижением удельной поверхности и пористости носителя. В случае твердого раствора церия, циркония и РЗЭ деградация поверхности и пористости после измельчения в растворе нитрата бария и

последующей термообработки является результатом взаимодействия BaO и ZrO_2 с образованием цирконата бария, что сопровождается фазовой сегрегацией твердого раствора, ускорением рекристаллизации и приводит к резкому снижению удельной поверхности и пористости носителя. Также впервые показано, что снижение термостабильности структуры, поверхности и пористости твердого раствора церия, циркония и редкоземельных элементов в присутствии BaO приводит к существенному снижению динамической кислородной емкости и активности окисления CO на Pd -содержащем катализаторе на основе твердого раствора.

4. Обнаружен и интерпретирован эффект снижения активности биметаллических Pd-Rh катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, в присутствии оксида бария, связанный с наличием взаимодействия Pd и Rh .

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Предложен способ отдельного измельчения в водной среде, при реализации которого удалось снизить суммарные энергозатраты в 2 раза за счет значительного снижения длительности процесса необходимой для достижения требуемой степени измельчения, что в свою очередь позволяет уменьшить воздействие выявленных в ходе работы негативных процессов, которые протекают во время измельчения.

2. Разработан оригинальный двухслойный дизайн каталитического покрытия трехмаршрутного катализатора, включающий слой, содержащий Rh , BaO , и Al_2O_3 стабилизированный 3 мас. % ZrO_2 , а также слой, содержащий Pd , Al_2O_3 стабилизированный 4 мас. % La_2O_3 и $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$. Реализация двухслойного дизайна позволяет предотвратить ускоренную термическую деградацию твердого раствора и оксида алюминия стабилизированного оксидом лантана за счет отсутствия в слое оксида бария, а также позволяет повысить каталитическую активность за счет пространственной изоляции Rh с BaO от Pd . Новый дизайн катализатора обеспечивает снижение значения T_{50} для CH_x , CO и NO_x после ГТС более чем на 20°C .

3. Разработаны, испытаны и внедрены технологические решения для повышения термостабильности и каталитической активности трехмаршрутных катализаторов, которые отражены в патенте на изобретение.

4. Изготовлена опытная партия трехмаршрутных катализаторов и проведены ресурсные испытания согласно правилам ЕЭК-ООН №83, в результате которых было подтверждено выполнение норм выбросов «Евро-6», а также показано снижение выбросов CO, CH_x и NO_x в цикле NEDC после термического старения на 20, 20 и 10%, соответственно, по сравнению с образцом, изготовленным по существующей технологии и однослойным дизайном каталитического покрытия. Значимое повышение активности и устойчивости к термической дезактивации позволяет снизить содержание платиновых металлов в катализаторах производимых ООО «Экоальянс» (г. Новоуарльск) с потенциальным экономическим эффектом 300 миллионов рублей в год.

Методология и методы научного исследования

Работы выполнены в лабораторном и укрупненном масштабах. В лабораторном масштабе было проведено исследование влияния измельчения в водной среде на свойства носителей с применением комплекса физико-химических методов, включая лазерную дифракцию, термический анализ с масс-спектрометрией, рентгенофазовый анализ, люминесценцию примесных ионов Cr³⁺, электрофоретическое рассеяние света и низкотемпературную адсорбцию/десорбцию азота. Для исследования катализаторов в модельных условиях были изготовлены модельные каталитические блоки и проведены испытания в условиях форсированного термостарения, гидрогенолиза этилена, а также в модельной газовой смеси, генерируемой с помощью безмоторного газоаналитического стенда. В укрупненном масштабе были изготовлены опытные партии каталитических блоков и проведены ресурсные испытания опытных образцов каталитических блоков, которые осуществлялись с применением роликового динамометрического стенда для испытаний автомобилей согласно правилам ЕЭК-ООН №83.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния измельчения в водной среде и влияния добавки нитрата бария на свойства носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора церия, циркония, иттрия и лантана.

2. Механизм деградации поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора церия, циркония и РЗЭ после измельчения в водной среде.

3. Механизм влияния измельчения в растворе нитрата бария на процесс деградации поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора церия, циркония и РЗЭ после измельчения в растворе нитрата бария.

4. Закономерности влияния локализации ПМ и промотора на каталитическую активность и устойчивость ТWC к термической дезактивации.

5. Технологические решения для повышения каталитической активности и устойчивости к термической дезактивации трехмаршрутных катализаторов.

6. Результаты испытаний модельных и опытных образцов трехмаршрутных катализаторов, а также опытно-промышленных испытаний технологического процесса изготовления трехмаршрутного катализатора.

Степень достоверности результатов работы

Высокая степень достоверности результатов диссертационного исследования обеспечена использованием современных средств исследования физико-химических свойств носителей и катализаторов.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертации представлены на следующих научных конференциях: III Международная школа-конференция «Прикладная нанотехнология и нанотоксикология 2019» (г. Сочи, 2019); VI, VII, VIII международная молодежная научная конференция «Физика, технологии, инновации» (г. Екатеринбург 2019, 2020, 2021 г.); IV Российский конгресс по катализу (г. Казань, 2021 г.).

Публикации

Основное содержание работы представлено в 12 печатных работах, в том числе в 5 статьях (4 работы в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science, в том числе 1 статья, опубликованная в рецензируемом научном издании из списка ВАК, входящем в Russian Science Citation Index), 6-ти тезисах докладов, а также в 1 патенте на изобретение.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследования, выполненных непосредственно автором или при его участии. Автором проведен анализ открытых научных и научно-технических источников, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Постановка цели и задач, выбор методик исследования, обсуждение и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н., профессором В.Н. Рычковым. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка использованных источников, включающего 124 наименования. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 10 таблиц и 3 приложения.

1 РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧНОСТИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЕЙ С БЕНЗИНОВЫМИ ДВИГАТЕЛЯМИ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В настоящее время автомобили с двигателями внутреннего сгорания являются одним из наиболее распространенных источников загрязнения атмосферы. Выхлопные газы ДВС работающих на бензине в основном содержат три типа токсичных веществ: CO , CH_x и NO_x . Самые ранние каталитические нейтрализаторы были предназначены исключительно для окисления CO и CH_x и обычно использовались в сочетании с воздушным насосом, который гарантировал, что независимо от того, как работает двигатель, будет добавлено достаточно воздуха для поддержания избытка кислорода, необходимого для эффективного окисления. Однако к началу 1980-х годов нормы выбросов NO_x в США были ужесточены до такой степени, что для большинства транспортных средств меры по сокращению выбросов NO_x путем снижения коэффициента сжатия или рециркуляции выхлопных газов были недостаточными, поэтому в дополнение к этому требовался катализатор для одновременного удаления NO_x , CO и CH_x . Катализаторы, обеспечивающие удаление всех трех главных вредных примесей, называют трехмаршрутными катализаторами.

Как было отмечено, CO и CH_x превращаются в окислительных условиях (то есть с избытком воздуха) в CO_2 и воду, в то время как NO_x восстанавливается до N_2 , при избытке топлива. Это легко увидеть на стандартном графике эффективности преобразования для трех видов загрязнителей в зависимости от массового воздушно-топливного соотношения (или альтернативного значения λ , характеризующего отклонение топливовоздушной смеси от стехиометрии), как показано на рисунке 1.1 [1].

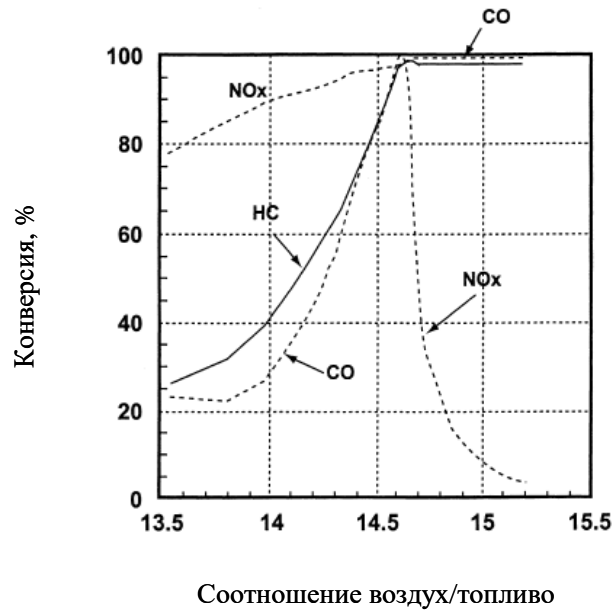


Рисунок 1.1 - Зависимость эффективности работы TWC от соотношения воздух/топливо [1]

Изначально, такая одновременная конверсия проводилась в два этапа с помощью двух отдельных нейтрализаторов: восстановительного и окислительного. В двигатель подавалась богатая топливовоздушная смесь и поэтому в первый восстановительный катализатор попадали обедненные по воздуху и оксидам азота выхлопные газы. Таким образом достигалось эффективное преобразование оксидов азота. Затем, газовоздушная смесь поступала на второй окислительный конвертер, в который дополнительно, с помощью воздушного насоса подавался воздух, и таким образом осуществлялось окисление CO и CH_x . Однако, системы с двумя катализаторами были весьма далеки от оптимального решения, поскольку настройки двигателя на богатую смесь отрицательно влияли на расход топлива и ограничивали рабочий диапазон двигателя. Кроме того, в богатых условиях восстановительный катализатор способствует превращению NO_x в аммиак, а не в желаемый продукт N_2 . Это, в свою очередь, приводит к реконверсии аммиака в NO_x на окислительном катализаторе, что ставило под вопрос эффективность комбинированной системы состоящей из двух нейтрализаторов [2].

При этом было уже известно, что если соотношение воздух-топливо можно было бы отрегулировать к достаточно близкому к стехиометрическому значению, то все три загрязнителя могут быть преобразованы в CO_2 , H_2O и N_2 с высокой эффективностью [3]. С начала 1980-х годов и по сей день, взаимосвязь между электронными системами управления двигателем и каталитической химии в области контроля выбросов была значительно укреплена. Достижения как в области аппаратного, так и программного обеспечения (калибровки двигателя) значительно уменьшили диапазон колебаний соотношения воздух-топливо. В то же время трехмаршрутные катализаторы также были улучшены благодаря добавлению компонентов, обладающих способностью запасать и высвобождать кислород, которые компенсируют малейшие отклонения от стехиометрической точки. На рисунке 1.2 представлены колебания топливовоздушной смеси для автомобилей 1986 года по сравнению с автомобилями 1990 года вместе с графиком зависимости эффективности преобразования загрязняющих веществ от соотношения воздух-топливо [4].

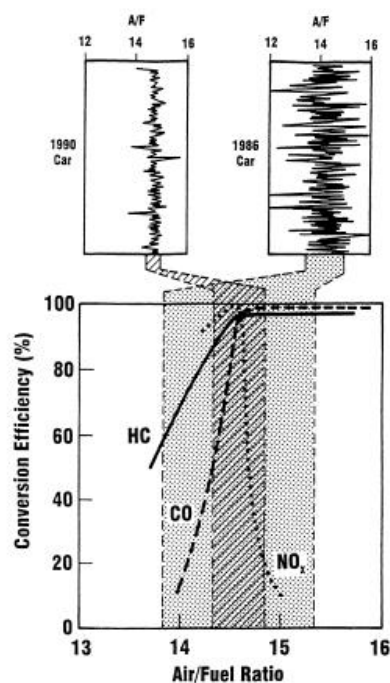


Рисунок 1.2 – Сравнение отклонений топливовоздушной смеси автомобилей 1986 и 1990 года выпуска вместе с типичным графиком зависимости эффективности конверсии CO , HC и NO_x от соотношения воздух/топливо [4]

До принятия закона о чистом воздухе в 1990 году [5], а также ужесточения экологических норм в Калифорнии и Европе, Токийского соглашения об изменении климата в 1996 году [6], казалось, что автомобильная промышленность, достигла так называемой «технологической зрелости», которая предвещала замедление в исследованиях и разработках. Однако, социальное давление, проявление в обществе чувства ответственности за состояние окружающей среды, особенно за наследие, которое останется для следующих поколений значительно ускорило темпы исследований в области экологического катализа. Согласно прогнозам [7], автомобили с ДВС еще долгое время будут иметь преимущество на рынке. При этом практически во всем мире систематически происходит ужесточение законодательства в области контроля токсичности выхлопных газов [8, 9]. Поэтому разработка новых конструкций трехмаршрутных катализаторов и технологий их получения не теряет своей актуальности.

1.1 Текущее состояние и прогноз развития требований к выбросам выхлопных газов автомобилей

Развитие каталитических технологий очистки отработавших газов, взаимно стимулируется ужесточением экологических норм и совершенствованием ДВС. Например, европейские нормы на сегодня прошли путь от Евро-2 до Евро-6d, а в разработке находятся нормы Евро-7. Однако динамика внедрения норм, регламентирующих выбросы выхлопных газов автомобилей в мире, как показано на рисунке 1.3, неоднородна [10]. На территории Российской Федерации и стран Евразийского экономического союза внедрение европейских норм осуществляется с отставанием. С 2015 года и по настоящий момент действуют нормы Евро5+ [11]. Индия, Китай, Южная Корея, Япония и Бразилия в настоящий момент внедрились собственные аналоги норм Евро-6.

Страна / Регион	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026 и далее	
	Euro 6b		Euro 6d-TEMP/WLTC+RDE				Euro 6d			Euro 7			
	Trier 2		Trier 3 / LEV III							Trier 4 / LEV IV			
	LEV III												
	JC08		WLTP										
	Euro - 5						Euro - 6						
	China 4 / China 5				CN6a		CN6b			CN7			
	KLEV II		KLEV III / Euro 6b										
	Bharat IV				Bharat VI					Bharat VII			
	Proconve L6						Proconve L7			Proconve L8			

Рисунок 1.3 - Динамика введения требований к выбросам автомобилей в различных странах мира [10]

Технически испытания на определение удельных выбросов легкого или средне-коммерческого автомобиля проводится для конкретной платформы (тип транспортного средства, масса, версия калибровок двигателя) на динамометрическом стенде по формализованному циклу с соблюдением регламентированных климатических условий внешней среды. Выбросы отработавших газов автомобиля, двигающегося на беговых барабанах по циклу, отбираются в специальные пакеты и анализируется. Также анализ выбросов происходит в момент движения. Результаты представляются в граммах вещества на километр пробега (г/км).

Современные нормы предусматривают уже не только наличие катализатора, но и контроль его работоспособности бортовой диагностической системой. Начиная с Евро-6 эти нормы сопоставимы с нормами для исправного автомобиля. То есть современная система бортовой диагностики должна оповещать об отказе катализатора заблаговременно. Сегодня это достигается установкой дополнительного TWC. Он располагается после диагностического кислородного датчика, который по пробросам кислорода фиксирует неисправность основного

TWC, в то время как дополнительный обеспечивает выполнение норм до замены основного.

Повышение энергоэффективности бензиновых ДВС привело к применению технологии прямого впрыска топлива [12]. Однако появилась необходимость удаления сажи с применением фильтров твердых частиц [13]. Причем нормируется не только масса сажи, но и количество сажевых частиц, что обусловлено особенно вредным влиянием мелких частиц [14].

В 2015 году стало известно, что в некоторых автомобилях было установлено программное обеспечение, некорректно отражающее выбросы оксидов азота. Данное дело носит название «Дизельгейт» [15-18]. В последствии это привело к ужесточению испытательных циклов и введению особых испытаний с измерением реальных выбросов в условиях движения [19].

Нормы Евро-7, помимо резкого ужесточения требований к предельным выбросам токсичных веществ, регламентируемых предыдущими стандартами, подразумевают усиление контроля за дополнительными загрязнителями - NH_3 , N_2O и формальдегидом [20, 21]. А это в свою очередь предполагает совершенствование селективности системы нейтрализации. На рисунке 1.4 представлены предполагаемые к контролю дополнительные загрязнители в современном видении норм Евро-7 [10].

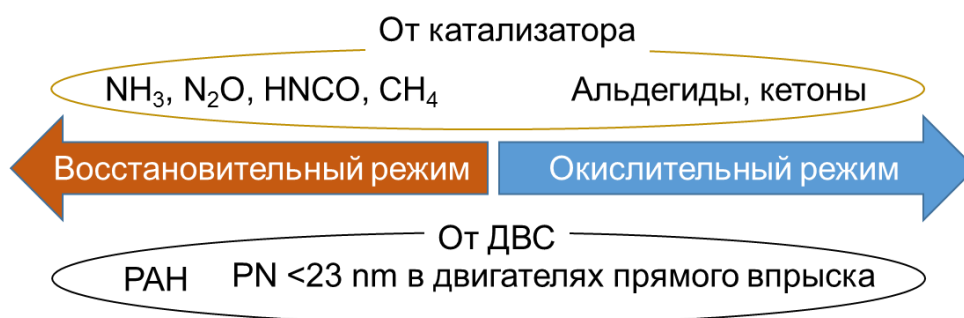


Рисунок 1.4. Новые контролируемые загрязнители в Евро 7 и режим их возникновения [10]

По мнению «Emission Analytics» нормы Евро-7 не являются конечной точкой экологического регулирования в области нейтрализации отработавших газов автомобилей, поскольку пока упускается из регулирования класс летучих органических соединений [22]. Основная масса этих веществ выделяется при запуске и прогреве двигателя, что потребует разработки адсорбционно-каталитических систем, которые также должны быть ресурсоустойчивыми [23]. Развивается европейская нормативная база в области контроля внутрисалонного воздуха. Поэтому большие изменения ждут систему вентиляции салона, в которую неизбежно будут привнесены каталитические технологии.

1.2 Альтернативные решения повышения экологичности автомобилей

В настоящее время на смену автомобилям с ДВС пытаются прийти электромобили или конкурентные им автомобили, работающие на водородном топливе, единственным выбросом которых является вода. Это третья попытка перехода к электромобилям, которую инициируют крупнейшие автоконцерны. Также как и сегодня озвучивались оптимистичные прогнозы скорой технологической революции. Однако критического уровня технологии не достигали, и промышленность продолжала развиваться естественным образом. В настоящее время Европейские политические силы, подстегивающие собственные промышленные предприятия, отрезали себе путь отступления к существующим технологиям. Произошла переориентация огромных подразделений автопредприятий на развитие электромобильной тематики. «Если мы не выведем доступный электромобиль на рынок, то нам конец» заявил в июне 2021 года исполнительный вице-президент «Renault Group» Гилс Де Борн [24]. Однако до массового внедрения всех этих технологий в жизнь предстоит еще множество исследований и разработок. На сегодняшний день автомобили, оснащенные ДВС до сих пор занимают основную долю в автомобильном парке мира.

В настоящий момент годовой уровень продаваемого дорожного транспорта, оснащенного ДВС, составляет порядка 78 млн единиц [25]. Сейчас многие прочат

полную замену ДВС. Например, еврокомиссия предложила с 2035 года полностью перейти на электромобили и запретить выпуск на территории Евросоюза автомобилей на традиционном топливе [26]. Тем не менее, согласно оценкам «Bloomberg NEF», представленных на рисунке 1.5, между 2020 и 2030 годам совокупное производство автомобилей превысит 1 млрд. единиц, и 75% из них будут оснащены ДВС [27]. Таким образом, ДВС не должен потерять существенную долю рынка даже к 2040 году.

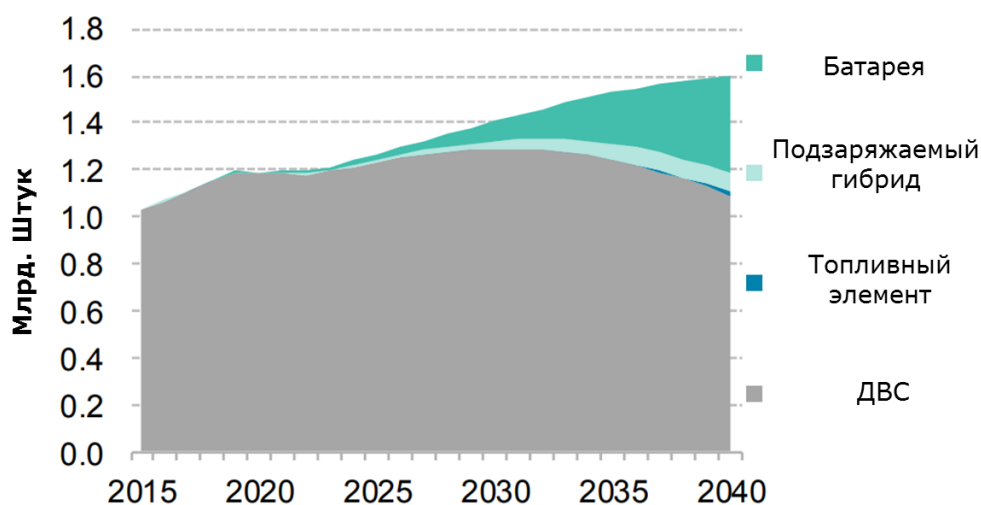


Рисунок 1.5 - Прогноз производства легковых автомобилей в мире с различным типом энергоустановки [27]

1.3 Устройство и принцип действия трехмаршрутного катализатора

Существуют нейтрализаторы двух основных типов: прямоточный, в котором выхлопной газ проходит сквозь тонкие (0,5-1 мм) прямые сквозные каналы в каталитическом блоке, и Z – образный, в котором катализатор в виде шариков, покрытых активной массой, омывается отходящими газами. В настоящее время большинство фирм производит катализаторы в виде блоков ячеистой структуры. Блоки обычно изготавливают из силикатных материалов, чаще всего из кордиерита $Al_4Mg_2Si_5O_{18}$. Применяются также муллит, сподумен, карбид кремния, металлические блоки, например из нихрома. Иногда используют корунд без нанесения на силикатную подложку. Современные трехмаршрутные катализаторы

представляют из себя сложную многокомпонентную систему, которая состоит из монолитного блока с большим количеством продольных каналов на стенки которых тонким слоем нанесено покрытие. На рисунке 1.6 представлены фотография каталитического блока и микрофотографии его поперечного и продольного сечения. В свою очередь покрытие представляет собой композицию из платиновых металлов, оксидов алюминия и церия, а также различных стабилизаторов и промоторов [28].

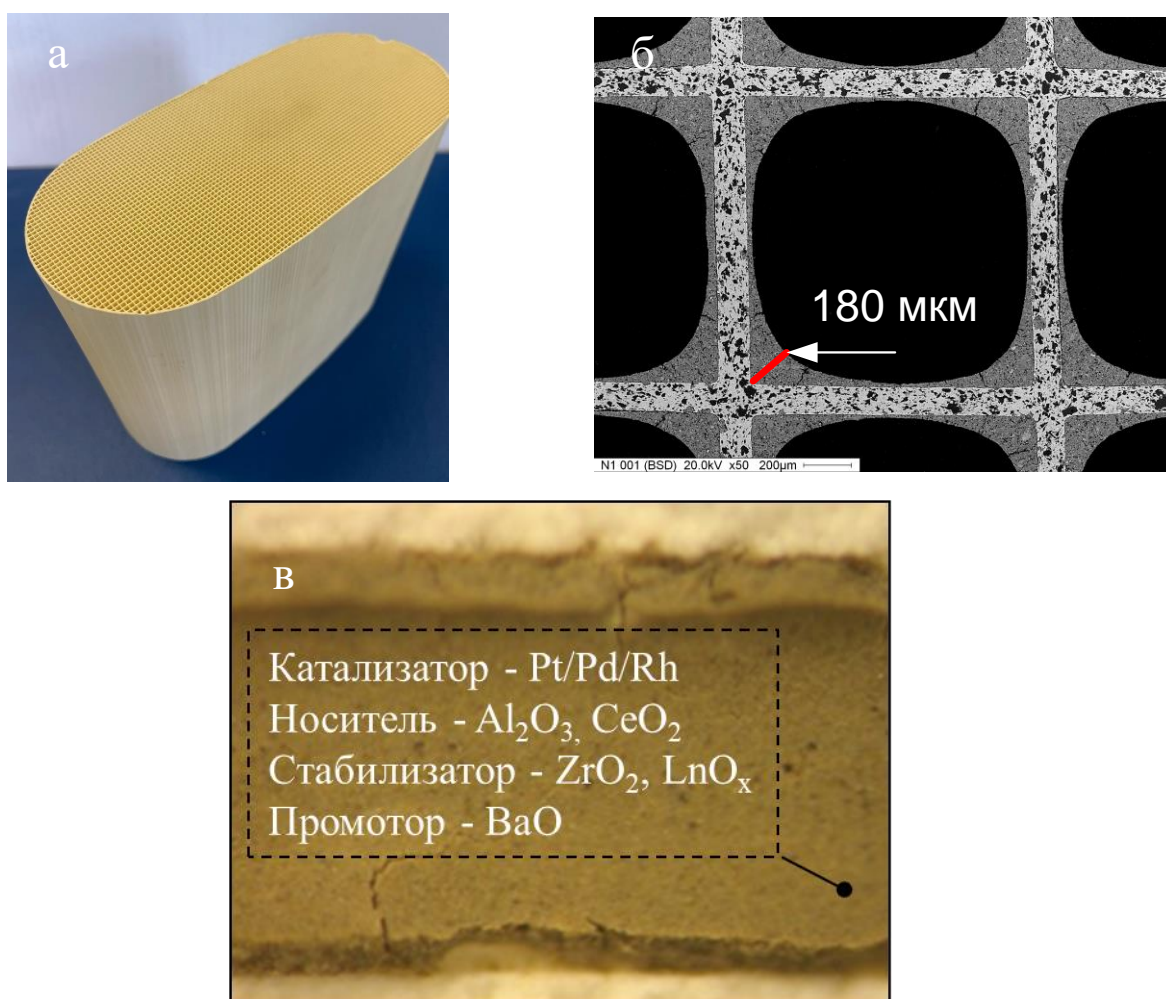


Рисунок 1.6 – Фотография каталитического блока (а), микрофотографии поперечного (б) и продольного сечения с указанием химического состава покрытия трехмаршрутного катализатора (в)

В качестве активных компонентов трехмаршрутных катализаторов применяются платиновые металлы [29-32]. Они характеризуются высокой каталитической активностью в широком диапазоне температур, устойчивы к отравлению и дезактивации в присутствии воды. В настоящее время платина, палладий и родий являются незаменимой частью трехмаршрутных катализаторов. Селективность к конверсии определенных загрязняющих компонентов у каждого металла различна. Так, например, платина эффективна в реакциях окисления CO и C_xH_x . Восстанавливает NO_x в условиях близким к стехиометрическим. Обладает относительно низкой термостабильностью [33, 34]. Промотирует реакцию водяного сдвига [35]. Палладий также эффективен в окислении CO, C_xH_x . Обладает высокой термической устойчивостью. Родий более эффективен при восстановлении NO_x и окислении CO. В стехиометрических условиях Rh менее активен, чем Pt и Pt-Rh катализатор [36], но лучше восстанавливает NO в присутствии O_2 [37], чем Pt или Pd. Rh особенно хорошо промотирует реакцию водяного сдвига [38] и термоустойчив. Особую роль в восстановлении NO отводят Rh, на котором происходит адсорбция NO с последующей диссоциацией до атомарного N и O. Кроме того, Rh более селективен и разлагает NO до N_2 без образования N_2O или NH_3 [39]. Наиболее часто благородные металлы применяются в комбинации Pd/Rh или Pt/Rh в различных соотношениях. Триметаллическая система Pt/Pd/Rh также используется в TWC. Выбор комбинации и соотношения металлов в сильной степени зависит от коммерческих характеристик металлов. Массовое применение каталитических технологий сделало автотранспорт сегодня самым большим потребителем платиновых металлов, что неизбежно ведет к их дефициту и удорожанию. На рисунке 1.7 приведены котировки изменения цен на платиновые металлы, применяемые в составе TWC до 2023 года [40]. При этом автопроизводители работают в условиях жесткой конкуренции, и, будучи ориентированным на конечного потребителя, вынуждены постоянно обновлять модельный ряд и удешевлять действующий. Это стимулирует усилия по разработке более дешевых и высокоэффективных катализаторов.

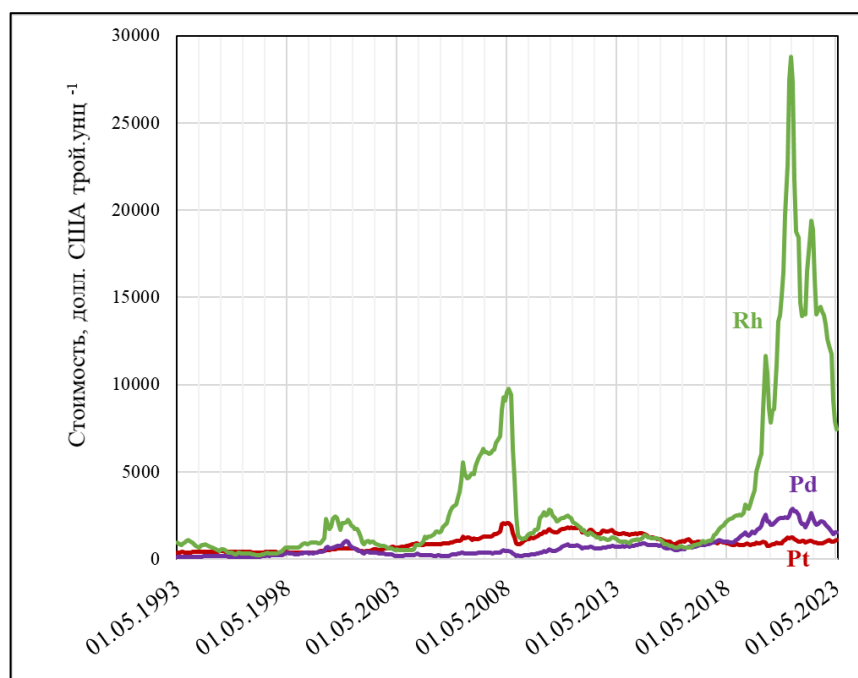


Рисунок 1.7 - Котировки цен на ПМ, применяемых в составе TWC [40]

Помимо платиновых металлов основными компонентами покрытия современного трехмаршрутного катализатора являются материалы на основе тугоплавких оксидов, таких как оксид алюминия и диоксид циркония, а также на основе смешанных оксидов редкоземельных элементов, таких как церий, иттрий, лантан, неодим и празеодим. Ключевые требования к материалам носителям включают поддержание высокого уровня удельной поверхности, объема пор и стабильности структуры в высокотемпературном процессе каталитической конверсии выхлопных газов.

В реальных условиях функционирования бензинового двигателя с электронной системой управления происходит отклонения от стехиометрического состава топливовоздушной смеси ($A/F = 14,6$), которые связаны с инертностью управляющего сигнала от кислородного датчика. Таким образом, состав газовой фазы попеременно содержит в себе больше окислителей или восстановителей. Это может приводить к снижению конверсии. Диоксид церия и твердые растворы на его основе обладают функцией обратимого запасаения и высвобождения кислорода. Их применение в составе трехмаршрутных катализаторов позволяет снизить интенсивность отклонений топливовоздушной смеси от стехиометрического

состава за счет поглощения кислорода, когда состав газовой фазы обогащен кислородом и высвобождение кислорода, когда состав газовой фазы обеднен кислородом. Кроме того, удается предотвратить взаимодействие кислорода и азота в высокотемпературной зоне экзотермической каталитической реакции в условиях избытка воздуха. Частота окислительно-восстановительных колебаний составляет порядка 1 Гц, в связи с чем, одним из главных предъявляемых требований к композициям на основе CeO_2 является способность к динамичному обмену кислородом. Способность церия изменять степень окисления ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) приводит к отклонениям от стехиометрии по кислороду в соответствующем оксиде. Нестехиометрическая фаза, кристаллическая решетка которой сохраняет симметрию кубической структуры типа флюорит, может существовать в пределах $1,714 < \text{O}/\text{Ce} < 2$. Тем самым, диоксид церия CeO_{2-x} ($x=0\div 0,3$) способен обратимо высвобождать элементарный кислород при избытке восстановителей, восполняя его в окислительной среде. Данное свойство материалов определяется как кислородная емкость (OSC). Количественно величина OSC может описываться числом молей кислорода, способных выделиться с одного грамма материала.

Действие нейтрализаторов основано на беспламенном поверхностном окислении и восстановлении токсичных веществ в присутствии каталитически активного компонента, снижающего энергию активации процессов конверсии загрязняющих веществ. Основные реакции, протекающие при сгорании топлива и каталитическом процессе:





Время контакта газовой фазы с поверхностью катализатора колеблется от 100 до 400 мкс, поэтому для осуществления реакций каталитически активное покрытие должно обладать развитой удельной поверхностью и пористостью. В дополнение к каталитической активности, долговечность является важным свойством ТВС. Современным ТВС предъявляется требование к необходимости поддерживать высокий уровень производительности после воздействия высоких температур в течение многих часов с регулярными и экстремальными колебаниями между восстановительной и окислительной атмосферами.

1.4 Выводы

1. В настоящее время работа двигателей внутреннего сгорания транспортных средств является одним из наиболее распространенных источников загрязнения атмосферы. Выхлопные газы автомобилей в основном содержат три типа загрязняющих веществ: CO, CH_x и NO_x. Для очистки выхлопных газов автомобилей с бензиновыми двигателями были разработаны трехмаршрутные катализаторы, которые представляют из себя монолитный керамический блок с продольными каналами с нанесенным на их поверхность тонким слоем оксидным покрытием, содержащим оксид алюминия, оксид циркония, оксид церия и оксиды других РЗЭ, а также платиновые металлы. Современные трехмаршрутные катализаторы базируются на композициях содержащих Pd и Rh. Однако выбор комбинации и соотношения металлов в сильной степени зависит от ситуации на рынке платиновых металлов.

2. Постоянное ужесточение экологических норм, развитие ДВС и нестабильность на рынке ПМ являются основными драйверами развития каталитических технологий очистки выхлопных газов в части повышения активности, долговечности и снижения содержания ПМ.

2 ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы очистки выхлопных газов автомобилей подвержены воздействию газового потока с высокой объемной скоростью и высоким перепадом давления. Кроме того активность катализатора по мере эксплуатации может снижаться в результате коксования активных центров либо вследствие воздействия примесей в топливе называемых каталитическими ядами. Однако в настоящее время катализаторы обладают достаточно высокой механической прочностью, а проблема «отравления» катализатора решена путем повышения качества топлива за счет совершенствования методов очистки топлива. Свинец был фактически удален из автомобильного топлива, поскольку его присутствие было несовместимо с катализаторами. Правильная настройка режимов работы двигателя, а также добавка диоксида церия в состав катализатора позволяет избежать формирования и накопления коксоподобных веществ в порах катализатора.

Ужесточение технических нормативов по выбросам вредных веществ привело к необходимости перемещения нейтрализатора ближе к двигателю с целью максимального снижения тепловых потерь и обеспечения более раннего «запуска» катализатора в работу. После перемещения нейтрализатора вперед температура газа на входе в нейтрализатор на больших нагрузках двигателя стала достигать значений 1000 °С и более [41-42]. При этом следует иметь в виду, что данная температура характеризует газовый поток. Превышение температуры активного слоя над температурой газового потока в результате протекания экзотермических реакций и выделения тепла на катализаторе может достигать 200 °С [43] Таким образом, при эксплуатации в автомобиле возможен кратковременный разогрев компонентов активного слоя до температуры 1100-1200 °С [44]. Со временем при работе в высокотемпературном режиме происходит дезактивация катализаторов. Существует два основных способа решения этой проблемы – увеличить содержание платиновых металлов или повысить каталитическую активность и устойчивость к термической дезактивации.

2.1 Механизмы термической дезактивации трехмаршрутных катализаторов

Современные ТВС должны обеспечивать высокий уровень каталитической активности после длительного воздействия температур вплоть до 1200 °С в течение многих часов в нестационарной окислительно-восстановительной атмосфере. Каталитическая активность определяется соотношением (2.1)

$$W = A_{уд} \cdot S \cdot \eta \quad (2.1)$$

, где W – каталитическая активность, определяемая количеством вещества, реагирующим в единицу времени в заданных условиях в единице объема катализатора; $A_{уд}$ – удельная каталитическая активность (активность единицы поверхности); S – полная площадь поверхности катализатора в единице объема; η – степень использования внутренней поверхности катализатора. При этом эксплуатация катализаторов при повышенной температуре вызывает рекристаллизацию нанесенных металлов, что приводит к снижению их удельной поверхности и внутренней пористости, и как следствие каталитической активности. Процесс рекристаллизации частиц ПМ протекает за счет медленного роста крупных кристаллов при объединении мелких по механизмам коалесценции или созревания Оствальда [45]. На рисунке 2.1 представлена схема роста частиц ПМ по различным механизмам спекания частиц ПМ.

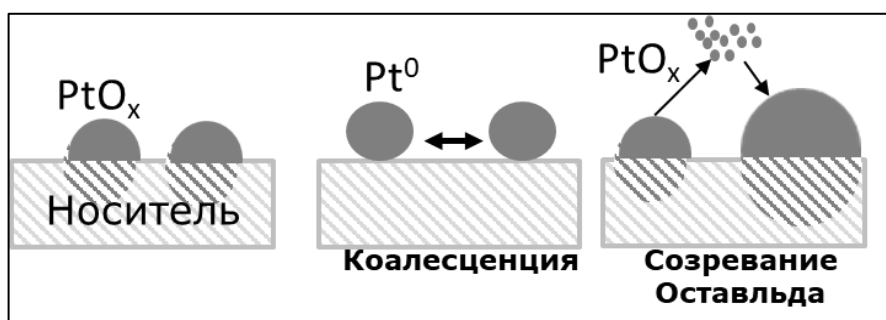


Рисунок 2.1 – Схема роста частиц металла на носителе при воздействии высоких температур

Коалесценция частиц заключается в диффузии наночастиц по поверхности носителя, столкновении и агломерации в более крупные наночастицы. Этот процесс облегчается, когда ПМ восстанавливаются до их металлической формы и разрываются кислородные связи с носителем. Даже для носителей, которые обычно придают частицам ПМ некоторую устойчивость к спеканию за счет сильного взаимодействия «металл-носитель», условия восстановления, возникающие при работе TWC, могут быть достаточными для преодоления этих стабилизирующих эффектов. Созревание по Оствальду гораздо более вредно для дисперсности ПМ. Этот процесс включает движение отдельных атомов опосредованное кислородом по поверхности носителя через газовую фазу. Потеря и повторное включение атомов между наночастицами приводит к переносу атомов от мелких частиц к более крупным, что приводит к спеканию. Процесс переноса в газовой фазе обеспечивается за счет образования летучих оксидов при нагревании ПМ в окислительной атмосфере при высокой температуре. Платина демонстрирует более низкую температуру разложения оксида по сравнению с палладием или родием, как видно из таблицы 2.1, что означает, что она находится в своей металлической форме даже когда работает только при умеренных температурах TWC ~600 °С. Частицы родия и палладия, таким образом, большую часть времени подвержены эффектам коалесценции. Второй механизм, созревание по Оствальду, гораздо более вреден для дисперсии платины.

Таблица 2.1 – Температуры разложения оксидов ПМ

Оксид ПМ	$T_{\text{разложения}}, ^\circ\text{C}$
Rh_2O_3	~1100
PdO	~850
PtO_x	~420-650

Стоит отметить, что спекание частиц ПМ зачастую является обратимым процессом. В работе [46] показано, что в определенных условиях

функционирования возможна регенерация ТВС. Причину самовосстановления активности катализаторов обычно связывают с редиспергированием активных компонентов на поверхности носителя после резкого охлаждения в стехиометрических условиях или в условиях избытка воздуха.

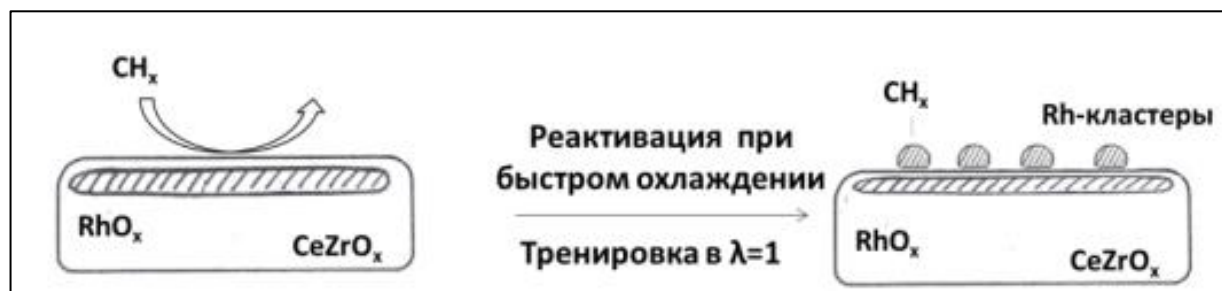


Рисунок 2.2 – Механизм самовосстановления активности Rh-содержащего катализатора на основе твердого раствора CeZrO_x [46]

Для повышения устойчивости частиц ПМ к спеканию при воздействии высоких температур используются носители, характеризующиеся высокой удельной поверхностью. При этом, чем больше удельная поверхность носителя, тем более равномерно распределение частиц ПМ по поверхности и тем стабильнее катализаторы. На рисунке 2.3 представлены значения удельной поверхности для различных оксидов металлов II-IV группы. Оксид алюминия является наиболее подходящим материалом для использования в качестве носителя трехмаршрутных катализаторов ввиду высокой удельной поверхности. При этом не исключены процессы рекристаллизации носителя при воздействии температур свыше $1100\text{ }^\circ\text{C}$, что также будет сопровождаться снижением удельной поверхности и пористости носителя.

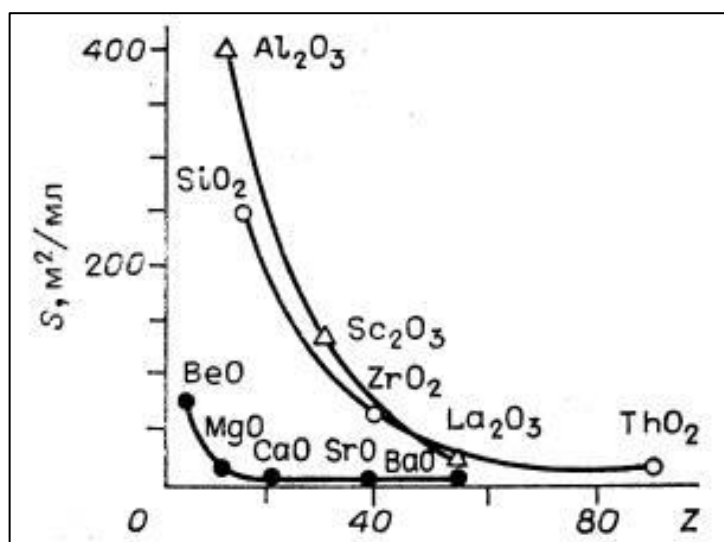


Рисунок 2.3 - Стабильность поверхности оксидов элементов II-IV групп периодической системы

На рисунке 2.4 приведена схема спекания носителей с нанесенным активным компонентом. Снижение поверхности и пористости носителя будет приводить к ускорению процессов спекания частиц ПМ, а также их инкапсуляции в объеме носителя. Причем спекание носителя, в отличие от спекания активного компонента является необратимым процессом и приводит к фатальному снижению активности катализатора.

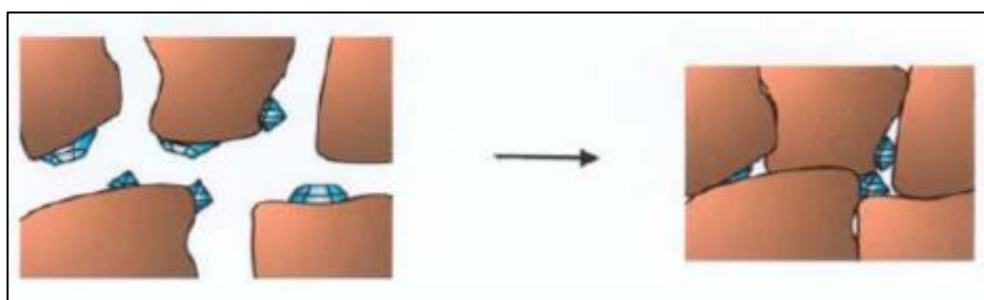


Рисунок 2.4 – Схема спекания носителя и изоляции частиц активного компонента в объеме носителя

Таким образом, одним из определяющих фактором долговечности катализатора является стабильность свойств носителя при воздействии высоких температур, характерных при эксплуатации трехмаршрутных катализаторов.

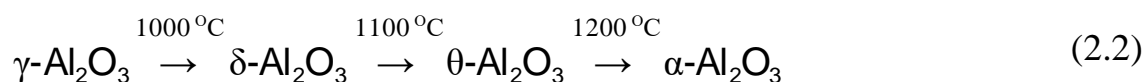
2.2 Существующие решения для повышения устойчивости трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации

Основными способами повышения устойчивости TWC к термической дезактивации являются повышение уровня удельной поверхности и устойчивости к воздействию высоких температур, а также введение модифицирующих добавок (промоторов). Большие усилия многих научно-исследовательских групп и компаний направлены на разработку технологий получения и составов термостабильных материалов носителей.

Повышение термостабильности оксида алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 обладая полиморфизмом, имеет несколько гомологических рядов фазовых превращений. Фазовые превращения необратимы и происходят в определенных диапазонах температуры [47].

Наибольшее распространение в катализаторах получил $\gamma-Al_2O_3$. В автомобильных катализаторах также используется $\gamma-Al_2O_3$. Для $\gamma-Al_2O_3$ ряд фазовых переходов можно отразить при помощи схемы 2.2 [48].



Температуры фазовых переходов могут быть другими в различных источниках, поскольку зависят от истории исследуемого образца Al_2O_3 (способа синтеза, наличия примесей и т.д.) и способа определения температуры. Определение температуры фазовых переходов осложняется из-за одновременного присутствия нескольких фаз в относительно широком температурном диапазоне. Фазовые переходы сопровождаются снижением удельной поверхности Al_2O_3 [49]. Уменьшение удельной поверхности Al_2O_3 , в свою очередь, приводит и к уменьшению поверхности активного компонента, диспергированного на поверхности Al_2O_3 [50, 51]. На спекание Al_2O_3 и снижение температуры фазовых переходов существенное влияние оказывает наличие в газовой атмосфере паров воды, присутствие которых дает дополнительное снижение удельной поверхности

на 25-50 % [52 - 54]. В этом случае спекание происходит через стадию гидроксирования поверхности Al_2O_3 и ускоряется в присутствии паров воды [55].

Увеличение рабочей температуры катализатора вследствие перемещения нейтрализатора к выпускному коллектору двигателя привело к ужесточению требований по температурной устойчивости ко всем компонентам катализатора, включая Al_2O_3 .

В качестве оценки термической устойчивости чаще всего используют величину удельной поверхности и температуры фазовых переходов. При этом различают модификаторы, которые приводят к повышению (стабилизаторы) и к снижению (минерализаторы) температуры фазовых переходов [56]. Модифицирование Al_2O_3 является наиболее распространенным и эффективным способом повышения его термической устойчивости. Модифицирование сдвигает трансформацию оксидов алюминия более чем $100\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с чистым Al_2O_3 [57]. Наилучшие результаты достигаются при введении модификаторов в количестве нескольких мольных процентов [58]. Термическая стабилизация Al_2O_3 достигается при введении щелочноземельных металлов [59], а также редкоземельных металлов [60].

В [61] показано, что из-за большого сходства химических свойств La, Pr, Nd все три редкоземельных элемента почти одинаково ингибируют образование корунда и влияют на текстурные характеристики Al_2O_3 (сохраняют высокую удельную поверхность после прокалики при $1150\text{ }^\circ\text{C}$). Из-за низких концентраций допантов (несколько %) определение других фаз кроме фаз Al_2O_3 рентгенофазовым методом невозможно [59]. Модифицированные образцы Al_2O_3 и чистый Al_2O_3 по данным просвечивающей электронной спектроскопии имеют различную морфологию: модифицированные Al_2O_3 менее окристаллизованы, чем чистый Al_2O_3 [59]. Наличие других фаз было исследовано с помощью спектра диффузного отражения. В образцах, допированных Nd и Pr, обнаружено образование оксидов перовскитовой структуры ABO_3 ($NdAlO_3$ и $PrAlO_3$) на поверхности Al_2O_3 . Аналогичное предположение распространено и для образца, допированного La, из-

за близости химических свойств (данный метод не позволяет определить фазу ABO_3 , поскольку у La отсутствуют f электроны).

Большой ионный радиус $O_h Ln^{3+}$ ($r \approx 1 \text{ \AA}$) не позволяет рассматривать стабилизацию как результат образования твердого раствора $Ln-Al_2O_3$ (т.е., расположение ионов Ln в местах вакансий O_h , или при замещении катиона Al^{3+} , имеющего $r=0,51 \text{ \AA}$, в fcc кислородной упаковке в $\gamma-Al_2O_3$) [59]. Стабилизация фаз Al_2O_3 достигается за счет образования поверхностных оксидов типа перовскита.

В работе [62] установлено, что удельная поверхность прокаленных образцов при $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ возрастает с увеличением ионного радиуса допанта внутри каждой из исследованных подгрупп щелочноземельных элементов и редкоземельных элементов. Для ряда щелочноземельных элементов удельная поверхность возрастает в ряду $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+}$. Для ряда редкоземельных элементов удельная поверхность возрастает в ряду $La^{3+} > Pr^{3+} > Sm^{3+} > Yb^{3+} > Ce^{4+}$.

Оксид марганца оказывает сильное минерализующее действие на оксид алюминия, снижая температуру полиморфного перехода в $\alpha-Al_2O_3$ более чем на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [63]. Прокаливание при температуре $1000-1100 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию алюмината марганца.

При $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ Si более эффективен в ингибировании процесса спекания Al_2O_3 , чем Ba и La. После 60 часов с помощью РФА определялись $\delta-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$. В то время как при 3 масс. % $La_2O_3-Al_2O_3$ трансформировался в $\alpha-Al_2O_3$ со следами $LaAl_{11}O_{18}$ или $LaAlO_3$. А при 3 масс. % $BaO-Al_2O_3$ трансформировался в $\alpha-Al_2O_3$ и $BaAl_{12}O_{19}$ [64].

Кремний образует с оксидом алюминия Al_2SiO_5 , который диспергируется и сильно связывается с поверхностью Al_2O_3 . Al_2SiO_5 определяется РФА методом после длительной прокалки при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ и возможно более устойчив к спеканию, чем $LaAlO_3$ [65].

Во всех представленных выше работах описывается поверхностный стабилизирующий механизм, который заключается в ингибировании диффузии ионов алюминия и его перестройке в высокотемпературные модификации, а также в пространственном блокировании процесса кристаллизации Al_2O_3 . До тех пор

пока расстояние между частицами будет меньше размера равновесного зародыша $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазовый переход будет блокироваться.

Другой механизм стабилизации связан с пространственным затруднением диффузионных процессов и блокированием кристаллизации Al_2O_3 , который реализуется при использовании композитов состоящих из Al_2O_3 и твердого раствора $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ [66]. В данном случае функция модификаторов заключается в формировании мелких частиц в объеме фазы Al_2O_3 . До тех пор пока расстояние между частицами будет меньше размера равновесного зародыша $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, фазовый переход происходить не будет [67]. В работах [68-70] показано, что стабильность композиции оксида алюминия и твердых растворов церия-циркония эффективно лишь до температуры 1000 °С.

При использовании в качестве стабилизатора ZrO_2 в работах [71-73] было показано формирование на поверхности зерен оксида алюминия композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, который не обнаруживается методом РФА ввиду мелкого размера кристаллитов. При этом авторы не исключают наличие смешанного механизма стабилизации, при котором возможно в том числе формирование мелких частиц $t\text{-ZrO}_2$, которые выступают в роли диффузионного барьера для спекания Al_2O_3 .

Ввиду того, что температура современных катализаторов, расположенных вблизи двигателя, может достигать 1100 – 1200 °С, а также в связи с требованиями к долговечности, для стабилизации структуры оксида алюминия наиболее подходящим является применение стабилизаторов, реализующих поверхностный или смешанный механизм стабилизации, таких как La_2O_3 или ZrO_2 .

Повышение термостабильности OSC-материалов

Применение чистого оксида церия в TWC неэффективно по причине низкой термостабильности его пористой структуры [74, 75]. Данная особенность не позволяет поддерживать кислородную емкость на высоком уровне при работе катализатора в высокотемпературном режиме. Одним из способов увеличения термостабильности является модифицирование диоксида церия изовалентными катионами, например Zr^{4+} [76]. Близость ионных радиусов ($r \text{Ce}^{4+} = 0,97$ и $r \text{Zr}^{4+} = 0,84$ [77, 78]) и изоморфность структур CeO_2 и ZrO_2 делают возможным

формирование твердого раствора при введении циркония в кристаллическую решетку диоксида церия.

Известно, что при достижении определенной массовой концентрации циркония в твердом растворе на поверхности фазы за счёт явления адсорбции атомов циркония формируются условия для зарождения новой фазы, обычно близкой по составу к $\text{Ce}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_2$ [79, 80]. Образование богатой по цирконии фазы влечёт снижение концентрации циркония в исходной фазе, что обычно приводит к формированию устойчивого твердого раствора с кубической симметрией $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$. Также показано, что гомогенные твердые растворы обладают более высокой кислородной ёмкостью, по этой причине явление сегрегации фазы является крайне нежелательным [80, 81]. Склонность фазы твердого раствора к сегрегации определяется в первую очередь массовой концентрацией циркония, способом получения твердого раствора, размерами кристаллитов и наличием модифицирующих компонентов [82, 83]. Основным способом предотвращения сегрегации фаз является использование модифицирующих оксидов, преимущественно оксидов РЗЭ, а также максимальная гомогенизация всех компонентов в процессе синтеза твердого раствора [84, 85, 86].

В настоящее время широкое применение находят Zr-rich твердые растворы, включающие в состав кристаллической решетки атомы низковалентных элементов, таких как La, Y, Nd и других с целью предотвращения нежелательного разделения фаз твердого раствора, которое может происходить после высокотемпературного старения [87]. Кроме того, такие материалы улучшают каталитическую активность катализаторов платиновых металлов в реакции взаимодействия CO и NO [88-92].

Применение промоторов в трехмаршрутных катализаторах

В современной практике при производстве катализаторов используют вещества промоторы, добавление которых к катализаторам способствует повышению активности и селективности, а также устойчивости. В литературе широко представлены данные об использовании Ba Sr и La в качестве промоторов для трехмаршрутных катализаторов. В работе [93] показано, что BaO является наиболее эффективным промотором, применение которого способствует

повышению активности конверсии всех токсичных компонентов выхлопных газов. Применение промоторов способствует изменению электронной плотности в окружении активных центров, что оказывает влияние на стабильность оксидной формы ПМ и в конечном итоге препятствует их активному спеканию [94]. Например, как показано на рисунке 2.5 в присутствии ВаО температура разложения оксида палладия значительно увеличивается [93]. Кроме того, повторное окисление палладия при охлаждении также будет происходить при более высокой температуре. Известно, что во время охлаждения в окислительной среде происходит редиспергирование окисленных форм палладия на поверхности носителя, что сопровождается ростом активности катализатора [95]. Таким образом, в присутствии ВаО эффект регенерации будет наблюдаться в более высокотемпературном диапазоне.

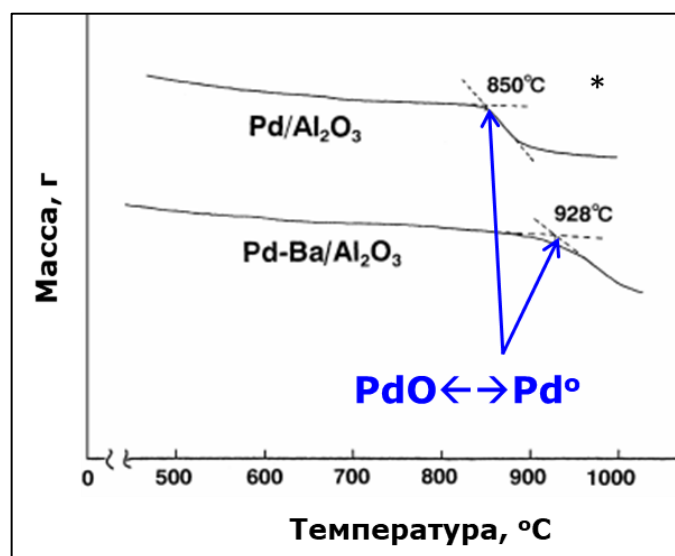


Рисунок 2.5 – Влияние ВаО на температуру разложения PdO [93]

Общая схема эффектов промотирования с применением ВаО представлена на рисунке 2.6. Также введение ВаО способствует появлению дополнительных маршрутов реакций при окислении углеводородов и восстановлении оксидов азота в результате аккумуляции в окружении активных частиц промежуточных

соединений – гидрокарбонат, карбонат и нитрат [94]. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сделано предположение, что добавка Ва увеличивает электронную плотность вокруг Pd, который вероятно начинает обладать электронной конфигурацией, подобной Rh, и это придает палладию каталитические свойства сходные с родием [96].

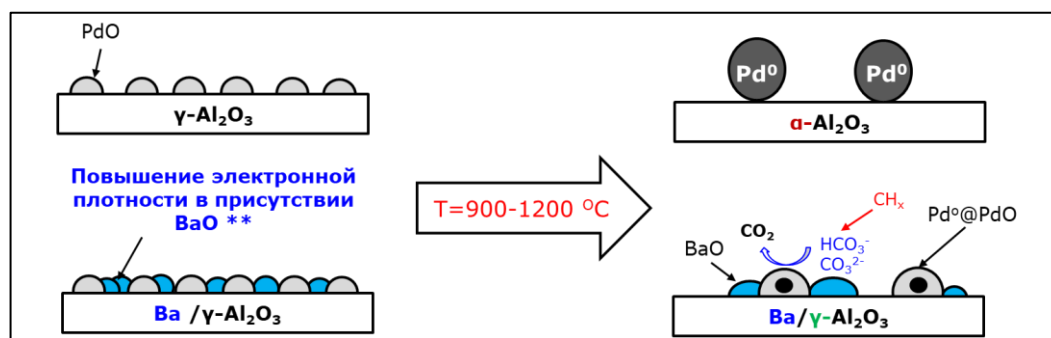


Рисунок 2.6 – Общая схема эффектов промотирования ВаО

Кроме этого, добавка ВаО способствует дополнительной стабилизации низкотемпературных фаз оксида алюминия. Что вероятно связано с появлением стерических затруднений для процесса спекания кристаллитов оксида алюминия, а при повышенных температурах возможно формирование гексаалюмината бария [97].

2.3 Влияние технологического процесса приготовления трехмаршрутных катализаторов на устойчивость к термической дезактивации

Общая схема получения каталитических блоков с покрытием с указанием ключевых параметров на различных стадиях технологического процесса представлена на рисунке 2.7. Стадии получения трехмаршрутных катализаторов включают в себя измельчение водной суспензии, содержащей ПМ, промотор и носители. Полученную суспензию используют для нанесения на поверхность продольных каналов керамического блока с последующей сушкой и обжигом.

Ключевыми свойствами суспензии являются размер частиц после измельчения, значение рН, дзета-потенциал и динамическая вязкость, а также содержание твердого вещества в суспензии. При нанесении покрытия чаще всего используются методы окунания или вакуумного всасывания. Реологические свойства суспензий при этом оказывают значительное влияние на профиль покрытия при нанесении, толщину слоя и адгезию покрытия к стенкам каналов керамического блока. Ключевыми параметрами конечного продукта – каталитического блока являются параметры каталитической активности, газодинамическое сопротивление, адгезия и равномерность покрытия.

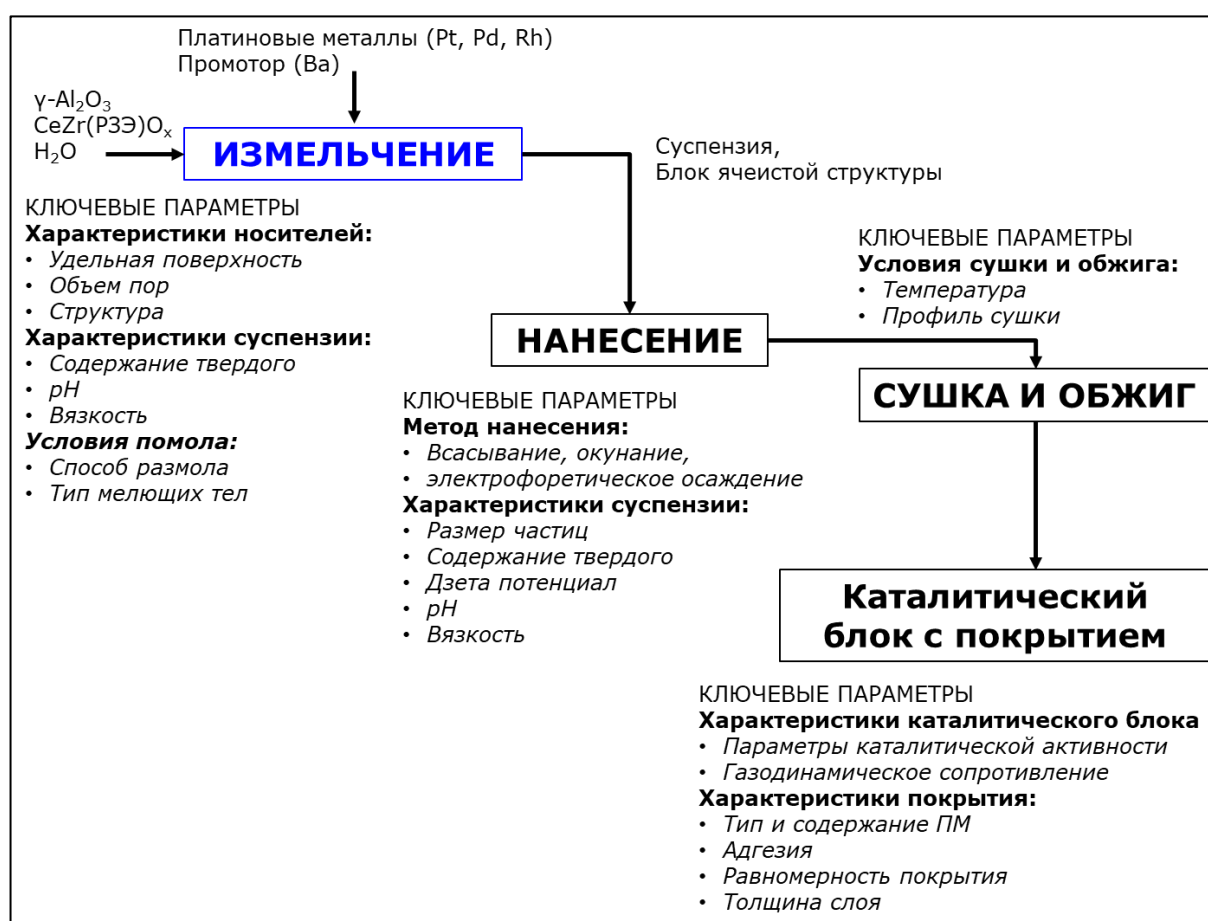


Рисунок 2.7 – Общая схема получения каталитических блоков с покрытием

В литературе широко представлены данные по исследованию ключевых параметров на различных стадиях приготовления катализаторов на свойства покрытия, включая влияние значения рН, дзета потенциала, вязкости, размера

частиц, содержания твердого, а также перепада давления при нанесении методом вакуумного всасывания, скорости нанесения, профиля сушки и условий прокаливания [98]. Разработаны подходы по получению стабильных суспензий при нанесении которых удастся получить каталитические блоки характеризующиеся низким газодинамическим сопротивлением и высокой степенью адгезии покрытия за счет формирования тонкого слоя характеризующегося требуемыми электрокинетическими свойствами.

Таким образом, измельчение в водной среде является неотъемлемой стадией при получении современных трехмаршрутных катализаторов. При этом прогноз о характеристиках покрытия с точки зрения устойчивости к термической дезактивации строится на основе анализа исходных носителей и модельных порошковых катализаторов, не прошедших стадию измельчения в водной среде. В открытых источниках не обсуждается влияние данной стадии на свойства носителей и каталитически активное покрытие в целом.

2.4 Выводы

1. С течением времени, при работе катализатора, происходят процессы его дезактивации связанные с отравлением скопившимися ядами из конструкционных материалов, топлива и моторного масла, а также в связи с воздействием потока выхлопных газов с высокой объемной скоростью и температуры свыше 1100 °С. Предотвращение отравления катализатора свинцом, который используется в этилированном бензине в виде $Pb(C_2H_5)_4$, достигается получением неэтилированного безсвинцового бензина и регулировками двигателя. С другой стороны повышение прочности конструкции керамических блоков позволяет выдерживать высокие объемные скорости. Причинами термической дезактивации является с одной стороны спекание активных компонентов, а с другой спекание носителей. В первом случае возможны процессе регенерации катализаторов в определенных режимах работы двигателя, тогда как деградация поверхности носителей необратима.

2. Трехмаршрутный катализатор должен обладать высокой устойчивостью к термической дезактивации. Оксид алюминия, основной носитель в трехмаршрутном катализаторе, претерпевает многофазные превращения с увеличением температуры. Образование корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) оказывает наиболее сильное влияние на каталитические свойства и всегда сопровождается спеканием. Показано, что ряд добавок, таких как La_2O_3 и ZrO_2 , ингибируют фазовые превращения оксида алюминия. Применение чистого оксида церия в трехмаршрутном катализаторе неэффективно по причине низкой термостабильности его пористой структуры. В настоящее время широкое применение находят Zr-rich твердые растворы, включающие в состав кристаллической решетки атомы низковалентных атомов, таких как La, Y, Nd и других с целью предотвращения нежелательного разделения фаз твердого раствора, которое может происходить во время высокотемпературного режима работы катализатора.

3. В качестве промотора наиболее эффективным является оксид бария. Его взаимодействие с активными компонентами приводит к стабилизации оксидных форм платиновых металлов, а также к более эффективной конверсии оксидов азота и углеводородов. Кроме того BaO является еще одной легирующей примесью, которая повышает термическую стабильность оксида алюминия.

4. Измельчение в водной среде является неотъемлемой стадией при получении современных трехмаршрутных катализаторов в виде каталитических блоков с тонкослойным покрытием. При этом прогноз о характеристиках покрытия с точки зрения устойчивости к термической дезактивации строится на основе анализа исходных носителей и модельных порошковых катализаторов, не прошедших через стадию измельчения в водной среде. Влияние данной стадии на свойства носителей и каталитически активное покрытие в целом до сих пор было мало изучено. Таким образом, была выдвинута гипотеза, что проведение стадии измельчения может оказывать влияния на свойства материалов носителей и каталитических систем в целом, которая определяет научно-техническую проблему и задачи диссертационного исследования.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ НА СВОЙСТВА НОСИТЕЛЕЙ

Значительное число научных работ посвящено изучению механизмов каталитических реакций, взаимного влияния ПМ и носителей, а также влияния состава и характеристик оксидной матрицы. Общепринято, что характеристики носителей и модельных катализаторов, позволяют прогнозировать свойства покрытия, сформированного на поверхности блока. Однако на практике существует огромный пробел, ввиду отсутствия в открытых источниках, результатов исследования влияния условий синтеза покрытия трехмаршрутного катализатора, в частности условий проведения стадии измельчения в водной среде на свойства каталитически активных покрытий. В результате степень корреляции результатов исследований в лабораторном и промышленном масштабе не высока, что затрудняет использование накопленных знаний при разработке промышленной технологии получения трехмаршрутного катализатора. Исследование изменения свойств материалов носителей после преодоления ими технологических стадий изготовления покрытия трехмаршрутного катализатора позволит прогнозировать свойства формируемого покрытия, что является важным при разработке технологии получения трехмаршрутных катализаторов с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

3.1 Оборудование и методики исследований

Анализ физико-химических свойств исходных носителей, суспензий и порошков, полученных после измельчения носителей в водной среде с последующей термообработкой проводили с использованием современных физико-химических методов анализа.

Химический состав исходных носителей, а также содержание палладия и родия в блоке каталитическом анализировали методом PCA на рентген-флуоресцентном спектрометре S8 TIGER.

Гранулометрический состав суспензий и порошков определяли методом лазерной дифракции на анализаторах фирмы Horiba.

Исследование фазового состава, определение размеров кристаллитов и параметров решетки каталитических покрытий осуществляли методом РФА на дифрактометре URD-6 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Съемку осуществляли путем сканирования по точкам в заданном интервале углов (2Θ) шагом сканирования $\tau=0.050$ и временем накопления 10 с в каждой точке. Размер кристаллитов с учетом микронапряжений был рассчитан с применением метода Вильямсона-Хола.

Оценка количества α - и θ - фаз в образцах Al_2O_3 проводилась методом люминесценции примесных ионов Cr^{3+} . На рисунке 3.1 приведен спектр люминесценции примесных ионов Cr^{3+} присутствующих на эталонных образцах. Оценка количества α -фазы в образцах Al_2O_3 производится по измерению отношения интенсивности люминесценции R-линий к интенсивности люминесценции R-линий в эталонном образце №1, который по данным РФА представляет собой "чистый" $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание θ -фазы определяется аналогично, относительно эталонного образца №2, в котором имеется более 95% $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

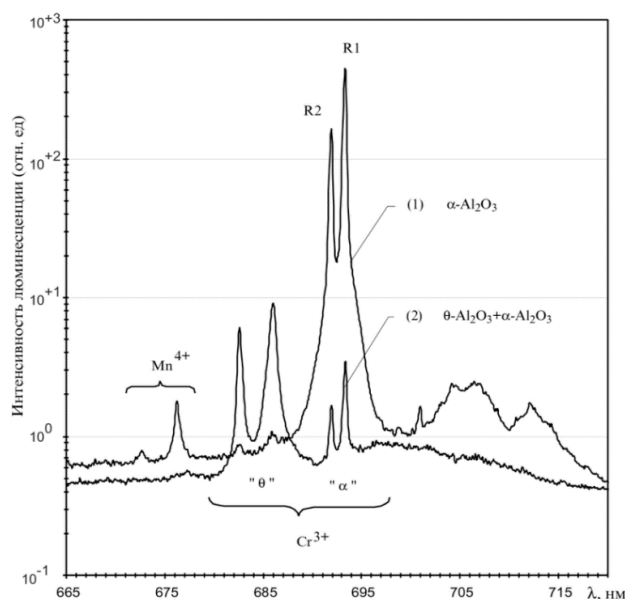


Рисунок 3.1 – Спектр люминесценции примесных ионов Cr^{3+} на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и смеси α - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

Параметры поверхности и пористости определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Измерение проводили на приборе ASAP – 2400 фирмы Micrometrics (США). Пробоподготовка образцов включает в себя дегазацию в динамическом вакууме при нагреве до 350 °С, с последующим охлаждением до комнатной температуры и заполнением измерительной ячейки гелием до атмосферного давления. Измерение изотерм проводили волюмометрическим методом путем периодической дозировки газообразного азота в ячейку с образцом. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, м²/г) рассчитывали методом БЭТ. Общий объем и средний диаметр пор рассчитывали исходя из количества газа, адсорбированного при относительном давлении, близком к единице, при условии, что поры в это время заполняются жидким адсорбатом. Распределение пор по размерам было определено методом ВЖ.

Термогравиметрический анализ проводили на STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) в платиновых тиглях с последующим анализом отходящих газов на масс-спектрометре Aeolos QMS 403 C (Netzsch). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а диапазон температур — 25–1000 °С.

Значение рН точки нулевого заряда определяли измерением дзета-потенциала носителей в различных состояниях методом электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano Malvern. Для измерений порошки носителей помещали в водные среды электролита при линейке значений рН от 4 до 10 с последующим диспергированием под воздействием ультразвука для получения стабильных коллоидных суспензий. По движению частиц в электрическом поле определяли оптическую плотность и измеряли значения дзета-потенциала электрокинетическим методом. Значение рН точки нулевого заряда — это значение рН, при котором поверхностный заряд частиц образца полностью компенсирован.

Методика приготовления образцов для исследования влияния измельчения в водной среде на свойства носителей

Для исследования были использованы передовые на текущий момент коммерческие носители, а именно оксид алюминия, стабилизированный диоксидом циркония, оксид алюминия, стабилизированный оксидом лантана, а также твердый раствор церия, циркония, иттрия и лантана. Кроме того, для оценки влияния стабилизаторов ZrO_2 и La_2O_3 присутствующих в составе указанных выше носителей на основе оксида алюминия, дополнительно был использован нестабилизированный γ -оксид алюминия.

Измельчение в водной среде проводили с помощью проточной бисерной мельницы Netzsch LabStar горизонтальной конструкции, схема которой представлена на рисунке 3.2. Процесс измельчения заключается в подачи заранее приготовленной суспензии из бункера в размольную камеру с помощью перистальтического насоса при заданной скорости подачи суспензии и вращения вала внутри размольной камеры. Заполнение камеры измельчения мелющими телами составляло 80%. В качестве мелющих тел был использован керамический бисер на основе диоксида циркония и оксида иттрия фракции 1,2 – 1,4 мм.

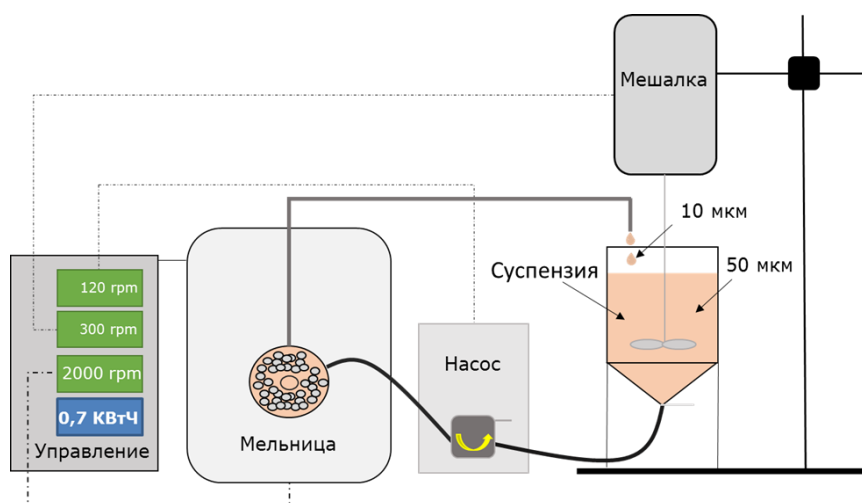


Рисунок 3.2 – Схема бисерной мельницы Netzsch LabStar горизонтального типа

В главе 2 было указано, что роль оксида бария кроме обеспечения дополнительных путей реакции конверсии углеводородов и оксидов азота, а также повышения термической устойчивости оксидных форм палладия, заключается в повышении термостабильности низкотемпературных фаз оксида алюминия. При этом данный компонент в технологии получения трехмаршрутного катализатора добавляется на стадии измельчения в виде соли. Поскольку в технологии будут использованы азотнокислые растворы палладия и родия, то в качестве прекурсора ВаО был использован $Ba(NO_3)_2$. Таким образом измельчение проводилось в двух различных водных средах – в дистиллированной воде и растворе нитрата бария.

Были приготовлены водные суспензии из всех исследуемых типов носителей путем их смешения с дистиллированной водой и раствором нитрата бария. Концентрация бария в соответствующих растворах была такой, чтобы содержание ВаО в твердом веществе суспензии составляло 3 мас. %. Содержание твердого вещества во всех суспензиях составляло 40 мас. %. Масса твердого вещества во всех суспензиях составляла 1 кг. Соотношение масс твердого вещества суспензии и размольных тел было одинаковым и составляло 1:3. Для всех образцов суспензий были заданы одинаковые параметры работы элементов мельницы. Скорость перемешивания суспензий в бункере составляла 300 об./мин, скорость вращения вала перистальтического насоса составляла 120 об./мин, скорость вращения вала размольной камеры составляла 2500 об./мин, что соответствует потребляемой мощности равной 0,7 кВт·ч. Для всех исследуемых образцов были отобраны пробы на разных этапах размола с целью исследования размера частиц и других физико-химических свойств суспензий. Измельчение проводили до достижения размера частиц по параметру D_{90} не более 10 мкм. Достижения указанной степени измельчения является необходимым для формирования тонкослойного покрытия, характеризующегося высокой адгезией к стенкам ячеек кордиеритового блока. Значение рН суспензий составляло около 6 единиц. Полученные суспензии разливали тонким слоем на инертной подложке и сушили на воздухе при 80 °С в течение 12-ти часов, затем прокаливали на воздухе в диапазоне температур от 1000 °С до 1280 °С с шагом 20 °С с выдержкой при каждой температуре 0,5 часа.

Образцы после сушки были использованы для измерения рН точки нулевого заряда, а также для проведения термического анализа с масс-спектрометрией. Образцы после прокаливания были использованы для исследования параметров структуры, поверхности и пористости.

3.2 Исследование физико-химических свойств носителей в состоянии поставки

Исследования были проведены с использованием четырех промышленных носителей: нестабилизированный Al_2O_3 , Al_2O_3 стаб. 3 мас. % ZrO_2 , Al_2O_3 стаб. 4 мас. % La_2O_3 и твердый раствор $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$. Все материалы были предоставлены ООО «Экоальянс», г. Новоуральск.

В таблице 3.1 приведены результаты измерения химического состава носителей методом РСА, а также потери при прокаливании определенные термогравиметрическим способом. Материалы обладают довольно высокой чистотой и не содержат в своем составе «яды» для каталитически активных компонентов. Интересно, что носители на основе оксида алюминия характеризуются различными значениями потерь при прокаливании, что указывает на различное содержание влаги в исходном состоянии.

Таблица 3.1 – Химический состав носителей

Компонент	Содержание, мас. %			
	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	$\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$
Al_2O_3	99,8	96,90	95,80	39,30
ZrO_2	-	2,80	-	49,10
La_2O_3	-	-	4,10	4,70
Y_2O_3	-	-	-	4,60
SiO_2	0,100	0,032	0,035	0,038
Fe_2O_3	0,022	0,020	0,025	-
Na_2O	0,004	0,005	0,005	-
TiO_2	0,074	0,270	-	-
Потери при прокаливании	3,6	5,0	1,7	2,3

Все носители на основе оксида алюминия, как показано в таблице 3.2, являются мелкокристаллической фазой γ - Al_2O_3 . Наибольшей удельной поверхностью среди носителей на основе оксида алюминия, характеризуется оксид алюминия, стабилизированный диоксидом циркония, что связано с преобладанием менее крупных пор, которые в совокупности образуют меньший суммарный объем пор по сравнению с аналогами Al_2O_3 и Al_2O_3 стаб. 4 мас. % La_2O_3 . Твердый раствор $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, как ожидалось характеризуется меньшим значением удельной поверхности по сравнению с оксидами алюминия, однако полученные значения характерны для самых передовых материалов подобного состава.

Таблица 3.2 – Параметры поверхности и структуры носителей в состоянии поставки

Параметр	$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор.}}$, Å	Фаза / $D_{\text{кр.}}$, Å
Al_2O_3	151,1	0,908	183	γ - / 36
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	193,0	0,485	70	γ - / 27
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	148,5	0,986	207	γ - / 25
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$	78,4	0,244	130	Твердый раствор кубической структуры / 217

Одним из факторов, обеспечивающих повышенную термостабильность каталитически активного покрытия, является наличие различных по размеру пор. Мелкие и средние по размеру мезопоры, обеспечивают высокую удельную поверхность и выступают в качестве стерического барьера процессам спекания при воздействии высоких температур. В то же время крупные мезопоры и макропоры, также препятствуют процессам спекания и необходимы для обеспечения низкого газодинамического сопротивления движению выхлопных газов с высокой объемной скоростью вдоль каналов каталитического блока. Кроме того, наличие крупных пор, способствует повышению доступности активных компонентов для крупных молекул углеводородов, в том числе ароматических, которые также входят в состав выхлопных газов, что в итоге приводит к повышению

эффективности работы катализатора. При этом формирование пористого каркаса материалов носителей с би- и более модальным распределением пор по размерам является отдельной сложной научно-технической задачей. Материалы такого типа являются достаточно популярным объектом для разработки и исследований, однако на данный момент труднодоступны на рынке. Поэтому, в составе современных трехмаршрутных катализаторов уже традиционно применяется набор оксидных носителей, которые характеризуются мономодальным распределением пор по размерам и отличаются положением пика, благодаря чему покрытие, формируемое на основе совокупности носителей обладает широким распределением пор по размеру.

Более детальный анализ пористости материалов методом ВЖН позволяет оценить распределение пор по размерам, а также спрогнозировать распределение пор по размерам в случае использования совокупности исследуемых носителей. На рисунке 3.3 представлено распределение пор по размерам, исследуемых материалов, в состоянии поставки и после прокаливания при 1100 °С в течение 4-х часов. Видно, что материалы характеризуются различным положением пиков распределения пор по размерам. За счет чего композиция, получаемая в случае использования смеси исследуемых оксидных носителей, будет характеризоваться широким распределением пор по размерам. Стоит отметить, что основной вклад в пористость вносят оксиды алюминия. Твердый раствор $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ хоть и обладают широким распределением пор, покрывающим весь наблюдаемый диапазон, однако данный материал характеризуется значительно меньшими значениями удельной поверхности и объема пор, относительно оксида алюминия. Поэтому его применение способствует понижению удельной поверхности и объема пор общей композиции. При этом твердый раствор $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ является неотъемлемой частью покрытия трехмаршрутного катализатора, ввиду наличия кислородной емкости. Поэтому его содержание в составе покрытия является компромиссом между требованиями к высокой поверхности и пористости с одной стороны и высоким значением кислородной емкости катализатора с другой.

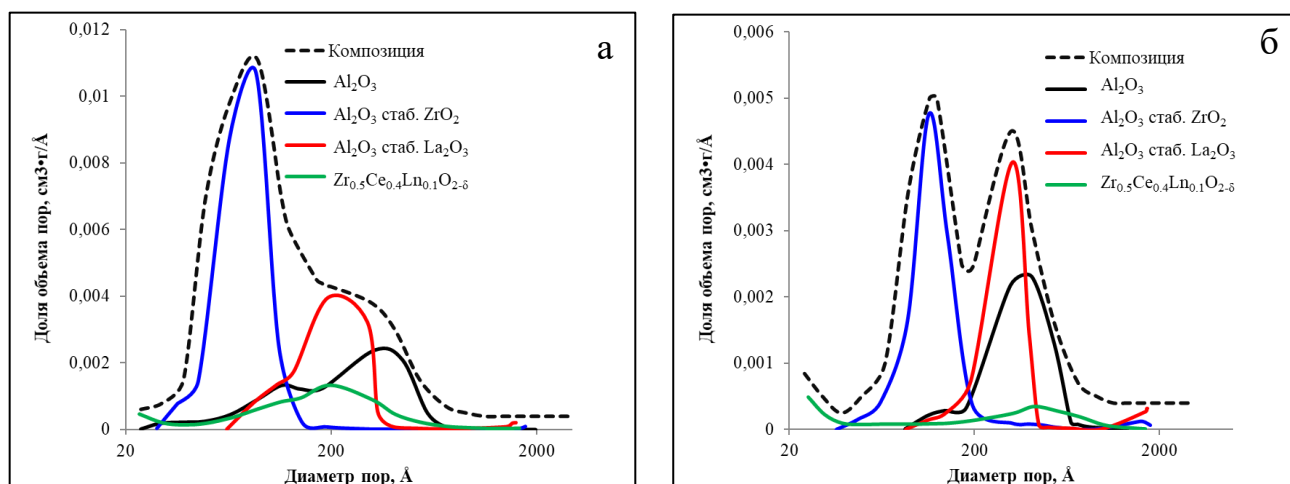


Рисунок 3.3 - Распределение пор по размерам оксидных носителей в состоянии поставки (а) и после прокаливании при 1100 °С в течение 4-х часов (б)

Стоит отметить, что в настоящее время не прекращаются разработки направленные на повышение удельной поверхности и пористости всех оксидных носителей, применяемых в составе трехмаршрутных катализаторов.

3.3 Влияние добавки диоксида циркония и оксида лантана на термостабильность оксида алюминия

На практике методом РФА достаточно сложно определить температуры фазовых переходов: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это связано с наложением рефлексов, а также низкой интенсивностью и большой шириной рефлексов, обусловленных малыми размерами областей когерентного рассеяния этих фаз. Хорошо окристаллизованный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дает большое количество интенсивных узких рефлексов, не перекрывающихся с γ -, δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поэтому появление рефлексов, соответствующих $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, может быть использовано в качестве наиболее точного критерия оценки термической устойчивости Al_2O_3 в случае применения РФА.

По итогам предварительных съемок дифрактограмм был выбран диапазон по 2Θ таким образом, чтобы в него попадали рефлексы как $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (002) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

(111), так и наиболее интенсивный рефлекс α - Al_2O_3 (104). Таким образом, диапазон 2Θ составил от 31 до 37 градусов.

Исходя из примерной температуры начала образования α - фазы оксида алюминия в нестабилизированном оксиде алюминия и учитывая возможное увеличение этой температуры для стабилизированных ZrO_2 и La_2O_3 образцов, а также предполагаемое снижение температуры начала образования α - фазы после измельчения в водной среде был определен температурный диапазон для проведения эксперимента от 1000 °С до 1280 °С с шагом 20 °С и выдержкой 0,5 часа при каждой температуре.

Дифрактограммы образца нестабилизированного оксида алюминия в области рефлекса α - Al_2O_3 (104) приведены на рисунке 3.4. В диапазоне температур от 1000 °С до 1120 °С обнаружены пики характерные для θ - Al_2O_3 (002) и (111).

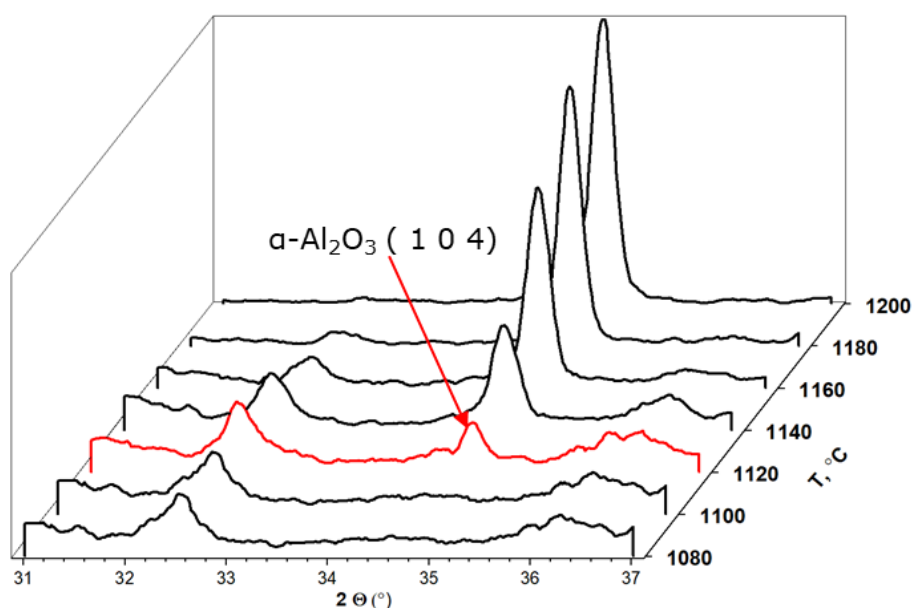


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы нестабилизированного Al_2O_3 в области рефлекса (104) после прокаливания при различных температурах

Начиная с температуры прокаливания 1120 °С наблюдается рефлекс характерный для α - Al_2O_3 (104). При дальнейшем увеличении температуры прокаливания наблюдается рост интенсивности этого рефлекса. Одновременно с

этим наблюдается снижение интенсивности рефлексов характерных для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, температура начала кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для нестабилизированного оксида алюминия составляет около 1120 °С.

Дифрактограммы стабилизированных образцов оксида алюминия в области рефлекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104) приведены на рисунке 3.5. Для образца Al_2O_3 стабилизированного ZrO_2 появление рефлекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104) наблюдается при температуре 1160 °С, что на 40 °С выше чем для не стабилизированного оксида алюминия. Кроме того, относительное уменьшение интенсивности рефлексов характерных для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее выражено чем для нестабилизированного оксида алюминия, что указывает на большую устойчивость кристаллитов к спеканию. Для образца Al_2O_3 стабилизированного La_2O_3 ярко выраженное появление рефлекса соответствующего $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдается даже при температуре 1280 °С. Однако в данной области наблюдается незначительное превышение интенсивности относительно фона, которое не усиливается с ростом температуры прокаливания. Это указывает на высокую термическую стабильность данного образца. Рефлексы, соответствующие $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ также характерны для LaAlO_3 с искаженной перовскитоподобной структурой [99]. Проведение исследований при более высоких температурах нецелесообразно, поскольку температура эксплуатации трехмаршрутных катализаторов не превышает исследуемый диапазон температур.

Таким образом, наличие стабилизаторов позволяет повысить температуру начала образования α - фазы оксида алюминия в очень больших пределах, что согласуется с литературными данными. Стоит отметить, что реализация поверхностного механизма стабилизации в случае использования в качестве стабилизатора La_2O_3 [99], более эффективна с точки зрения предотвращения фазовых превращений оксида алюминия, чем смешанный (пространственный и поверхностный) в случае использования в качестве стабилизатора ZrO_2 [71].

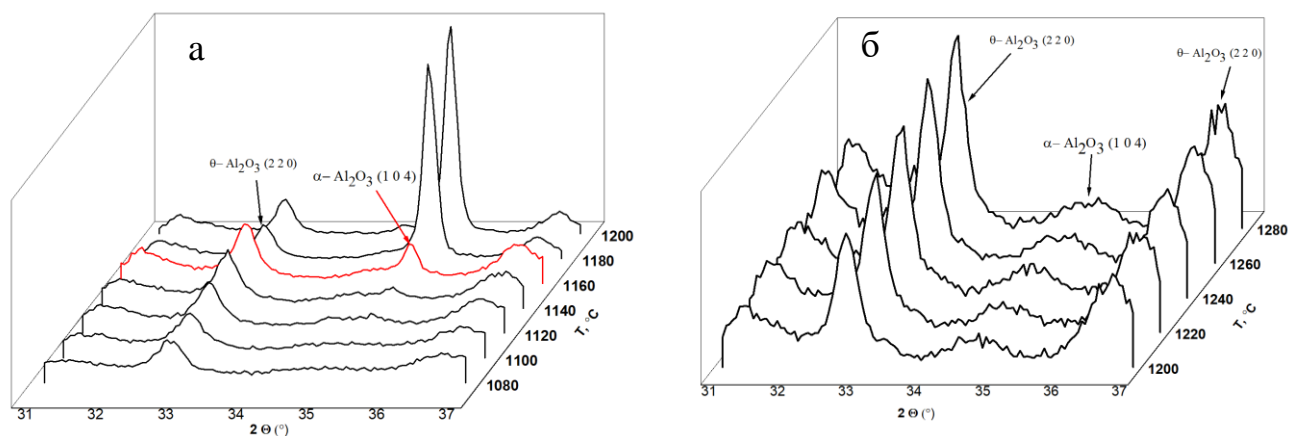


Рисунок 3.5 – Дифрактограммы Al_2O_3 стабилизированного 3 мас. % ZrO_2 (а) и Al_2O_3 стабилизированного 4 мас. % La_2O_3 в области рефлекса (104) после прокаливания при различных температурах

На рисунке 3.6 представлена зависимость удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия от температуры. Видно, что с ростом температуры прокаливания наблюдается плавное снижение удельной поверхности. Появление α - фазы сопровождается процессами рекристаллизации и резкого снижения удельной поверхности.

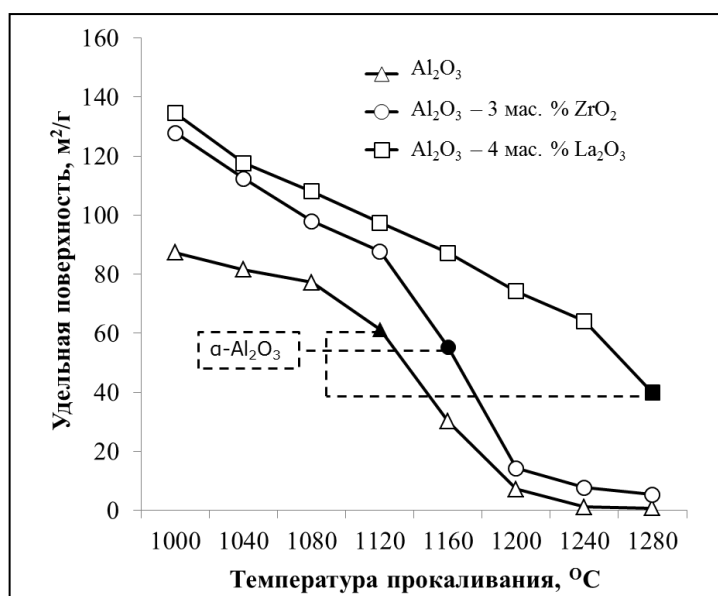


Рисунок 3.6 – Зависимость удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия от температуры прокаливания

Характер изменения удельной поверхности хорошо согласуется с данными о структуре носителей представленными ранее. Стабилизированные формы оксида алюминия характеризуются более высокой термостабильностью удельной поверхности по сравнению с нестабилизированным оксидом алюминия. Причем, наибольшей стабильностью характеризуется оксид алюминия, стабилизированный оксидом лантана.

3.4 Влияние измельчения в водной среде на термостабильность носителей

Приготовление водных суспензий с последующим измельчением является неотъемлемой стадией получения трехмаршрутных катализаторов. Это единственный путь, позволяющий сформировать тонкослойное покрытие требуемого качества на носителях ячеистой структуры. Измельчение в водной среде также обеспечивает высокий уровень гомогенизации компонентов в составе покрытия и формирование крупных транспортных пор между частицами оксидных носителей. Также на данной стадии осуществляется введение нитрата бария, в качестве прекурсора промотора ВаО, влияние которого на характер изменения свойств носителей после измельчения не определено. Таким образом измельчение проводилось в воде и растворе нитрата бария. Наиболее подходящим оборудованием для тонкого измельчения оксидных материалов в жидкой среде является бисерная мельница. В работе была использована лабораторная проточная бисерная мельница LabStar горизонтальной конструкции.

3.4.1 Деградация структуры носителей на основе оксида алюминия после измельчения в воде и растворе нитрата бария

На рисунке 3.7 представлены дифрактограммы для нестабилизированного оксида алюминия в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария прокаленных при различных температурах. Видно, что после измельчения в воде наблюдается снижение температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 1120 °С до 1080 °С. При сравнении образцов при 1120 °С видно, что интенсивность

рефлекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно выше, а интенсивность рефлекса (002) принимает практически нулевые значения, это указывает на ускорение процессов рекристаллизации после измельчения в воде.

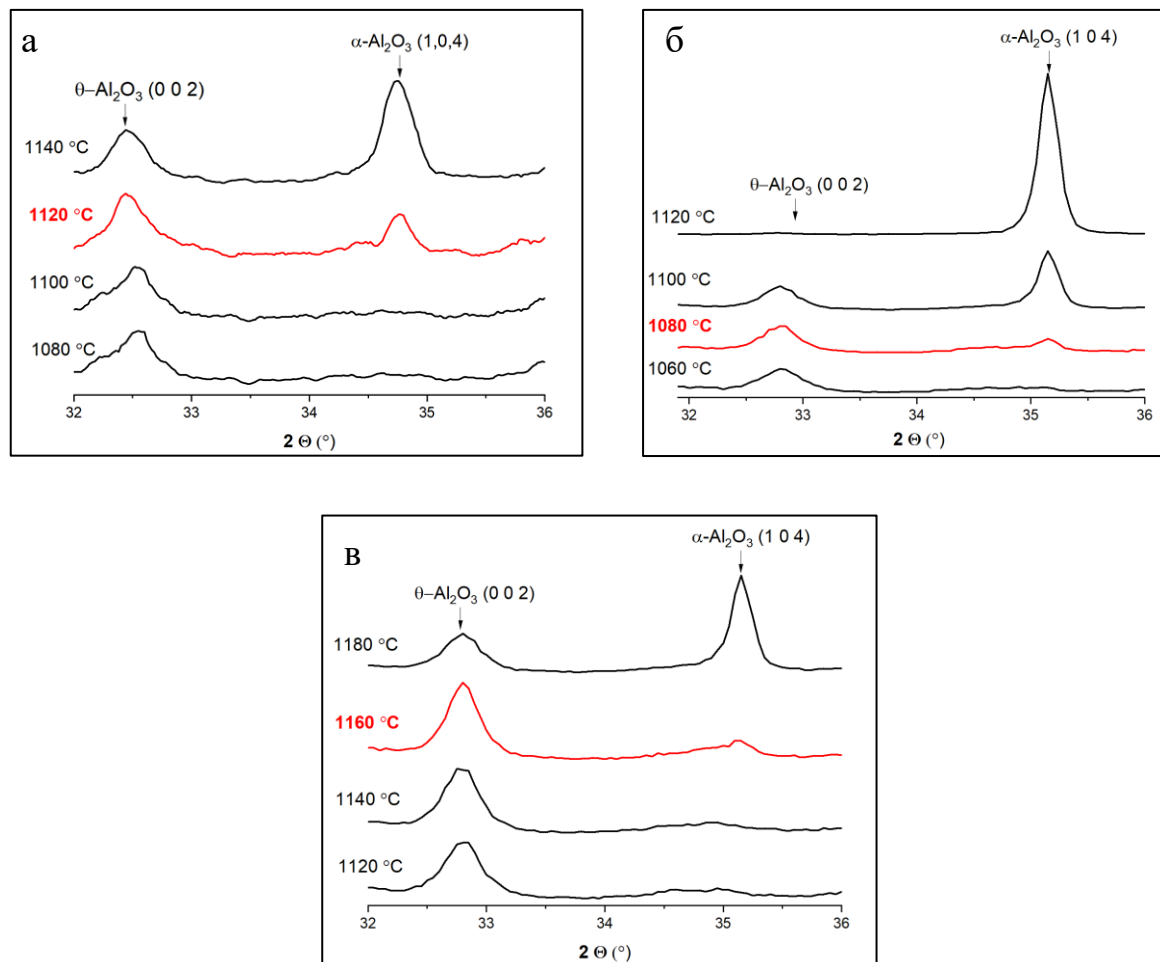


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы для нестабилизированного оксида алюминия в области рефлекса (104) после прокаливания при различных температурах в состоянии поставки (а), после измельчения в воде (б) и после измельчения в растворе нитрата бария (в)

После измельчения в растворе нитрата бария наблюдается противоположный характер изменения термостабильности структуры нестабилизированного оксида алюминия. Показано, что температура начала формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивается до 1160 °C, о чем свидетельствует появление рефлекса (104). С увеличением температуры также наблюдается рост интенсивности рефлексов,

однако менее выраженный чем для носителя в состоянии поставки или после измельчения в водной среде. Все это указывает на повышение термостабильности структуры Al_2O_3 после измельчения в растворе нитрата бария.

На рисунке 3.8 приведены температуры фазового перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для носителей на основе оксида алюминия в состоянии поставки, после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария. Температуры начала формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для стабилизированных форм оксида алюминия были определены таким же способом как для нестабилизированного оксида алюминия.

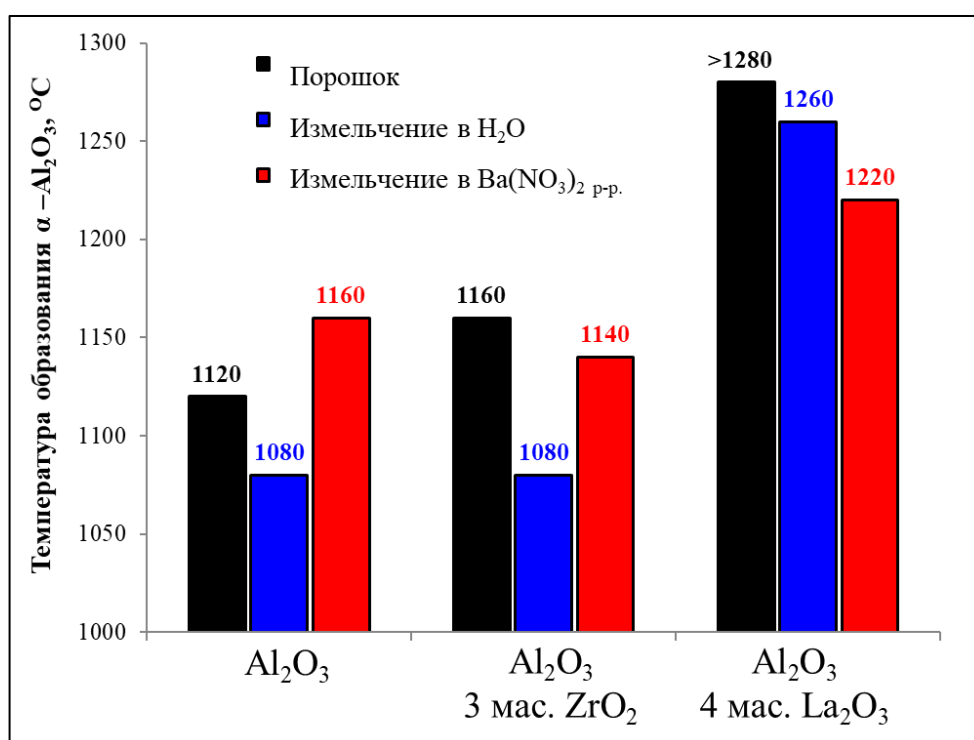


Рисунок 3.8 – Температуры начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для носителей в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария

Показано, что характер изменения температуры начала фазового превращения после измельчения в воде для всех носителей одинаковый. Для оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония наблюдается снижение температуры начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $1160\text{ }^\circ\text{C}$ до $1080\text{ }^\circ\text{C}$, а для оксида алюминия стабилизированного оксидом лантана, рефлексы характерные

для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ были обнаружены уже после прокаливания при 1260 °С. Интересно, что температура начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония после измельчения в воде оказалась такой же, как для нестабилизированного оксида алюминия что указывает на прекращение стабилизирующего действия ZrO_2 . Оксид алюминия стабилизированный оксидом лантана в состоянии поставки, как было показано ранее, характеризуется самой высокой термостабильностью и указанная на гистограмме температура 1280 °С является пределом диапазона, выбранного в рамках исследования. Однако после измельчения в воде, стабилизирующее действие La_2O_3 очевидно снижается.

Характер изменения температуры начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после измельчения в растворе нитрата бария различается. В случае нестабилизированного оксида алюминия, как было показано ранее, измельчение в нитрате бария приводит к увеличению значения температуры при котором начинают проявляться рефлекссы, характерные для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, даже по сравнению с образцом в состоянии поставки. Это указывает на реализацию поверхностного механизма стабилизации Al_2O_3 в присутствии BaO [100].

Для оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония после измельчения в растворе нитрата бария наблюдается снижение термостабильности структуры относительно состояния поставки. Однако температура начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказалась выше, чем в случае измельчения в воде. Это указывает на частичную стабилизацию структуры Al_2O_3 в присутствии BaO , однако очевидно, что стабилизирующее действие ZrO_2 снижается после измельчения как в воде, так и после измельчения в растворе нитрата бария.

В случае оксида алюминия стабилизированного оксидом лантана после измельчения в нитрате бария процессы рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ускоряются ввиду снижения температуры начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 1220 °С. Ухудшение термостабильности носителя также связано со снижением стабилизирующего действия La_2O_3 . При этом в присутствии BaO термостабильность данного носителя,

в отличии от оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, снижается.

Наблюдаемые эффекты после измельчения в растворе нитрата бария указывают на то, что его присутствие может приводить как к ингибированию формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в случае нестабилизированной формы оксида алюминия и оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония, так и к ускорению образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в случае оксида алюминия стабилизированного оксидом лантана.

Для оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония было проведено более детальное исследование структуры после прокаливания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов. При данной температуре, согласно представленным ранее данным, носитель в состоянии поставки не должен содержать в себе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а негативный эффект измельчения в воде, который заключается в ускорении рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и эффект частичной стабилизации оксида алюминия в присутствии ВаО после измельчения в растворе нитрате бария, уже должны проявиться. На рисунке 3.9 представлены обзорные дифрактограммы оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония после прокаливания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов в состоянии поставки (исходный порошок), после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария. При анализе дифрактограмм носителя до измельчения были идентифицированы рефлексы, характерные для фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $t\text{-ZrO}_2$. После измельчения в воде, обнаружены рефлексы характерные для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $t\text{-ZrO}_2$ и наиболее интенсивные рефлексы соответствующие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. После измельчения в нитрате бария фазовый состав оказался таким же, как в после измельчения в воде, однако интенсивность рефлексов была значительно ниже. Рост интенсивности рефлексов указывает на процессы рекристаллизации. После измельчения в растворе нитрата бария рост кристаллитов оказался менее выраженным по сравнению с состоянием после измельчения в воде. Это указывает на то, что в присутствии ВаО, который формируется при разложении нитрата бария при термообработке, процессы рекристаллизации подавляются.

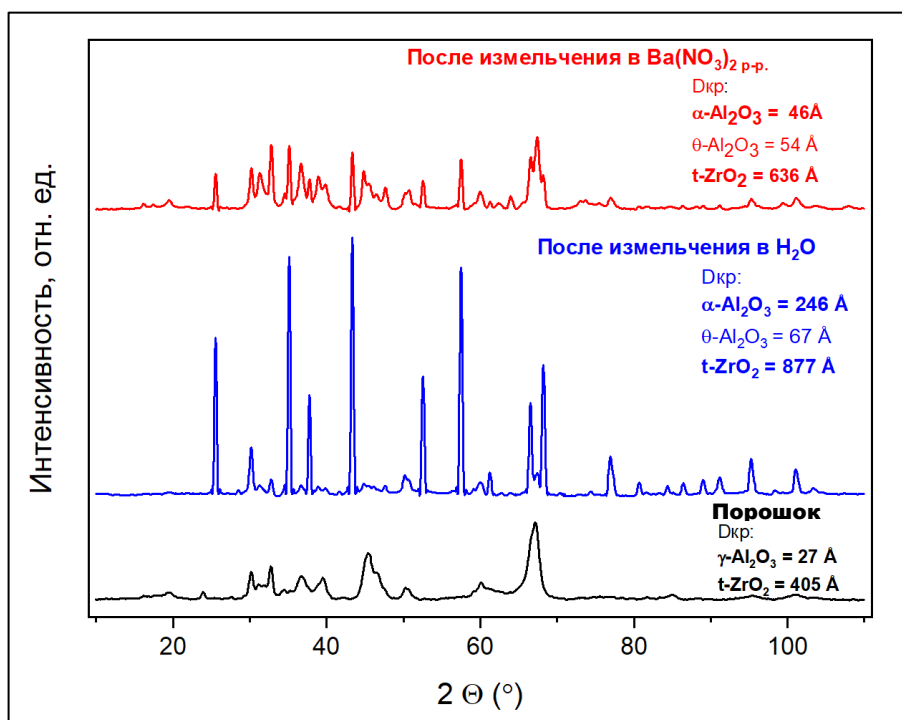


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образцов оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония прокаленных при 1100°C в течение 4-х часов в состоянии поставки (Порошок) после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ после измельчения в воде и прокаливании при 1100°C в течение 4-х часов составил 877 \AA , тогда как после измельчения в растворе нитрата бария размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ составил 636 \AA . Видно, что рассчитанные размеры кристаллитов для обнаруженной тетрагональной фазы диоксида циркония оказались больше значения, характерного для перехода в моноклинную модификацию (500 \AA) для образцов после измельчения в воде, так и после измельчения в растворе нитрата бария. Стабилизация тетрагональной модификации ZrO_2 может быть связана с частичным растворением Zr^{4+} на поверхностном слое решетки оксида алюминия с образованием твердого раствора. Однако, при более детальном сравнительном анализе участка дифрактограмм представленного на рисунке 3.10, на котором были зафиксированы рефлексы, соответствующие α - и θ - Al_2O_3 , а также $t\text{-ZrO}_2$ видно, что после измельчения в воде

рефлекс, характерный для $m\text{-ZrO}_2$ все же можно считать значимым. Также видно, что интенсивность рефлекса, характерного для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшается в случае измельчения в растворе нитрат бария, но не исчезает, что указывало бы на полную стабилизацию структуры оксида алюминия.

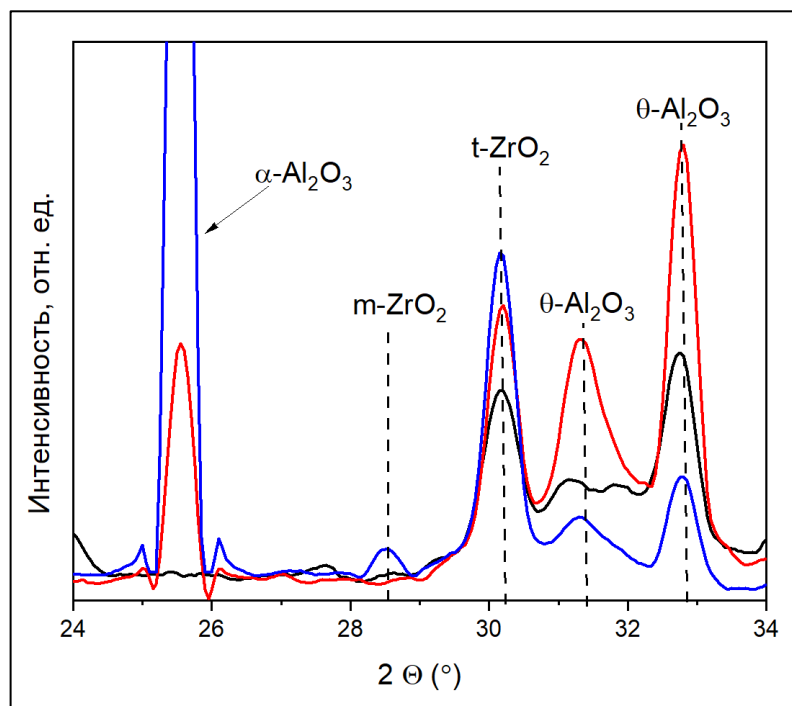


Рисунок 3.10 – Участок дифрактограмм для образцов оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония прокаленных при 1100°C в течение 4-х часов в состоянии поставки (черная линия), после измельчения в воде (синяя линия) и растворе нитрата бария (красная линия)

Таким образом, в случае оксида алюминия, стабилизированно диоксидом циркония, укрупнение кристаллитов стабилизатора является причиной снижения термостабильности структуры оксида алюминия. При этом присутствие нитрата бария не приводит к полной стабилизации как модификатора, так и носителя. Это объясняет, показанную ранее, сниженную выраженность положительного эффекта присутствия нитрата бария во время измельчения для оксида алюминия,

стабилизированного диоксидом циркония по сравнению с нестабилизированным оксидом алюминия.

Для оксида алюминия стабилизированного оксидом лантана, также было проведено более детальное исследование структуры, однако после температуры прокаливания при 1280 °С в течение 0,5 часа. После прокаливания при данной температуре, ранее было показано, что в порошке в состоянии поставки высокотемпературных фаз оксида алюминия не должно быть обнаружено, а после измельчения в воде и нитрате бария должны появиться рефлексы характерные для α -Al₂O₃. На рисунке 3.11 представлены обзорные дифрактограммы оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана после прокаливания при 1280 °С в течение 0,5 часа в состоянии поставки (исходный порошок), после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария.

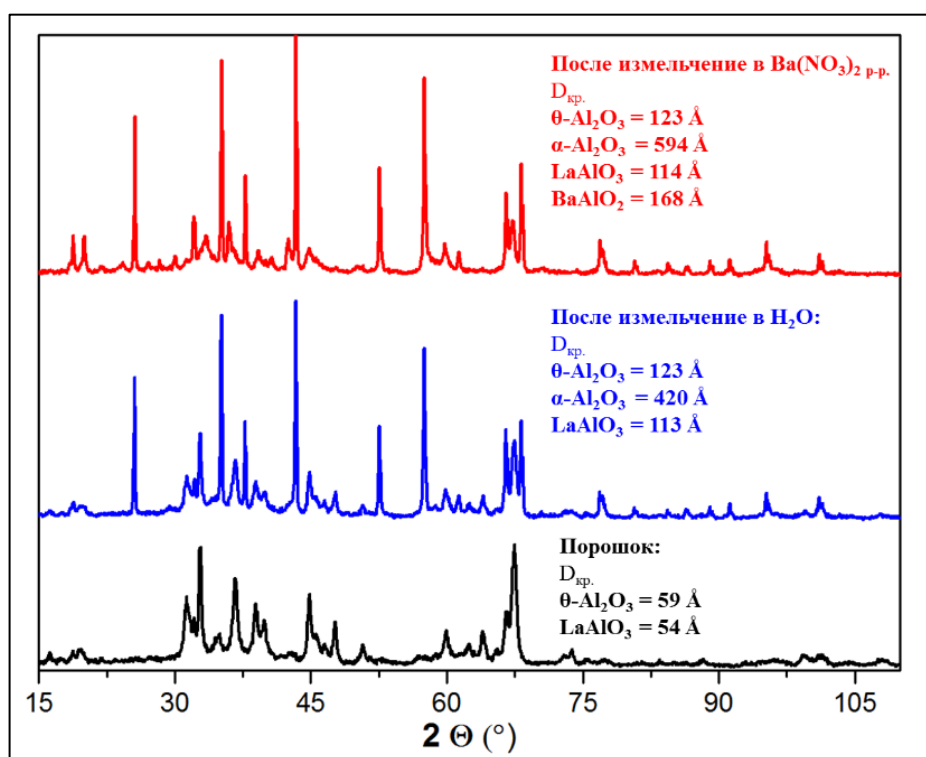


Рисунок 3.11 - Дифрактограммы образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана прокаленных при 1280 °С в течение 0,5 часов в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и растворе нитрата бария

В состоянии поставки (порошок до измельчения в водной среде) были обнаружены рефлексы характерные для θ - Al_2O_3 , а также для фазы LaAlO_3 , что подтверждает поверхностный механизм стабилизации структуры оксида алюминия. После измельчения в воде, кроме указанных выше фаз, обнаружены рефлексы, характерные для α - Al_2O_3 , а после измельчения в растворе нитрата бария были зафиксированы рефлексы, характерные для фазы BaAl_2O_4 . Кроме того, после измельчения в воде интенсивность рефлексов увеличивается, что указывает на рост кристаллитов, который усиливается в случае измельчения в растворе нитрата бария.

На рисунке 3.12 представлен участок дифрактограмм на котором хорошо разрешаются рефлексы, соответствующие описанному выше фазовому составу, для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана прокаленных при 1280°C в течение 4-х часов в состоянии поставки, после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария. Показано, что интенсивность рефлексов характерных для фазы LaAlO_3 увеличивается после измельчения в воде и появляется больше характерных для данной фазы рефлексов в области углов 2θ от 35 до 45 градусов. Таким образом, после измельчения как в воде, так и в растворе нитрата бария наблюдается активная агломерация частиц LaAlO_3 и BaAl_2O_4 , что снижает их стабилизирующее действие и приводит к снижению устойчивости структуры носителя к воздействию высоких температур, что проявляется в формировании и росте кристаллических зерен α - Al_2O_3 .

Согласно полученным результатам, структура оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана является самой устойчивой к воздействию высоких температур. Показано, что термостабильность данного носителя сохраняется при температуре свыше 1200°C . Однако воздействие температуры при этом было не длительное – $0,5$ часа без учета периода нагрева и остывания. Трехмаршрутный катализатор крайне редко функционирует при температурах свыше 1100 - 1150°C , обычно только в случае возникновения неисправностей в работе двигателя.

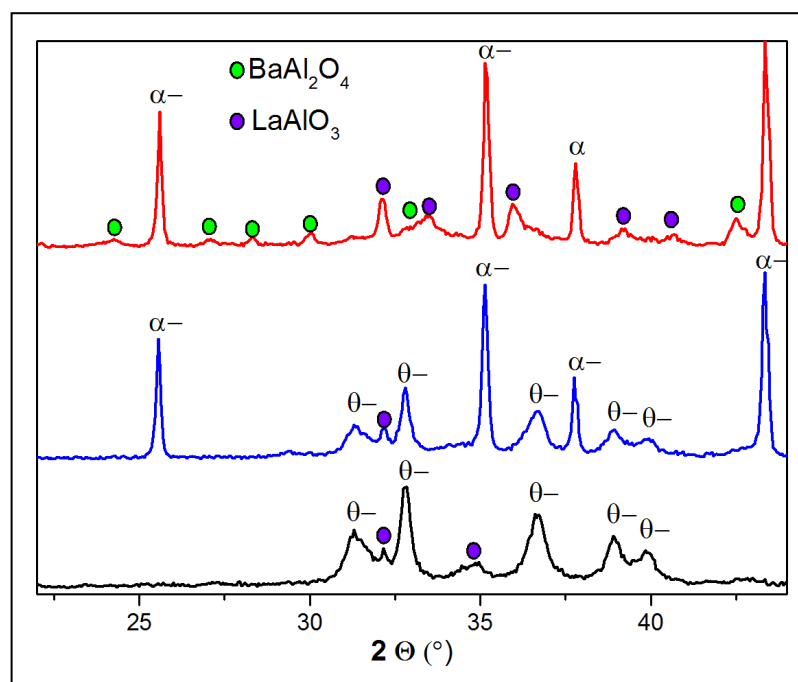


Рисунок 3.12 - Участок дифрактограмм для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана прокаленных при 1280 °С в течение 4-х часов в состоянии поставки (черная линия), после измельчения в воде (синяя линия) и растворе нитрата бария (красная линия)

Поэтому дополнительно была проведена оценка фазового состава данного носителя в состоянии поставки и после измельчения в воде и растворе нитрата бария после прокаливания при 1100 °С в течение 6-ти часов с использованием метода люминесценции примесных ионов Cr^{3+} . Одна из особенностей данного метода заключается в возможности идентифицировать и оценить содержание фаз α - и θ - Al_2O_3 , которые еще не будут обнаруживаться методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 3.13 представлены спектры люминесценции примесных ионов Cr^{3+} для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана прокаленных при 1100 °С в течение 4-х часов в состоянии поставки (порошок до измельчения в водной среде), после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Видно, что в состоянии поставки носитель после прокаливания при 1100 °С в течение 6-ти часов характеризуется только θ -фазой оксида алюминия. После измельчения в воде интенсивность пика люминесценции характерного для θ -

возрастает и появляется пик характерный для α - Al_2O_3 . После измельчения интенсивность пика, характерного для θ - Al_2O_3 уменьшается, в то время как интенсивность люминесценции в области характерной для α - Al_2O_3 возрастает.

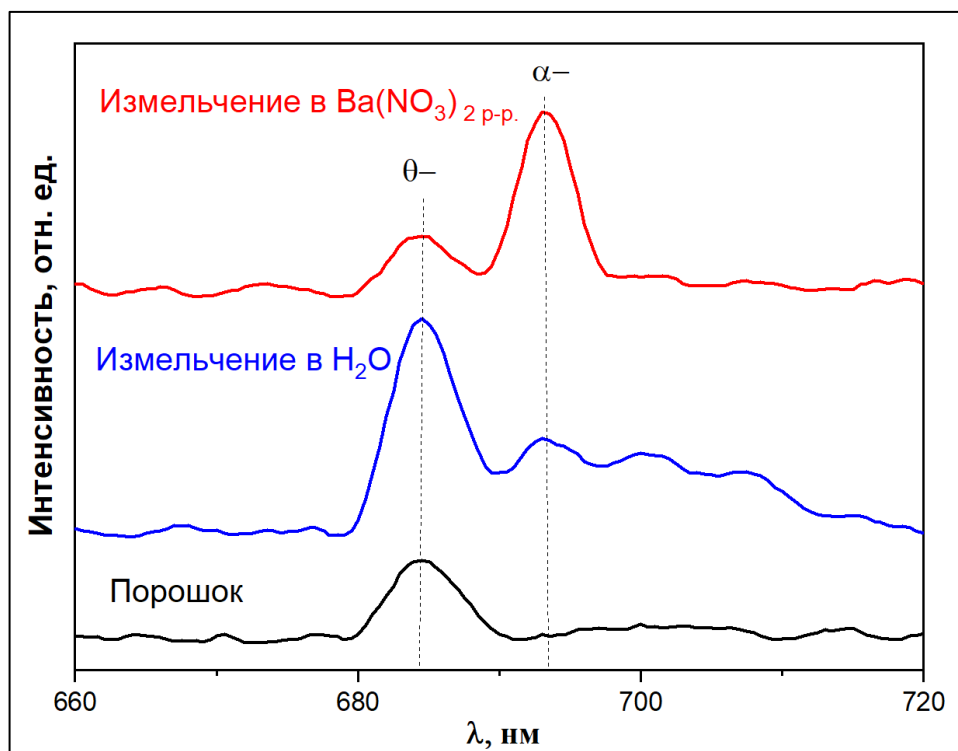


Рисунок 3.13 – Спектр люминесценции примесных ионов Sr^{3+} для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана после прокаливании при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6-ти часов в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и после измельчения в растворе нитрата бария

Результаты оценки содержания α - и θ - Al_2O_3 приведены на рисунке 3.14. Видно, что содержание θ - фазы составляет всего 0,11%. Вероятно остальную часть составляют γ - δ - и другие метастабильные состояния. После измельчения содержание θ - Al_2O_3 возрастает до 0,25 %, а содержание α - Al_2O_3 составило 0,09 %, что вероятно связано с фазовыми превращениями $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \chi \rightarrow \theta \rightarrow \eta \rightarrow \alpha$. В совокупности эти результаты подтверждают снижение термостабильности структуры носителя после измельчения в воде. После измельчения в растворе нитрата бария наблюдается снижение доли θ - Al_2O_3 0,09 % и увеличение доли α -

Al_2O_3 до 0,31 %, вероятно за счет фазового перехода $\theta \rightarrow \eta \rightarrow \alpha$. Таким образом, впервые было показано, что присутствие ВаО в случае оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, приводит к снижению термостабильности структуры носителя.

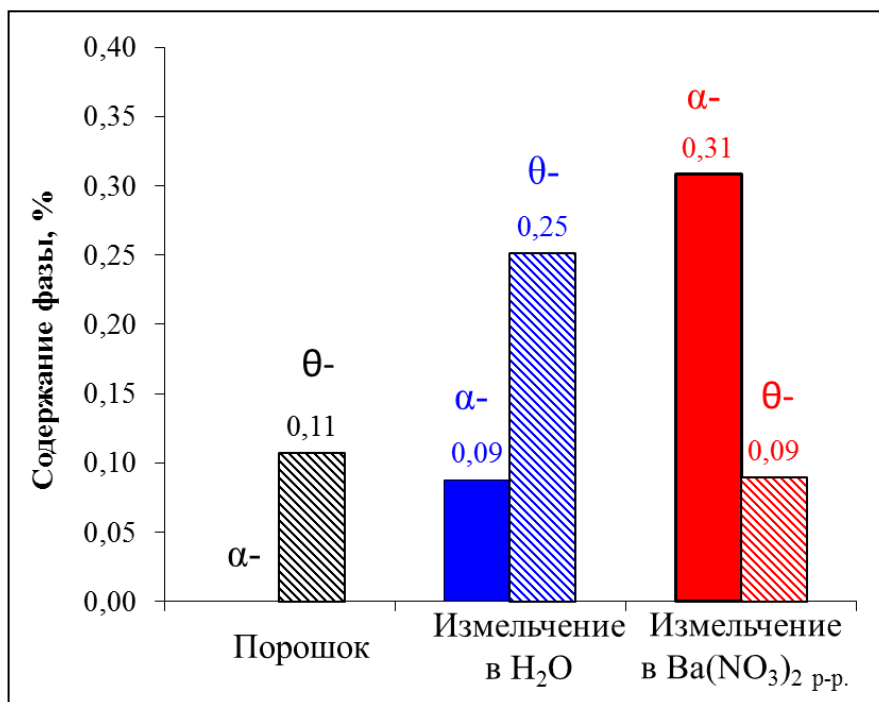


Рисунок 3.14 - Оценка содержания α - и θ - фаз для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана в различных состояниях после прокаливания при 1100 °С

3.4.2 Деградация поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Удельная поверхность и объем пор являются важнейшими характеристиками носителей. Термостабильность данных параметров является важным критерием устойчивости катализаторов к термической дезактивации. Ранее было показано, что формирование и рост кристаллических зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопровождается ускорением снижения удельной поверхности по мере увеличения температуры термообработки. Далее приведены результаты исследования влияния измельчения

в воде и растворе нитрата бария на процесс деградации удельной поверхности и пористости носителей.

На рисунке 3.15 приведена зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания и распределения пор по размерам после прокаливания при 1100 °С для нестабилизированного оксида алюминия в состоянии поставки (порошок до измельчения в водной среде) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Показано, что по мере увеличения температуры термообработки происходит снижение удельной поверхности. При этом измельчение в воде приводит к ускорению процесса деградации удельной поверхности, а измельчение в растворе нитрата бария приводит к повышению устойчивости поверхности к деградации. Причем, на участке температур от 1000 °С до 1040 °С различие между образцами в состоянии поставки и после измельчения незначительно. Однако для образца после измельчения в воде, начиная с температуры 1080 °С при которой ранее методом РФА было показано начало формирования α - фазы видно, что скорость деградации удельной поверхности увеличивается вплоть до полного перехода в α - Al_2O_3 .

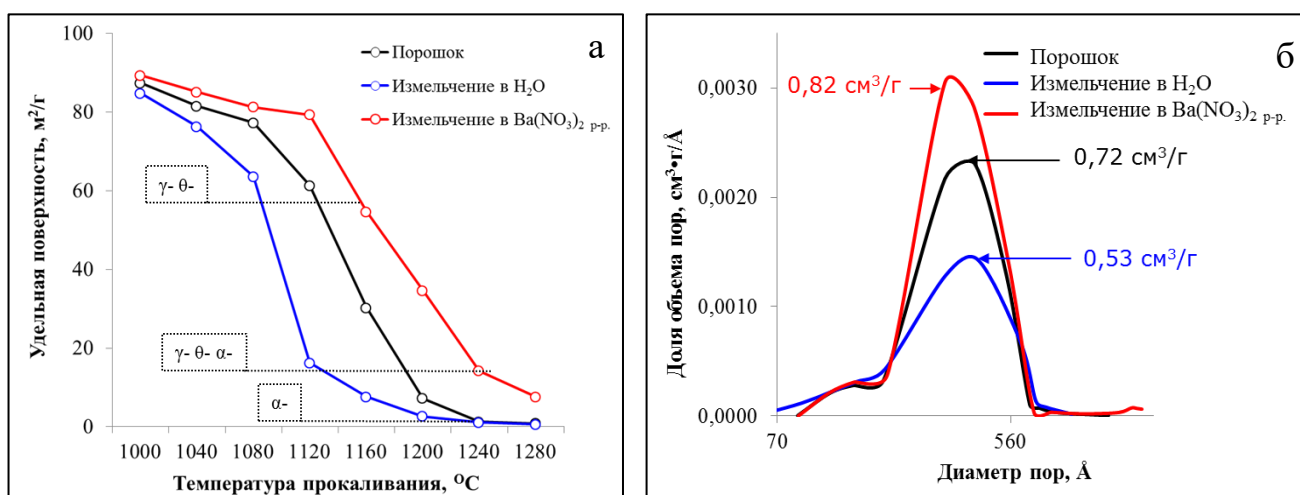


Рисунок 3.15 – Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания (а) и распределение пор по размерам после прокаливания при 1100 °С (б) для образцов нестабилизированного оксида алюминия в состоянии поставки (Порошок) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Значение удельной поверхности после прокаливания при 1080 °С для образцов в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария составляет 77 м²/г, 63 м²/г и 81 м²/г, соответственно. При этом подобное поведение наблюдается для образца в состоянии поставки начиная с 1120 °С и для образца после измельчения в растворе нитрата бария с 1140 °С-1160 °С, что полностью совпадает с ранее установленными температурами начала образования α -Al₂O₃.

Таким образом, наиболее значимая разница в значениях удельной поверхности образцов в различном состоянии находится в области существования смеси низкотемпературных и высокотемпературных фаз начиная от 1080 °С, заканчивая 1200 °С для образцов в состоянии поставки и после измельчения в воде, а также до 1240 °С для образца после измельчения в растворе нитрата бария. Так при температуре 1120 °С удельная поверхность порошка в состоянии поставки составляет 61,3 м²/г и значительно снижается до 16,2 м²/г после измельчения в воде. При этом после измельчения в растворе нитрата бария удельная поверхность после прокаливания при 1120 °С составляет 79,3 м²/г. Интересно, что после измельчения в растворе нитрата бария и прокаливания при 1280 °С, образец характеризуется наибольшей удельной поверхностью равное 7,6 м²/г, тогда как образцы после измельчения в воде характеризуются почти нулевыми значениями удельной поверхности, что также указывает на стабилизирующее действие BaO.

Видно, что снижение удельной поверхности после измельчения в воде сопровождается снижением объема пор с 0,72 см³/г до 0,52 см³/г после прокаливания при 1100 °С. При этом в присутствии BaO происходит увеличение объема пор до 0,82 см³/г. Таким образом, измельчение нестабилизированного оксида алюминия в воде приводит к ускорению деградации удельной поверхности и пористости носителя по мере увеличения температуры термообработки, а после измельчении в растворе нитрата бария процесс деградации поверхности и пористости подавляется, что связано с наличием стабилизирующего действия BaO, который формируется в результате разложения нитрата бария во время термообработки.

Деградация удельной поверхности и пористости оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония, а также влияние измельчения в воде и растворе нитрата бария на процесс деградации, как показано на рисунке 3.16, происходит по схожему сценарию. С началом образования α - Al_2O_3 для образца после измельчения в воде и последующей термообработки при 1080 °С наблюдается наименьшее значение удельной поверхности равное 79,5 м²/г, а также начало стремительной деградации удельной поверхности. При этой же температуре для образца в состоянии поставки и после измельчения в растворе нитрата бария, значение удельной поверхности составило 97,4 и 103,8 м²/г, соответственно. При температуре 1120 °С происходит резкое снижение удельной поверхности образца после измельчения в воде до 25 м²/г, при этом для образцов в состоянии поставки и после измельчения в растворе нитрата бария значение удельной поверхности составило 87,7 м²/г и 91,6 м²/г, соответственно. Интересно, что после измельчения в воде и последующего прокаливания при 1280 °С удельная поверхность носителя составляет около 0,6 м²/г, тогда как удельная поверхность носителя в состоянии поставки сохраняется на уровне 5 м²/г.

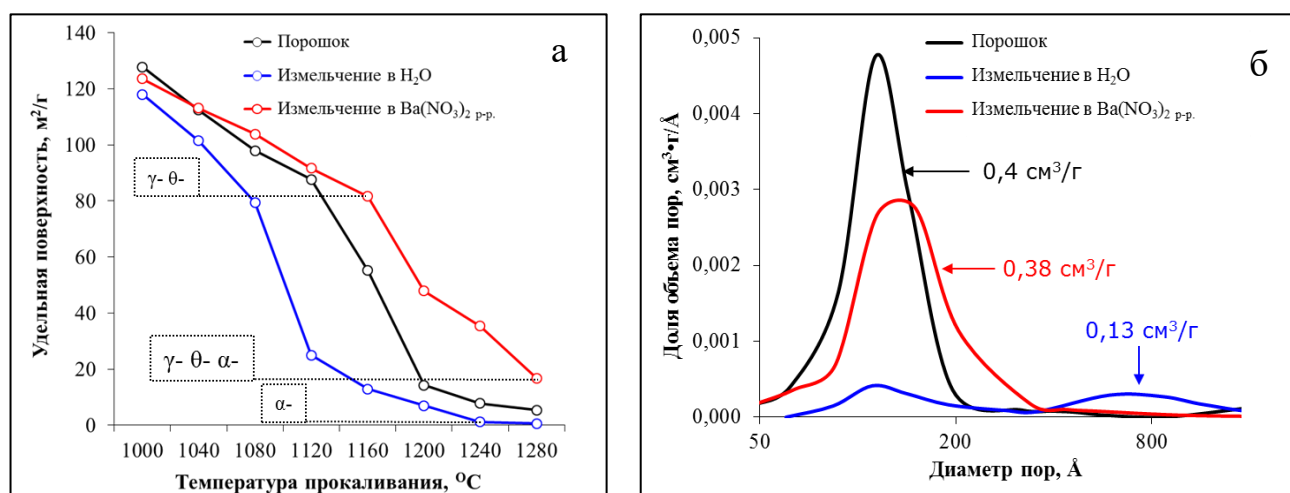


Рисунок 3.16 – Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания (а) и распределение пор по размерам после прокаливания при 1120 °С (б) для образцов оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония в состоянии поставки (Порошок) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Это указывает на снижение стабилизирующего действия ZrO_2 после измельчения в воде. При этом после измельчения в растворе нитрата бария удельная поверхность оказалась выше, чем для образца в состоянии поставки и составила $16,8 \text{ м}^2/\text{г}$. Это указывает на то, что стабилизирующее действие ZrO_2 сохраняется в присутствии BaO .

Хотя ранее методом РФА было показано, что после измельчения в растворе нитрата бария температура начала образования α -фазы оказалась ниже чем для образца в состоянии поставки, что указывало на снижение стабилизирующего действия ZrO_2 . Вероятно при высоких температурах возможно формирование фазы $BaZrO_3$ которая оказывает дополнительное стабилизирующее действие и предотвращает активную деградацию удельной поверхности. Однако идентифицировать наличие данной фазы методом РФА затруднено ввиду наложения рефлексов соответствующих фазам оксида алюминия.

При анализе пористости образцов видно, что измельчение носителя в воде с последующей термообработкой при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к резкому снижению объема пор с $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ в состоянии поставки до $0,13 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом наблюдается бимодальное распределение с мелкими порами до 200 \AA , которые существовали до измельчения в воде, и с крупными порами около $600 - 800 \text{ \AA}$, которые сформировались в результате спекания мелких пор. Интересно, что после измельчения в растворе нитрата бария и последующей термообработки наблюдается незначительное снижение объема пор и появление пор крупнее 200 \AA , что также указывает на снижение стабилизирующего действия ZrO_2 и меньшей эффективности BaO или $BaZrO_3$, который теоретически может существовать в системе.

В случае оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана деградация поверхности и пористости, а также влияние измельчения в воде и растворе нитрата бария, как показано на рисунке 3.17, развивается по несколько иному сценарию. Измельчение в воде, также как и измельчение в растворе нитрата бария приводит к снижению удельной поверхности во всем диапазоне температур. Причем наиболее значимо негативное влияние процесса измельчения на деградацию поверхности

проявляется при низких температурах до 1120 °С и после прокаливания при 1280 °С. Так, значение удельной поверхности носителя в состоянии поставки после прокаливания при 1000 °С составляет 134,5 м²/г, тогда как после измельчения в воде и растворе нитрата бария значения удельной поверхности практически совпадают и составляют около 106,5 м²/г. Таким образом, даже после прокаливания при температуре 1000 °С предварительное проведение стадии измельчения в воде или растворе нитрата бария приводит к снижению удельной поверхности почти на 30 м²/г. Негативное влияние присутствия нитрата бария во время измельчения на термостабильность удельной поверхности особенно заметно после прокаливания при температуре 1280 °С. Для образца в состоянии поставки после прокаливания при 1280 °С значение удельной поверхности составляет 40 м²/г, а после измельчения в воде и растворе нитрата бария значения удельной поверхности уменьшаются до 27,6 м²/г и 17,4 м²/г, соответственно. Таким образом, измельчение в воде приводит к снижению стабилизирующего действия La₂O₃, а измельчение в растворе нитрата бария приводит к еще большему снижению стабилизирующего действия La₂O₃ за счет агломерации фаз LaAlO₃ и BaAl₂O₄, как было показано ранее при исследовании структуры носителя.

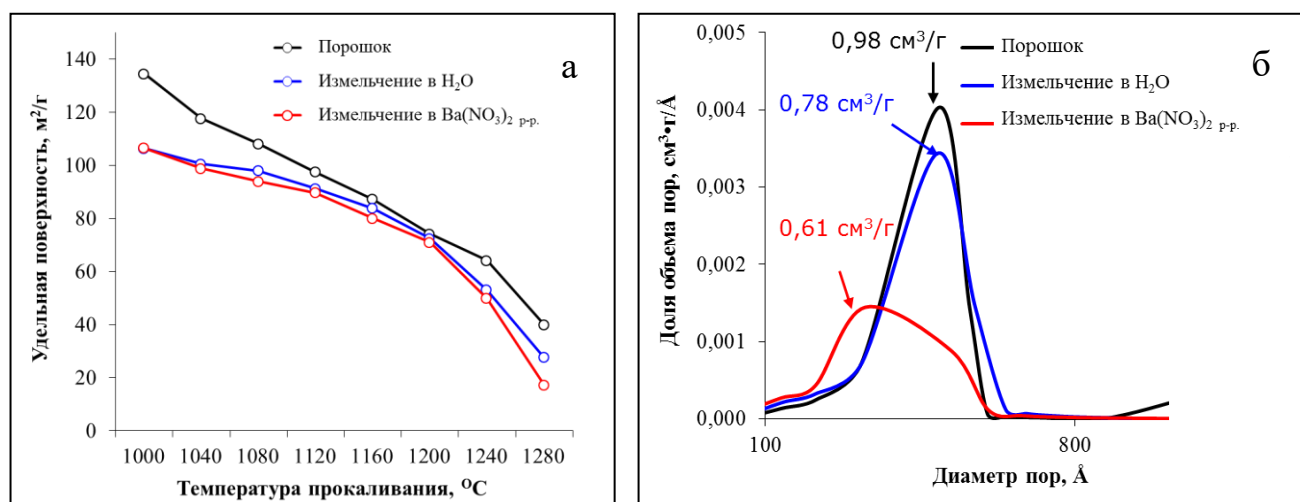


Рисунок 3.17 – Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания (а) и распределение пор по размерам после прокаливания при 1120 °С (б) для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана в состоянии поставки (Порошок) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария

При рассмотрении распределений пор по размерам видно, что измельчение в воде и последующая термообработка при 1100 °С приводит к снижению объема пор с 0,98 см³/г для образца в состоянии поставки до 0,78 см³/г. При этом измельчение в растворе нитрата бария с последующей термообработкой приводит к еще большему снижению объема пор до 0,61 см³/г. При этом наблюдается снижение доли пор, которые присутствовали в состоянии поставки и появлению пор менее 200 Å. Таким образом, снижение объема пор после измельчения в растворе нитрата бария вероятно связано со спеканием первичных частиц, которое сопровождается уменьшением размера пор.

Таким образом, впервые был обнаружен эффект негативного влияния измельчения в водной среде на термостабильность структуры, поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия, а также впервые установлен факт снижения стабилизирующего действия La₂O₃ в присутствии BaO в результате агломерации фаз алюмината лантана и алюмината бария.

3.4.3 Дегградация структуры, поверхности и пористости твердого раствора церия, циркония, лантана и иттрия после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Согласно дифрактограмме представленной на рисунке 3.18 носитель на основе оксидов циркония, церия, иттрия и лантана является твердым раствором с кубической кристаллической решеткой, пространственная группа Fm3m. Состав твердого раствора Zr_{0.5}Se_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-δ} является одним из самых передовых OSC-материалов существующих на рынке. Данный состав обеспечивает наибольшую термостабильность удельной поверхности и высокую динамическую кислородную емкость. Это достигается в результате увеличения числа кислородных вакансий в результате формирования твердого раствора, включающего катионы Zr⁴⁺ и трехзарядных РЗЭ. Известно [101], что дефектность кислородной подрешетки способствует повышению подвижности кислорода в решетке и способности материала к запасанию и высвобождению атомарного кислорода. При этом данных по влиянию измельчения в воде на термостабильность структуры, поверхности и

пористости данного типа материалов в литературе нет. Также стоит отметить, что в литературе представлены данные исключительно о положительном влиянии BaO на свойства OSC-материалов и каталитических систем на их основе.

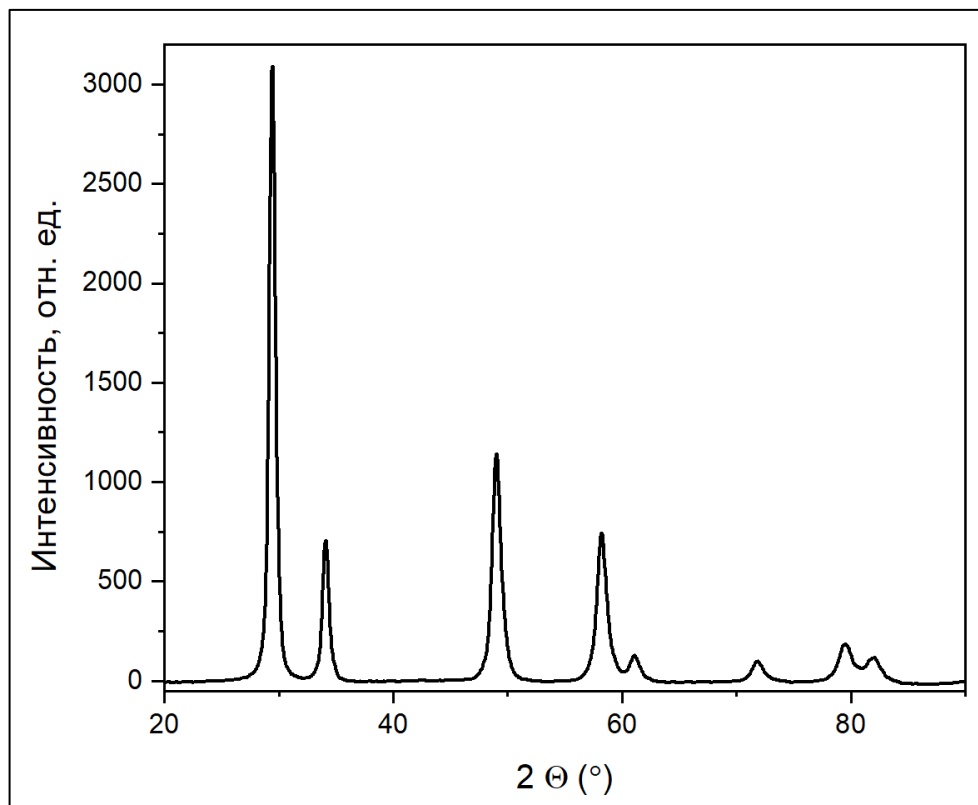


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$

На рисунке 3.19 приведены дифрактограммы образцов твердого раствора в диапазоне от 2Θ 25 до 45 градусов на котором присутствуют наиболее интенсивные рефлексы характеризующие твердый раствор, в состоянии поставки, после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария, прокаленных при 1200 °С. Видно, что после измельчения в воде и растворе нитрата бария интенсивность рефлексов повышается. Наибольшая интенсивность характерна для образца после измельчения в растворе нитрата бария, что указывает на более выраженные процессы роста кристаллитов при термообработке. Кроме того, после измельчения в растворе бария и последующей термообработки обнаружен рефлекс характерный, который был идентифицирован как $BaZrO_3$. Кроме того, измельчение в растворе нитрата бария с последующим прокаливанием при 1200 °С приводит к

фазовой сегрегации с формированием смеси твердых растворов различного состава, один из которых содержит в себе больше атомов циркония в решетке.

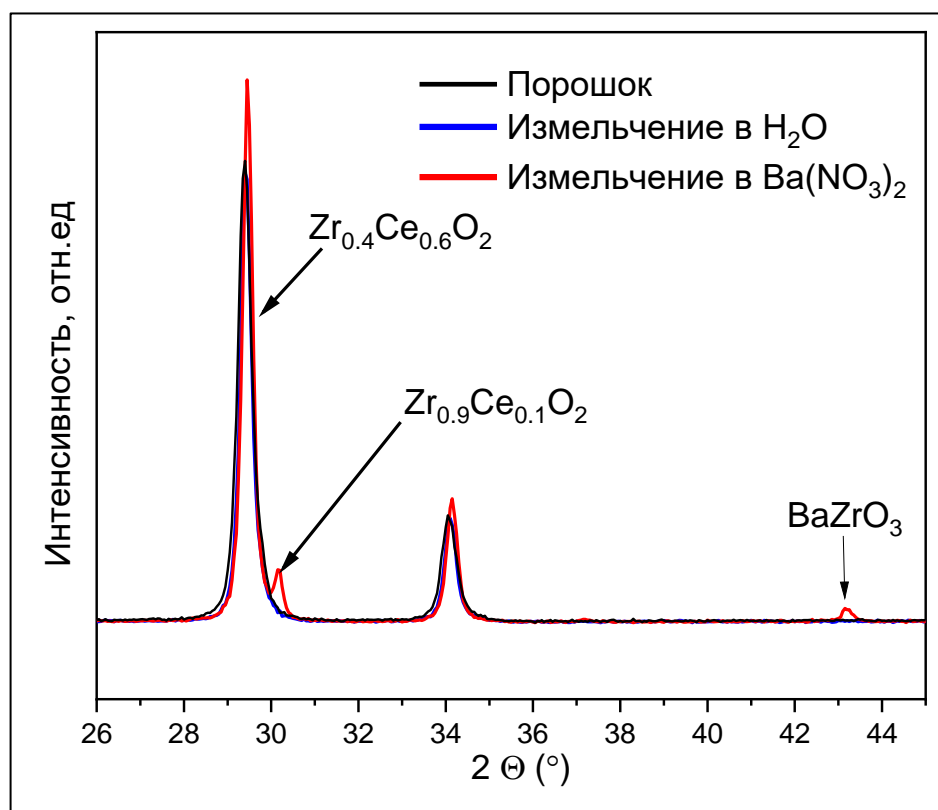


Рисунок 3.19 – Дифрактограммы образцов твердого раствора прокаленные при 1200 °С в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Фазовый состав, а также размер кристаллитов и параметры кристаллической решетки рассчитанные методом Вильямсона-Холла и методом наименьших квадратов, соответственно, для образцов твердого раствора прокаленного при 1200 °С в состоянии поставки и после измельчения в воде и растворе нитрата бария приведены в таблице 3.3. Показано, что размер кристаллитов увеличивается после измельчения в воде с 293 Å для образца в состоянии поставки до 479 Å. При этом незначительное увеличение параметра кристаллической решетки может указывать на формирование следовых количеств фаз, содержащих большее количество Zr в решетке [102], которые не могут быть определены на рентгенограмме ввиду наложения рефлексов. При этом, после измельчения в растворе нитрата бария и

последующей термообработки наблюдается фазовая сегрегация о чем свидетельствует появление рефлекса, характерного для $Zr_{0.9}Ce_{0.1}O_2$, параметр кристаллической решетки которого резко отличается от основной фазы $Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$. Вероятно, во время термообработки происходит взаимодействие BaO с поверхностными атомами Zr , о чем свидетельствует образование фазы $BaZrO_3$. Кроме этого, диффузия ионов Zr^{4+} к центрам формирования цирконата бария может сопровождаться повторным растворением в поверхностных слоях решетки с образованием твердых растворов различного состава.

Таблица 3.3 – Характеристики структуры твердого образцов раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_{2-\delta}$ прокаленных при 1200 °С в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария.

Состояние	Фаза	Параметр	
		$D_{кр.}, \text{Å}$	ПКР, нм
Исходный порошок	$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$	293	5,2603
Измельчение в H_2O	$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$	479	5,2524
Измельчение в $Ba(NO_3)_2$ р-р.	$Zr_{0.4}Ce_{0.6}O_2$	411	5,2549
	$Zr_{0.9}Ce_{0.1}O_2$	665	3,6259
	$BaZrO_3$	-	4,1928

Фазовая сегрегация твердого раствора, вызванная взаимодействием с BaO во время термообработки, является крайне нежелательным процессом, поскольку известно, что гомогенные твердые растворы характеризуются более высокой кислородной емкостью [80, 81]. Поэтому важно было определить температуру начала образования цирконата бария после измельчения твердого раствора в водной среде в присутствии нитрата бария. На рисунке 3.20 представлены дифрактограммы в диапазоне 2θ в котором обнаруживаются наиболее интенсивные рефлексии характерные для $BaZrO_3$ в диапазоне температур от 1000 °С до 1120 °С. Показано, что с высокой надёжностью, рефлексии характерные для $BaZrO_3$ появляются в диапазоне температур от 1020 до 1040 °С. При этом с

повышением температуры кристалличность данной фазы повышается, что также сопровождается ростом интенсивности рефлексов основной фазы, что указывает на спекание кристаллитов.

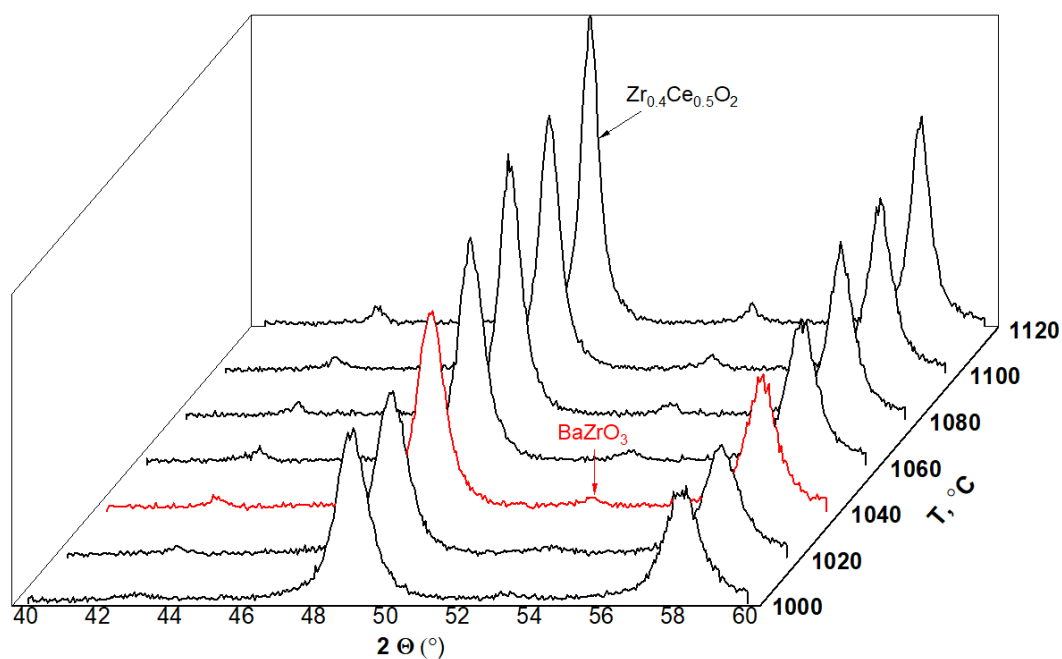


Рисунок 3.20 – Дифрактограммы образца твердого раствора после измельчения в растворе нитрата бария, прокаленного при различных температурах

Термостабильность удельной поверхности и пористость твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ также является важным критерием устойчивости трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации. Очевидно, что способствующее спеканию кристаллитов измельчение в воде и ускорению процессов рекристаллизации, а также фазовой сегрегации измельчение в растворе нитрата бария также может способствовать деградации удельной поверхности и пористости твердого раствора. На рисунке 3.21 представлены зависимость удельной поверхности от температуры прокаливания и распределение пор по размерам после прокаливания при 1100 °C для твердого раствора в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Показано, что с ростом температуры происходит деградация удельной поверхности для образцов

как в состоянии поставки, так и после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Однако, измельчение в воде приводит к ускорению деградации удельной поверхности начиная с температуры прокаливании 1040 °С. Измельчение в растворе нитрата бария приводит к еще более значимому ускорению деградации удельной поверхности во время термообработки, о чем свидетельствует меньшая удельная поверхность даже при прокаливании при 1000 °С. При данной температуре значения удельной поверхности для образца в состоянии поставки и после измельчения в воде практически совпадают и составляют 49 м²/г. В то время как для образца после измельчения в растворе нитрата бария значение удельной поверхности после прокаливании при 1000 °С составляет 33 м²/г.

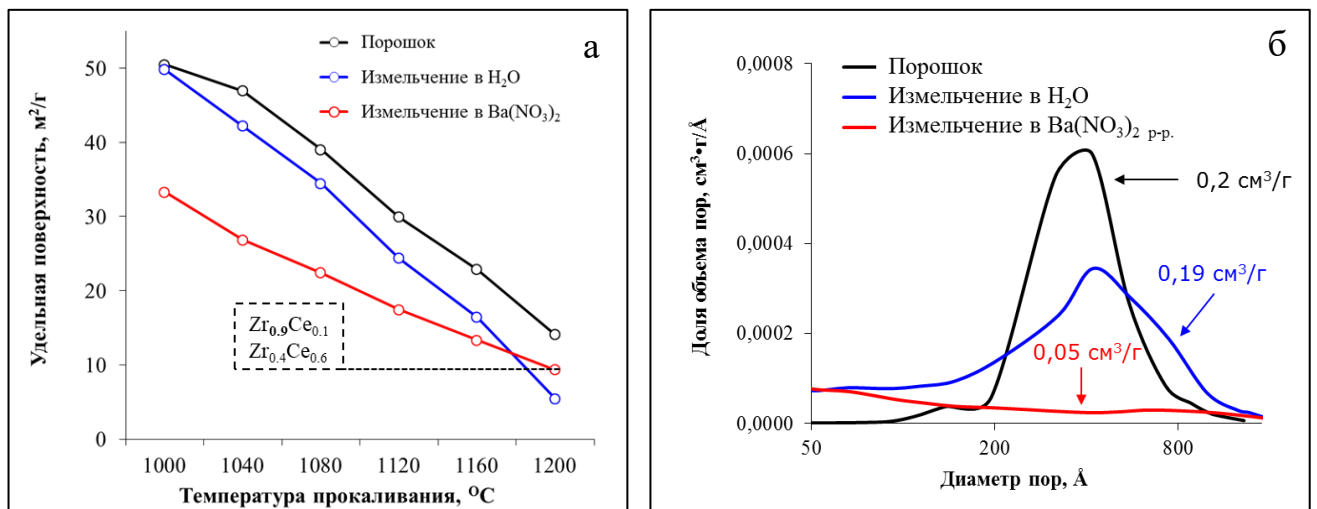


Рисунок 3.21 - Зависимость удельной поверхности от температуры прокаливании (а) и распределение пор по размерам после прокаливании при 1100 °С (б) для образцов твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ в состоянии поставки (Порошок) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Интересно, что с ростом температуры для образца после измельчения в растворе нитрата бария наблюдается замедление деградации, вплоть до того, что после прокаливании при 1200 °С удельная поверхность образца после измельчения в растворе нитрата бария оказалась выше, чем для образца после измельчения в воде. Это согласуется с данными, полученными методом РФА, на котором был

показан эффект фазовой сегрегации с образованием обогащённых по Zr фаз твердых растворов, которые как известно могут обладать более высокой термостабильностью [103]. Однако, как было указано ранее, фазовая сегрегация является крайне нежелательным процессом ввиду снижения кислородной емкости.

Наибольшее влияние измельчение в воде и растворе нитрата бария оказывает на термостабильность пористости твердого раствора. Показано, что измельчение в воде приводит к незначительному снижению объема пор, однако наблюдается формирование более крупных пор свыше 800 Å, а также образование мелких пор менее 200 Å, что объясняется смыканием микротрещин в первичных кристаллах. Это указывает на более активное спекание частиц образца по сравнению с состоянием поставки, при котором распределение пор по размерам находится в диапазоне приблизительно от 200 до 800 Å. Измельчение в растворе нитрата бария с последующим прокаливанием при 1100 °C приводит к коллапсу пор до 0,05 см³/г, что указывает на значимое снижение термостабильности пористости твердого раствора.

Таким образом, впервые было установлено снижение термостабильности твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ после измельчения в водной среде. Также впервые показано негативное влияние BaO, используемого в качестве промотора и добавляемого в виде нитрата бария на ключевой стадии синтеза трехмаршрутного катализатора - измельчения в водной среде, на термостабильность твердых растворов $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$. Это является фактором, определяющим устойчивость TWC к термической дезактивации.

3.5 Механизм деградации структуры, поверхности и пористости носителей после измельчения в водной среде и влияние нитрата бария на процесс деградации

Ранее было показано, что измельчение в водной среде приводит к значимому снижению термостабильности структуры, поверхности и пористости носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$. При этом присутствие $Ba(NO_3)_2$ приводило к значимому изменению термостабильности

носителей. Очевидно, что в процессе измельчения в водной среде происходит ряд механохимических процессов оказывающих влияние на свойства носителей при последующей термообработке. Наиболее ярко влияние измельчение в воде и растворе нитрате бария отличалось для оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. Поэтому данный носитель был использован для оценки характера взаимодействия носителей с водной средой, в том числе с раствором нитрата бария. Для этого были использованы методы термогравиметрического анализа, с возможностью определения отходящих во время термодеструкции продуктов методом масс-спектрометрии и метод электрофоретического рассеяния света для определения дзета-потенциала и значения $pH_{т.н.з.}$. Образцы в состоянии поставки исследовались без предварительной подготовки. Образцы суспензий после измельчения в воде и растворе нитрата бария были высушены на инертной подложке при 80 °С в течение 12 часов.

На рисунке 3.22 представлены кривые убыли массы для образца в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Видно, что для образца в состоянии поставки суммарная потеря массы составляет около 4,8 мас. %. Убыль массы для данного образца может быть связана с удалением адсорбированных атмосферных газов, а также кристаллизационной воды. Показано, что после измельчения в воде суммарная потеря массы оказалась большей и составляет около 11,2 мас. %. Это указывает на повышенное содержание влаги в образце и возможно повышенное количество растворенных в ней атмосферных газов. При этом после измельчения в растворе нитрата бария, суммарная потеря массы оказалась ниже, чем для образца после измельчения в воде и составила 10,6 мас. %. Разница в общей потере массы между образцами после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария обусловлена вкладом ВаО, который образуется вследствие разложения $Ba(NO_3)_2$.

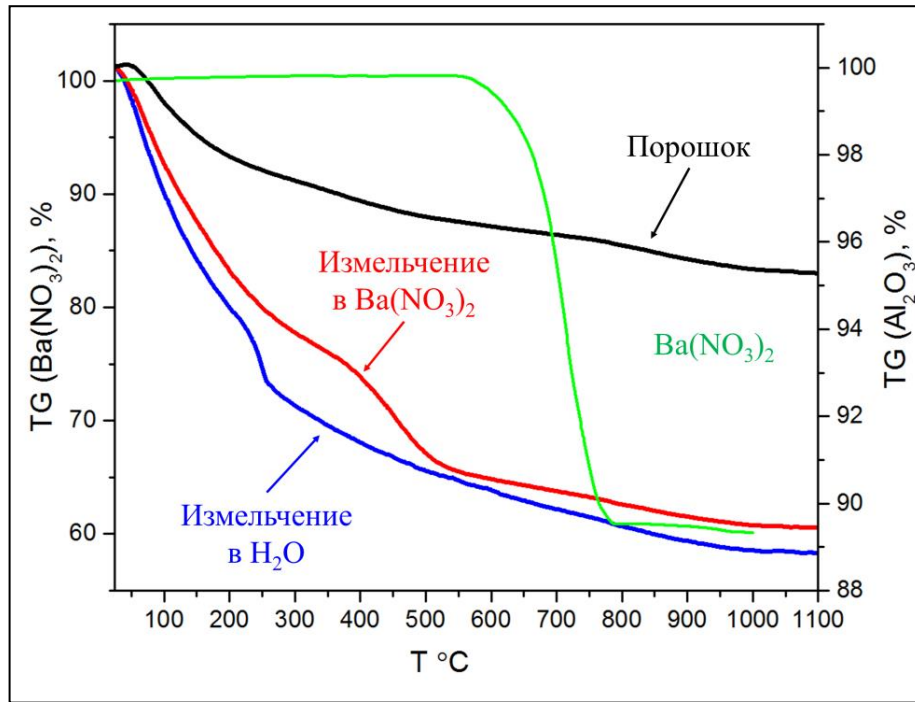


Рисунок 3.22 - Кривые убыли массы для носителя в состоянии поставки (Порошок) и после измельчения в воде и растворе нитрата бария, а также для соли нитрата бария

С целью детальной характеристики процессов, протекающих на поверхности носителя после измельчения в воде и растворе нитрата бария по мере увеличения температуры термообработки на рисунке 3.23 приведены термограммы и масс-спектры продуктов термодеструкции для образцов в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Также дополнительно приведены данные для соли нитрата бария. Видно, что до температуры 200 °С для всех образцов характерен эндоэффект связанный с удалением поверхностной влаги на что указывает наличие пиков MS 18 (H₂O) на масс-ионных кривых. Далее для образца после измельчения в воде наблюдается еще один эндоэффект при температуре 250 °С, который связан с удалением сильно связанной воды, о чем свидетельствует наличие пика MS 18 (H₂O). Возможно, данный пик был характерен для термодеструкции бемита AlO(OH), температура начала разложения которого составляет 257 °С [104]. Это указывает на гидроксирование поверхности носителя после измельчения в воде. При этом для образца после измельчения в

растворе нитрата бария эндоэффекта и отклика на масс-ионной кривой в данной области температур не наблюдается. При этом для данного образца наблюдается пик на масс-ионной кривой соответствующий удалению оксида азота, что вероятно связано с разложением нитрата бария на поверхности оксида алюминия. При этом видно, что разложение соли нитрата бария должно происходить при более высокой температуре. Разница температуры разложения соли и нитрата бария на поверхности оксида алюминия является существенной и составляет 240 °С. Отсутствие эндоэффекта в случае образца после измельчения в нитрате бария в области температур при которой наблюдается разложение нитрата бария вероятно связано с его низким содержанием (около 3 мас. %). Смещение температуры разложение нитрата бария может указывать на специфическую адсорбцию соли на поверхности носителя. В результате этого процесса гидроксिलирования поверхности не происходит в той же степени, как это происходит для образца после измельчения в воде.

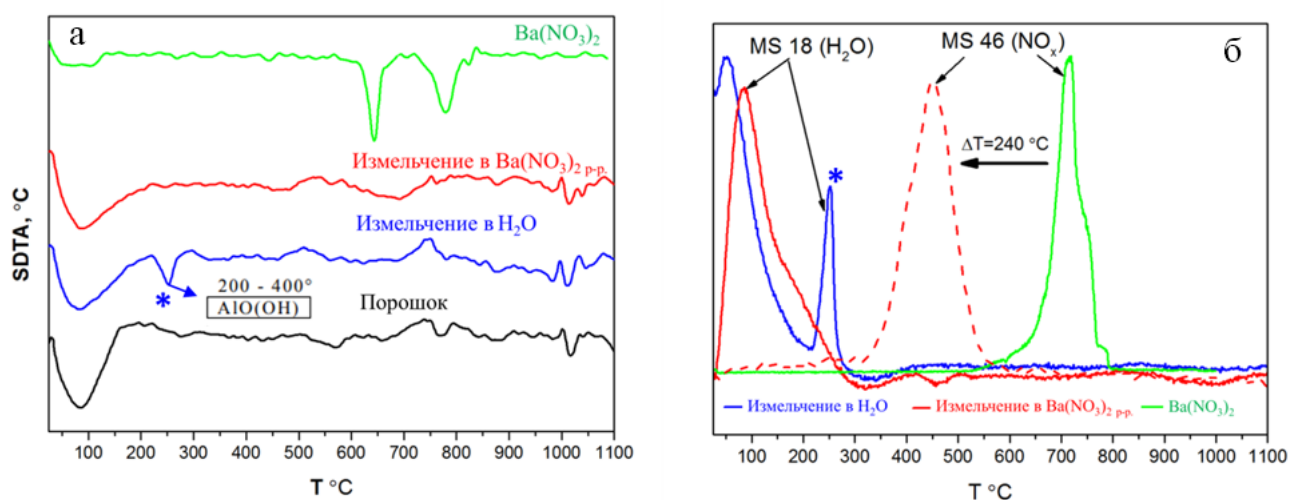


Рисунок 3.23 – Термограммы и масс-спектры продуктов деструкции для носителя в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Результаты детального анализа кривых убыли массы для образцов высушенных суспензий в состоянии поставки, после измельчения в воде и растворе нитрата бария представлены в таблице 3.4. На начальном участке до 200 °С для

образца в состоянии поставки наблюдается наименьшая потеря массы равная 1,9 мас. %. Тогда как для образцов после измельчения в воде и растворе нитрата бария при температуре от 25 °С до 200 °С наблюдается резкое падение массы на 5,9 мас. % и 5,1 мас. %, соответственно. Как было показано ранее, на данном участке происходит удаление поверхностной воды. Таким образом, образец после измельчения в воде характеризуется наибольшим содержанием свободной влаги, а меньшее содержание поверхностной влаги в образце после измельчения в растворе нитрата бария указывает на более эффективное удаление влаги во время синтеза образцов на стадии сушки при 80 °С. Кроме того, для образца после измельчения в воде наблюдается увеличение скорости убыли массы при температуре от 250 °С до 350 °С, что также связано с удалением воды, как было показано выше, вероятно, химически связанной с поверхностью оксида алюминия. В то время как, для образца после измельчения в растворе нитрата бария убыль массы происходит более плавно в данном диапазоне. Потери массы при этом составили 2,2 мас. % и 1,4 мас. % для образцов после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария, соответственно. Затем следует ступень резкой убыли массы для образца после измельчения в растворе нитрата бария в диапазоне от 350 °С до 550 °С, которая связана с разложением нитрата бария. Видно, что начало ступени не совпадает с характерной ступенью на кривой убыли массы для нитрата бария. На последнем участки кривых убыли массы наблюдается плавное снижение массы связанное с удалением остаточной кристаллизационной воды. Видно, что в образце после измельчения в воде количество кристаллизационно связанной воды выше и составляет 1,8 мас. %, тогда как для образцов в состоянии поставки и после измельчения в растворе нитрата бария потери массы на данном участке оказались одинаковы и составляют 1,3 мас. %. Вероятно, в процессе измельчения в воде происходят механохимические процессы, сопровождающиеся глубоким гидрокселированием оксида алюминия. При этом в случае измельчения в присутствии нитрата бария, глубокое гидрокселирование подавляется, ввиду конкурентной адсорбции Ba^{2+} и NO_3^- .

Таблица 3.4 – Убыль массы на различных участках термодеструкции для носителя в состоянии поставки и образцов высушенных суспензий

Образец	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	$\Sigma \Delta m$, %
Состояние поставки		1,9		0,9		0,7		1,3	4,8
Измельчение в H ₂ O	25-200	5,9	200-350	2,2	350-550	1,3	550-1000	1,8	11,2
Измельчение в Ba(NO ₃) ₂ р-р.		5,1		1,4		2,8		1,3	10,6

Для дополнительного подтверждения процессов гидроксирования и дегидроксирования в результате конкурентной адсорбции нитрата бария на поверхности оксида алюминия было проведено измерение дзета-потенциала высушенных суспензий в среде с различным значением pH с целью определения значения pH точки нулевого заряда. На рисунке 3.24 приведены результаты измерения дзета-потенциала в диапазоне pH от 4 до 10 для образца в состоянии поставки и образцов высушенных суспензий после измельчения в воде и растворе нитрата бария. Значение $pH_{т.н.з}$ определяется в месте изменения знака дзета-потенциала. Для образца в состоянии поставки значение $pH_{т.н.з}$ составляет 7,0 ед. Измельчение в воде приводит к увеличению значения $pH_{т.н.з}$ до 8,7 ед., что указывает на более специфичную адсорбцию на поверхности носителя положительно заряженных ионов, для компенсации зарядов которых требуется большее количество OH⁻ - групп. Более специфичная адсорбция положительно заряженных ионов может быть связана с преобладанием на поверхности носителя отрицательно заряженных частиц, которыми могут быть OH⁻ группы появившиеся в результате гидроксирования поверхности носителя во время измельчения в воде. После измельчения в растворе нитрата бария наблюдается еще большее увеличение значения $pH_{т.н.з}$. Что с наибольшей вероятностью указывает включение в поверхностный слой ионов Ba²⁺, присутствие которых требует еще большее количество OH⁻ - групп для компенсации избыточного заряда.

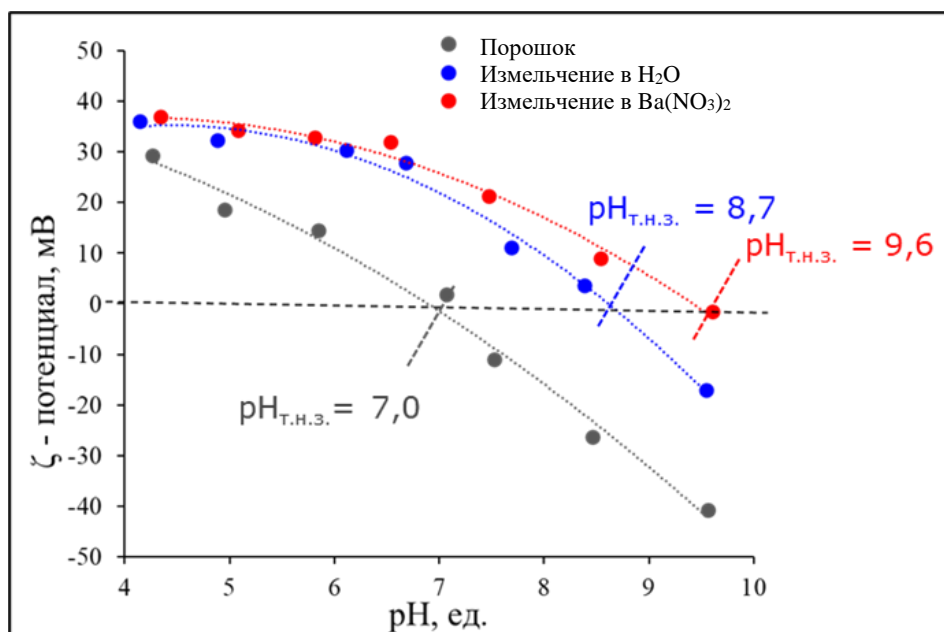


Рисунок 3.24 – Зависимость величины дзета-потенциала от pH среды для образца в состоянии поставки (Порошок) и образцов высушенных суспензий после измельчения в воде и растворе нитрата бария

Процессы гидратации и гидроксирования после измельчения в воде и дегидроксирования в результате конкурентной адсорбции соли в процессе измельчения в растворе нитрата бария можно представить следующим образом. Механическая активация частиц в процессе измельчения носителей приводит к возникновению дефектов, росту избыточной поверхностной энергии и реакционной способности частиц. Компенсация избыточной поверхностной энергии происходит за счет гидратации и гидроксирования. В случае измельчения в растворе нитрата бария, происходит хемосорбция ионов Ba^{2+} и NO_3^- . В случае носителей, на основе оксида алюминия адсорбция NO_3^- преимущественно протекает на кислотных центрах Льюиса, за счет замещения гидроксильных групп связанных с Al. Адсорбция ионов Ba^{2+} возможна на основных центрах Льюиса, за счет замещения H^+ катионов на терминальных OH-группах связанных с алюминием. В совокупности протекание данных конкурентных процессов приводит к дегидроксированию поверхности носителя.

Таким образом, механизм деградации структуры, поверхности и пористости носителей заключается в следующем:

- Механоактивация частиц носителей во время измельчения в водной среде сопровождается гидратацией и гидроксигированием поверхности;
- При термическом разложении гидроксигированных центров на поверхности носителей приводит к скачкообразному росту диффузии ионов алюминия, что сопровождается снижением дефектности структуры на поверхности частиц. Это в свою очередь является причиной коалесценции пор и снижения удельной поверхности носителей. В случае, нестабилизированной марки оксида алюминия, более совершенная структура поверхности кристаллических зерен, сформированная в результате термического разложения гидроксигированных центров, становится центром формирования α -фазы. В конечном итоге происходит ускорение рекристаллизации α -фазы во время термообработки во всем объеме носителя, что сопровождается резким снижением удельной поверхности и пористости;
- В случае оксида алюминия стабилизированного ZrO_2 и La_2O_3 , гидроксигирование также способствует спеканию фазы стабилизатора, приводит к снижению эффективности подавления диффузии ионов алюминия и пространственного блокирования спекания оксида алюминия, что приводит к формированию зародышей оксида алюминия критического размера для фазового перехода в высокотемпературную фазу, который сопровождается резким снижением удельной поверхности и пористости;
- Механическая активация частиц твердого раствора церия, циркония и РЗЭ приводит к возникновению дефектов и их гидратации. Удаление воды при термообработке способствует резкому снижению дефектности структуры, что сопровождается коалесценцией пор и снижением удельной поверхности;
- Во время измельчения в растворе нитрата бария происходит хемосорбция соли, которая сопровождается дегидроксигированием поверхности носителя. В случае нестабилизированного оксида алюминия наблюдается стабилизирующее

действие BaO , вероятно в результате образования поверхностной фазы BaAl_2O_4 на границе зерен Al_2O_3 [100].

- В случае Al_2O_3 стабилизированного ZrO_2 в результате дегидроксилирования поверхности предотвращается спекание стабилизатора и оксида алюминия, что приводит к повышению термостабильности структуры и поверхности носителя;

- В случае Al_2O_3 стабилизированного La_2O_3 в присутствии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ происходит взаимодействие стабилизатора, промотора и носителя с образованием отдельных фаз алюмината бария и алюмината лантана активная агломерация которых приводит к снижению термостабильности структуры и поверхности носителя;

- В случае твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ после измельчения в растворе нитрата бария наблюдается образование цирконата бария, что приводит к изменению состава твердого раствора и как следствие снижению термостабильности структуры и поверхности носителя.

3.6 Выводы

1. Показано, что в случае с носителями на основе оксида алюминия фазовые превращения в высокотемпературные модификации сопровождаются ускорением деградации поверхности и пористости. Наличие стабилизаторов ZrO_2 и La_2O_3 способствует повышению термостабильности структуры, поверхности и пористости носителей благодаря ингибированию диффузии ионов алюминия и его перестройки в высокотемпературные модификации, а также за счет пространственного блокирования процесса кристаллизации Al_2O . Таким образом, предотвращается достижение критического размера зародыша оксида алюминия, при котором термодинамически выгодна перестройка в высокотемпературные модификации. Используемые в рамках исследования носители на основе оксида алюминия характеризуются высокой термостабильностью структуры, поверхности

и пористости, что является одним из факторов, определяющих устойчивость трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации.

2. Твердый раствор $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ является гомогенным раствором с высокой термостабильностью структуры, поверхности и пористости. Однако данный материал характеризуется меньшими значениями удельной поверхности по сравнению с носителями на основе оксида алюминия. При этом материалы на основе диоксида церия являются неотъемлемой частью трехмаршрутного катализатора благодаря способности поглощать и высвобождать кислород в зависимости от состава выхлопных газов. Поэтому высокая термостабильность структуры, поверхности и пористости твердого раствора также является фактором, определяющим устойчивость трехмаршрутного катализатора к термической дезактивации.

3. Впервые показано, что измельчение носителей в воде, которое является неотъемлемой стадией синтеза трехмаршрутных катализаторов, приводит к снижению термостабильности их структуры, поверхности и пористости.

Установлен механизм деградации поверхности и пористости носителя после измельчения в воде и последующей термообработки. Показано, что измельчение в воде сопровождается гидратацией и гидроксигированием поверхности носителей, что приводит к ускорению рекристаллизации, которая сопровождается спеканием пор и снижением удельной поверхности.

В случае стабилизированного оксида алюминия гидроксигирование поверхности также приводит к ускорению спекания кристаллитов стабилизаторов, что приводит к снижению стабилизирующего эффекта и впоследствии к формированию зародышей критического размера для фазового перехода в $\alpha-Al_2O_3$.

4. Установлен механизм влияния присутствия нитрата бария во время измельчения на процесс деградации структуры, поверхности и пористости носителей.

Показано, что в случае измельчения в растворе нитрата бария происходит хемосорбция соли на поверхности носителей, что сопровождается снижением степени гидроксигирования. Это способствует повышению термостабильности

нестабилизированного оксида алюминия, в результате возникновения стабилизирующего действия ВаО, который является продуктом разложения Ва(NO₃)₂ адсорбированного на поверхности носителя. В случае оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония в результате дегидроксилирования поверхности предотвращается агломерация t-ZrO₂ и фазовый переход в m-ZrO₂, что позволяет частично стабилизировать структуру и повысить термостабильность поверхности и пористости носителя. В случае оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, в присутствии ВаО было обнаружено формирование и агломерация отдельных фаз алюмината бария и алюмината лантана, что привело к снижению стабилизирующего действия оксида лантана и сопровождалось снижением удельной поверхности и пористости носителя. В случае твердого раствора церия, циркония и РЗЭ механизм деградации поверхности и пористости после измельчения в растворе нитрата бария и последующей термообработки заключается в фазовой сегрегации твердого раствора, в результате взаимодействия ВаО и ZrO₂ с образованием фазы цирконата бария, что сопровождается ускорением процессов рекристаллизации и приводит к резкому снижению удельной поверхности и пористости носителя.

Выявленные закономерности влияния стадии измельчения и присутствия нитрата бария во время измельчения на термостабильность свойств носителей будут учитываться при разработке технологии производства трехмаршрутных катализаторов с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

4 ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОМОТОРА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕХМАРШРУТНОГО КАТАЛИЗАТОРА К ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ

Ранее было показано, что стадия измельчения в водной среде приводит к значительному снижению термостабильности свойств носителей, как на основе оксида алюминия, так и твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$. При этом в присутствии оксида бария, судя по литературным данным, термостабильность носителей должна быть повышена. Однако на практике было показано, что после измельчения носителей в водной среде в присутствии нитрата бария, который является прекурсором промотора ВаО, характер влияния на процесс деградации структуры, поверхности и пористости носителей оказался различным. Положительное влияние на термостабильность свойств было отмечено для нестабилизированного оксида алюминия и оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония.

Кроме влияния ВаО на свойства носителей, еще одним важным фактором, влияющим на свойства трехмаршрутных катализаторов является взаимодействие активных компонентов с ВаО.

4.1 Взаимодействие активных компонентов и промотора

Различные авторы обнаружили, что ВаО увеличивает дисперсию металлов, улучшает способность активации O_2 и влияет на степень окисления Pd в катализаторах Pd/Al₂O₃ [105-108].

Также в литературе представлены данные о взаимодействии ВаО с компонентом хранения кислорода трехмаршрутных катализаторов, что как заявляют авторы может предотвратить спекание и сохранить OSC. Например, активность и OSC Pd-Rh/Ce_{1-x}Zr_xO₂ легированных ВаО были выше даже после гидротермального старения по сравнению с их аналогами без добавления ВаО [109]. В этом случае ВаО также облегчает реакции паровой конверсии с участием C₃H₈ и СО и, таким образом, увеличивает их конверсию. Pd-содержащие

катализаторы, легированные ВаО, нанесенные на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, продемонстрировали более эффективную конверсию всех примесей в бензино-метанольных выхлопах: CO , CH_x и NO_x [110]. Восстанавливаемость также была увеличена по сравнению с нелегированным катализатором. Исследование катализаторов $\text{Pd/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ методом DRIFTS in situ показало, что диссоциация NO ускоряется в образцах, легированных ВаО, и облегчается образование промежуточных соединений, таких как NCO и CN , благодаря электронодонорным свойствам ВаО [111]. Как обычно и в случае других допантов, концентрация ВаО должна быть оптимальной. При концентрации ВаО 6 мас. % в носителе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ он в основном соединяется с Al_2O_3 . При добавлении дополнительного количества ВаО (8 мас. %) он входил в решетку $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$. Избыточное количество (10 мас. %) приводило к образованию крупных агломератов ВаО [112], поэтому катализатор, содержащий 8 мас. % ВаО, показал наиболее эффективную работу.

Можно сделать вывод, что присутствие ВаО в составе трехмаршрутного катализатора во многих случаях выгодно. Однако ни одна из упомянутых работ не посвящена влиянию ВаО на биметаллические катализаторы Pd-Rh на алюмооксидном носителе. При этом известно, что взаимодействие «металл-металл», которое заключается в образовании сплавных частиц Pd-Rh играют важную роль в стабилизации активного компонента в дисперсном состоянии [113]. Также, ранее было показано, что взаимодействие ВаО и твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ приводит к значительному снижению термостабильности структуры, поверхности и пористости носителя, что также может негативно сказаться на каталитические свойства данного материала.

Поэтому было проведено исследование влияния локализации ПМ и промотора на носителях на устойчивость к термической дезактивации. Для исследования влияния взаимодействия ВаО с активными компонентами были использованы носители оксид алюминия, стабилизированный диоксидом циркония и твердый раствор $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, поскольку для данных носителей наблюдалось наиболее сильное влияние ВаО на термостабильность структуры,

поверхности и пористости после измельчения в водной среде, при этом оно было диаметрально противоположным по характеру.

4.2 Оборудование и методики исследований

Испытания порошковых катализаторов осуществляли с применением ФТС, суть которого заключается в том, что образец испытывается в нескольких циклах температурно-программируемого нагрева / охлаждения, при этом конечная температура нагрева изменяется на каждом цикле. Для сравнения образцов были измерены зависимости конверсии CO от температуры и рассчитаны значения T_{50} °С, более низкие значения которых указывают на большую каталитическую активность.

Для характеристики дисперсности нанесенных платиновых металлов и диагностики взаимодействия Pd и Rh образцы были испытаны в тестовой реакции гидрогенолиза этана. Эксперименты проводились по следующей методике. Образец (100 мг, крупность 0,25-0,5 мм) загружали в кварцевый реактор. Поток He смешивали с водородом и смесь H_2/He некоторое время пропускали через реактор, пока система не придет в стационарное состояние. После этого в поток добавляли этан и пропускали в течение 3 минут через реактор. После этого на выходе из реактора отбирали пробу смеси и прекращали подачу этана. В работе использовали хроматограф Кристалл-2000М (Chromatec Instruments, Йошкар-Ола, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Образец продували смесью водорода и гелия в течение 10 минут, чтобы привести поверхность катализатора в исходное состояние. Процедуру повторяли 5 раз. Затем температуру реакции повышали и проводили следующий цикл измерений. Эксперименты проводились в диапазоне температур 200-540 °С.

Испытание модельных каталитических блоков осуществляли при помощи безмоторного газоаналитического стенда Horiba CTSJ.2003.12. Были измерены зависимости конверсии CO, CH_x и NO_x , а также определены значения T_{50} . Расход газовой смеси составлял 60 $dm^3/мин$ при исследовании модельных каталитических

блоков длиной 101,6 мм и 25,4 мм в диаметре. Нагрев осуществляли от 80 до 400 °С со скоростью 20 °С/мин, после чего следовала выдержка при 400 °С в течение 3 минут.

Измерение динамической OSC модельных каталитических блоков проводили методом отклика в реакции окисления СО на безмоторном газоаналитическом стенде Horiba CTSJ-2003.12 с пределом относительной погрешности результата измерения (δ) не более 10 % по методике [114]. Через образец катализатора подавали с постоянным расходом газовую смесь, состоящую из N₂, СО, СО₂ и воздуха (с циклически меняющимся расходом от 0 до максимального значения). При максимальном расходе воздуха объемный расход газовой смеси составлял (v)–(20±1) л/мин; концентрация O₂–(1±0,1) об.%; концентрация СО–(0,65±0,0325) об.%, концентрация СО₂ – (9,35±0,45) об.%; N₂ – остальное. Период колебаний расхода воздуха (цикл) – 200 с; интервал с максимальным расходом воздуха – 100 с; интервал с нулевым расходом воздуха – 100 с. Расход газов задавали с помощью соответствующих расходомеров на линии N₂, СО, СО₂ и воздуха. Газовую смесь разогревали в реакторе с электрическим нагревателем. Температуру газового потока контролировали перед входом в исследуемый образец с помощью термопары с относительной погрешностью определения температуры не более 2 %. Результаты измерений концентраций СО, СО₂, O₂, а также температуры газового потока регистрировали не реже, чем каждые 0,5 секунды и фиксировали в электронном виде для последующей обработки. Кислородную емкость образца катализатора в каждом цикле определяли в интервале с нулевым расходом воздуха, как количество атомарного кислорода (из стехиометрии в химической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$)

Искусственное старение модельных каталитических блоков в атмосфере влажного азота проводили в трубчатой печи при постоянном расходе газовой смеси. Выбор того или иного режима старения проводили на основе типа покрытия и накопленной статистики по характеристикам каталитической активности модельных каталитических блоков. Подобные режимы старения являются

общепринятыми при тестировании катализаторов близкого расположения к двигателю.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) получали на аналитическом приборе JEM-2010 с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного спектрометра EDX снабженного Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью микронзондовых измерений до 10 нм. Для помещения образца в электронный микроскоп использовали перфорированные углеродные подложки толщиной 10-20 нм, закрепленные на медных сетках.

Синтез порошковых катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония

Были приготовлены Pd, Rh и Pd-Rh содержащие катализаторы на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. Для приготовления катализаторов оксидный носитель пропитывали раствором выбранного прекурсора со 130 %-ым избытком дистиллированной воды при перемешивании. Полученную пульпу переносили в чашку Петри и сушили в течение 12 часов на воздухе. Затем образцы высушивали при 105 °С в течение 4-5 часов с последующим прокаливанием на воздухе при 550 °С с выдержкой в течение 1 часа. Биметаллические катализаторы, содержащие Pd и Rh были приготовлены пропиткой носителя общим раствором Pd и Rh. Содержание Pd и Rh составляло 0,21 мас. % и 0,15 мас. %, соответственно. Монометаллические Pd и Rh-содержащие образцы, а также биметаллический образец, содержащий Pd и Rh были обозначены как «Pd», «Rh» и «Pd-Rh», соответственно. Для приготовления BaO – содержащих катализаторов в дистиллированную воду на стадии пропитки добавляли нитрат бария в количестве, необходимом для достижения содержания BaO 3 мас. %. Такие образцы обозначены как «+BaO».

Синтез модельных каталитических блоков с покрытием на основе твердого раствора церия, циркония и PЗЭ

В качестве носителя был использован твердый раствор $Zr_{0,5}Ce_{0,4}Y_{0,05}La_{0,05}O_{2-\delta}$. Модельные каталитические блоки были приготовлены путем нанесения суспензии на поверхность продольных каналов керамического блока $L=101,6$ мм и $25,4$ мм в диаметре методом вакуумного всасывания с использованием коутера. На рисунке 4.1 представлена схема устройства для нанесения покрытия. Измельчение суспензий в водной среде, содержащих носитель и растворы соответствующих платиновых металлов, проводили с помощью мельницы LabStar горизонтальной конструкции до размера частиц по параметру D_{90} равному 7 мкм. В качестве жидкой среды были использованы вода и раствор нитрата бария с целью синтеза модельных каталитических блоков, содержащих BaO в качестве промотора. Были синтезированы Pd-содержащие и Rh-содержащие модельные каталитические блоки с содержанием ПМ от $0,1$ до 1 мас. %.

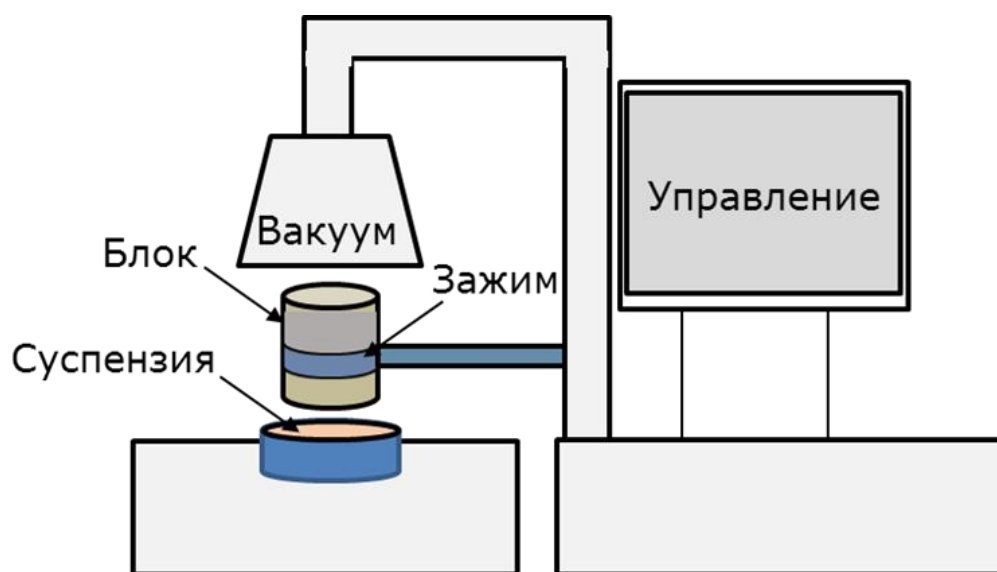


Рисунок 4.1 – Схема устройства для нанесения суспензий на поверхность продольных каналов блоков методом вакуумного всасывания

4.3 Влияние ВаО на поведение Pd-, Rh- и Pd-Rh содержащих катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония

На рисунке 4.2 приведены кривые конверсии СО для монометаллического образца «Pd+ВаО». Хорошо видно, что кривая конверсии СО в свежеприготовленном состоянии находится в области более низких температур. После первой обработки в реакционной смеси происходит перегруппировка активных центров катализатора и сдвиг кривых конверсии в сторону более высоких температур. После обработки при 800 °С (тесты №6 и №7) наблюдалось повышение активности, по-видимому, за счет повторного диспергирования частиц Pd [115, 116]. С повышением температуры термообработки активность снижается, хотя в целом катализатор демонстрирует достаточно стабильное поведение.

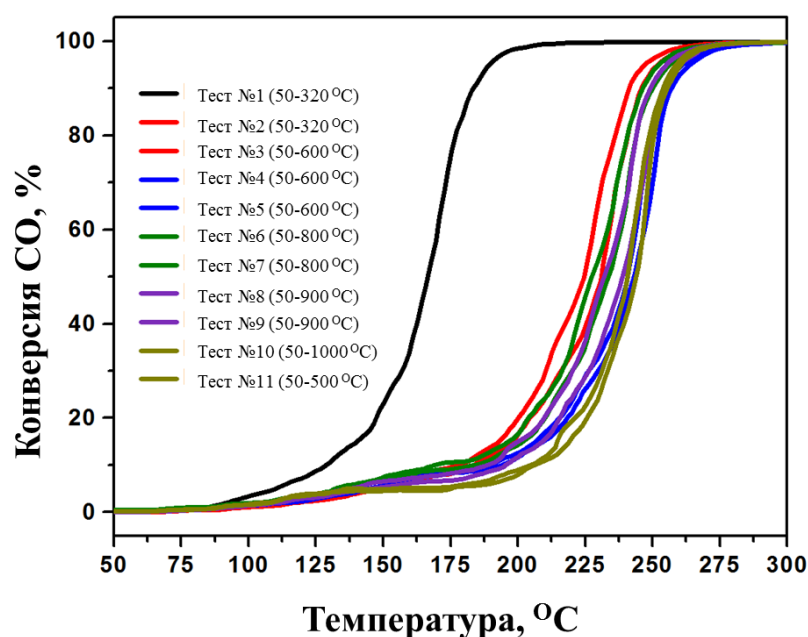


Рисунок 4.2. Кривые конверсии СО для монометаллического образца «Pd+ВаО»

На рисунке 4.3 приведены результаты экспериментов по окислению СО в режиме ФТС для монометаллических образцов. На рисунке 4.3(а) приведено сравнение образцов, содержащих Pd. Видно, что образцы допированные ВаО, в незначительной степени более активны, чем образцы без ВаО. Этот эффект

наблюдается до температуры прокаливания 800 °С. В литературе имеются сведения о более высокой активности Pd-содержащих катализаторов, допированных ВаО при окислении СО и углеводородов [117, 118]. Аналогичные явления, показанные на рисунке 4.3(б), в гораздо большей степени проявляются для Rh-содержащих катализаторов. При этом, для образца «Rh+ВаО» наблюдается повышение активности после прокаливания при 600 °С и 800 °С, тогда как образцы без ВаО дезактивируются.

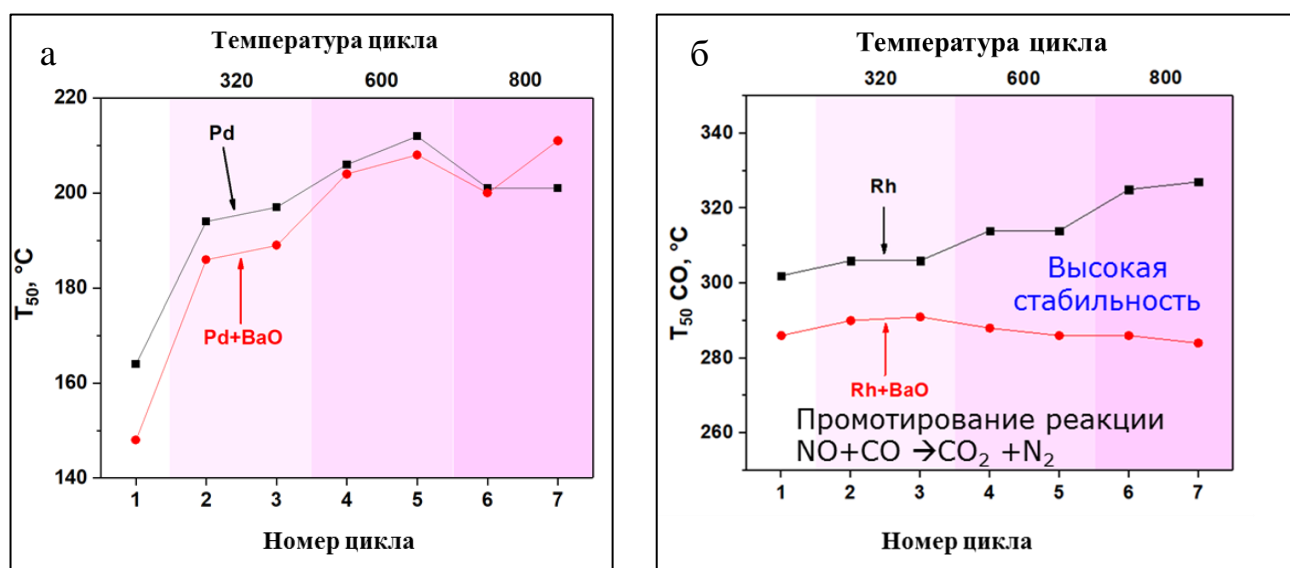


Рисунок 4.3 – Зависимость T_{50} СО в режиме ФТС для Pd-содержащего образца (а) и Rh-содержащего образца (б)

Активность Rh/Al₂O₃ главным образом определяется распределением родия между его металлическим состоянием Rh⁰ и его ионной формой. Известно, что окисление Rh значительно уменьшает его активность в реакции восстановления NO_x. Вероятно, в присутствии ВаО происходит увеличение электронной плотности вокруг Rh, что может препятствовать полному окислению родия. Это в свою очередь позволяет повысить селективность и эффективность реакций NO+CO и N₂O+CO, что в свою очередь мы видим в снижении температуры 50 %- конверсии СО. Таким образом, данный монометаллический «Rh+ВаО» катализатор характеризуется наибольшей устойчивостью к термической дезактивации.

На рисунке 4.4 приведены результаты испытаний биметаллических Pd-Rh катализаторов в режиме ФТС в процессе окисления СО. Также для сравнения приведены зависимости для монометаллического Pd-содержащего образца. Поведение биметаллических образцов в зависимости от номера цикла в целом аналогично поведению монометаллических Pd-содержащих катализаторов. Однако, стоит отметить более высокую активность Pd начиная с 4 цикла. Следует подчеркнуть, что вероятное наличие взаимодействий «металл-металл», которое в том числе заключается в образовании сплавных частиц Pd и Rh, в биметаллических образцах может существенно влиять на каталитическую активность и стабильность образцов [119]. В отличие от монометаллического Pd-содержащего катализатора, биметаллический Pd-Rh катализатор, содержащий BaO проявляет значительно меньшую активность, чем его аналог без BaO при любой температуре старения.

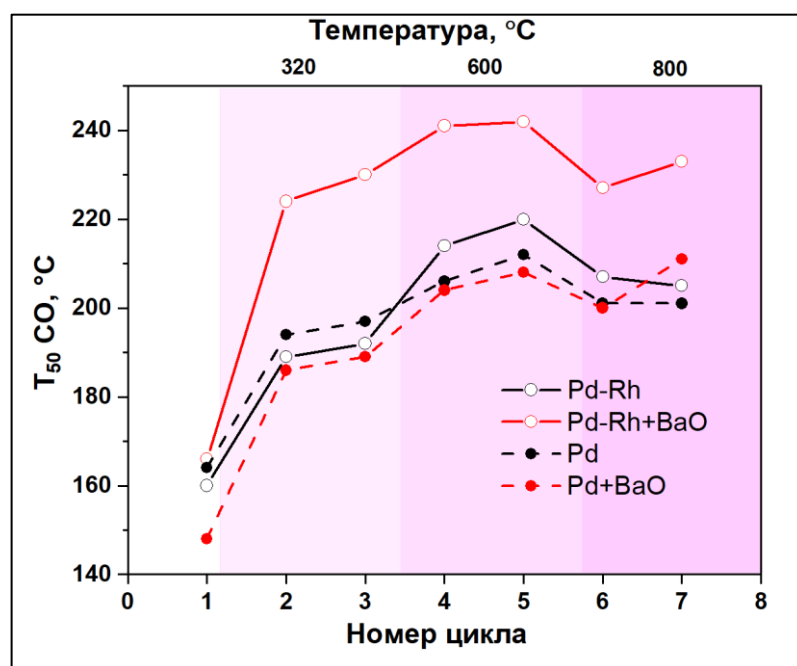


Рисунок 4.4 - Зависимость $T_{50} \text{ CO}$ в режиме ФТС для биметаллических Pd-Rh и монометаллических Pd-содержащих катализаторов

Можно предположить, что в данном случае взаимодействие «металл-металл», присутствующее в биметаллических образцах, оказывает более

существенное влияние на каталитические свойства, чем взаимодействие обоих металлов с ВаО. Кроме того, вероятно присутствие ВаО усиливает степень взаимодействия Pd и Rh друг с другом, что и является причиной значительного снижения активности окисления СО.

В работе [120] было показано, что активность образцов в тестовой реакции гидрогенолиза этана чувствительна к взаимодействиям «металл-металл» между Pd и Rh. Известно, что скорость реакции гидрогенолиза чувствительна к площади поверхности активного металла [121, 122].

На рисунке 4.5 представлены результаты измерения активности в тестовой реакции гидрогенолиза этана на монометаллических образцах содержащих ВаО в свежеприготовленном состоянии и после проведения ФТС при 1000 °С. Дополнительно, для оценки степени взаимодействия Pd и Rh в биметаллических образцах приведены результаты измерения активности в реакции гидрогенолиза этана на биметаллических Pd-Rh катализаторах содержащих ВаО и без ВаО. В свежеприготовленном состоянии образец «Rh+ВаО» демонстрирует гораздо более высокую каталитическую активность в реакции гидрогенолиза этана по сравнению с образцом «Pd+ВаО», который характеризуется самой низкой активностью. Биметаллические образцы занимают промежуточное положение между монометаллическими Pd и Rh содержащими катализаторами, допированных ВаО. Кроме того, на катализаторе «Pd-Rh+ВаО» конверсия этана начинается при несколько более высоких температурах, чем для Rh-содержащего образца и биметаллического образца без ВаО. Наблюдаемое снижение активности в реакции гидрогенолиза этана на биметаллических катализаторах вероятно является результатом взаимодействия Pd и Rh. Причем в присутствии ВаО становится очевидным, что это взаимодействие усиливается. Снижение активности вероятно связано со снижением доступной поверхности Rh в результате уменьшения дисперсности активных частиц. После ФТС наблюдается значительное снижение конверсии этана, что указывает на уменьшение доступной площади поверхности металлов, особенно Rh. В образце «Rh+ВаО» конверсия этана фактически отсутствует, что свидетельствует о практически полной миграции Rh в объем

носителя. Активность образца «Pd+BaO» оказалась несколько выше, а наибольшей активностью характеризуются биметаллические катализаторы. Это также указывает на наличие взаимодействия Pd и Rh, в результате которого подавляется диффузия Rh в объем носителя. Особенно ярко данный эффект выражен для биметаллического образца, содержащего BaO.

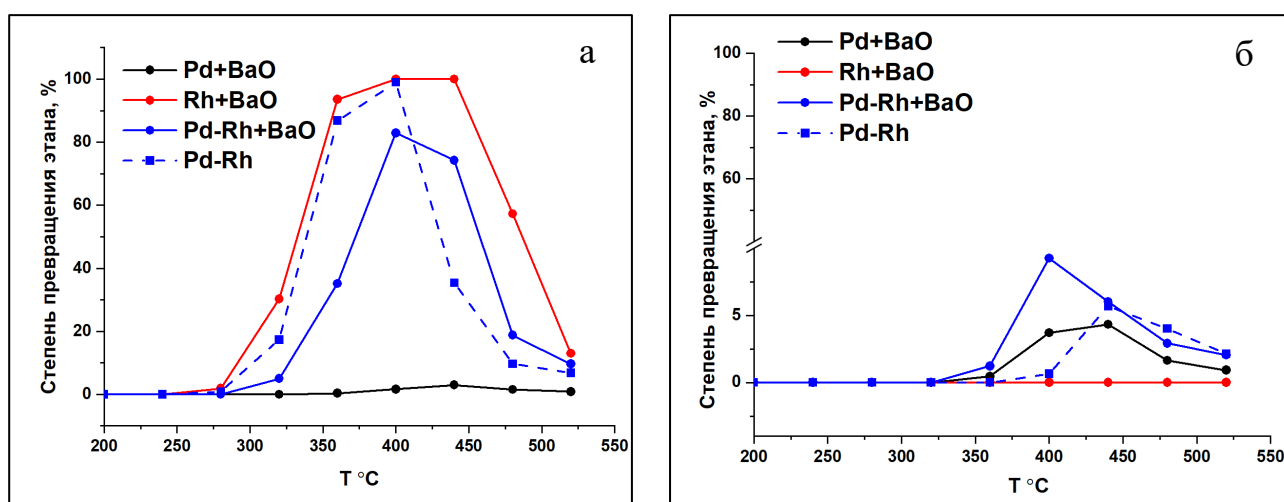


Рисунок 4.5 – Результаты измерения активности в реакции гидрогенолиза этана для образцов в свежеприготовленном состоянии (а) и после ФТС (б)

Таким образом, для биметаллических образцов характерно взаимодействие Pd и Rh между собой, что обуславливает снижение каталитической активности при сравнении с монометаллическим Pd-содержащим образцом. Согласно результатам гидрогенолиза этана, в результате взаимодействия Pd и Rh возможно происходит снижение дисперсности активных частиц, что и является фактором, обуславливающим снижение активности и устойчивости к термической дезактивации. В присутствии BaO взаимодействие Pd и Rh усиливается, что как было показано ранее приводит к значительному снижению активности по сравнению с монометаллическими Pd-содержащими образцами.

4.4 Влияние ВаО на свойства катализаторов на основе твердого раствора церия, циркония и РЗЭ

Ключевая роль твердого раствора на основе циркония, церия и РЗЭ в составе трехмрашрутного катализатора заключается в поддержании соотношения окислителей и восстановителей близким к стехиометрическому. В данных условиях конверсия токсичных компонентов выхлопных газов протекает наиболее эффективно. Введение ПМ позволяет снизить температуру окислительно-восстановительных процессов проходящих на поверхности катализатора на основе твердого раствора церия, циркония и РЗЭ. Это возможно благодаря диссоциативной адсорбции молекулы кислорода, с последующим включением ионов кислорода из газовой фазы в кристаллическую решетку твердого раствора.

Основным критерием оценки эффективности и термостабильности катализаторов на основе церий-содержащих материалов является значение динамической OSC. Данная величина характеризует количество кислорода диффундированного из объема решетки твердого раствора к поверхности катализатора для окисления СО в условиях отсутствия окислителей. Измерения проводятся при различной температуре с целью оценки низкотемпературной и высокотемпературной OSC. Изменение значения OSC после различного вида старений, характеризует устойчивость катализатора к термической дезактивации.

Влияние содержания и типа ПМ представлено на рисунке 4.6. Показано, что увеличение содержание ПМ приводит к росту значения OSC измеренному при 500 °С как в свежем состоянии, так и после проведения процедуры гидротермального старения при 1050 °С в атмосфере влажного азота в течение 4-х часов. Видно, что использование Pd наиболее эффективно для повышения способности материала высвободить кислород из кристаллической решетки. Известно, что существует явление стабилизации Rh в окружении Ce^{3+} с возникновением эффекта сильного взаимодействия с носителем, которое проявляется в диффузии Rh в объем носителя и, как показано на рисунке 4.7 декорирования поверхности активных центров диоксидом церия, что способствует

уменьшению площади контакта с газовой фазой [123]. Кроме того, Rh не выгодно использовать в качестве активного компонента для реализации OSC ввиду его самой высокой стоимости на рынке ПМ, используемых в TWC.

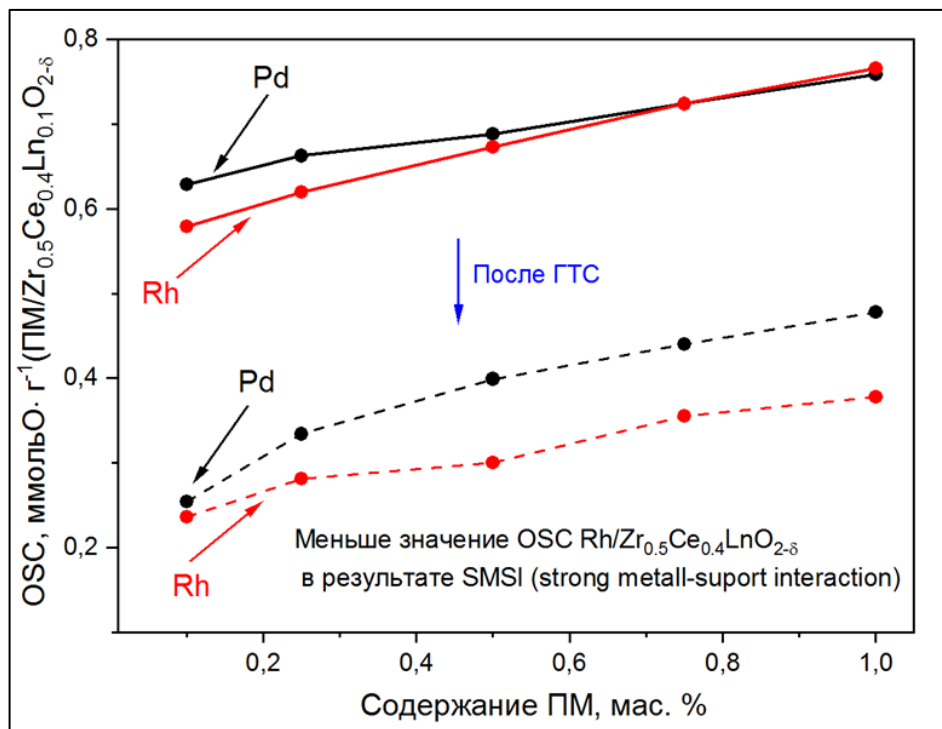


Рисунок 4.6 – Влияние типа и содержания ПМ на значения OSC в свежем состоянии и после гидротермального старения

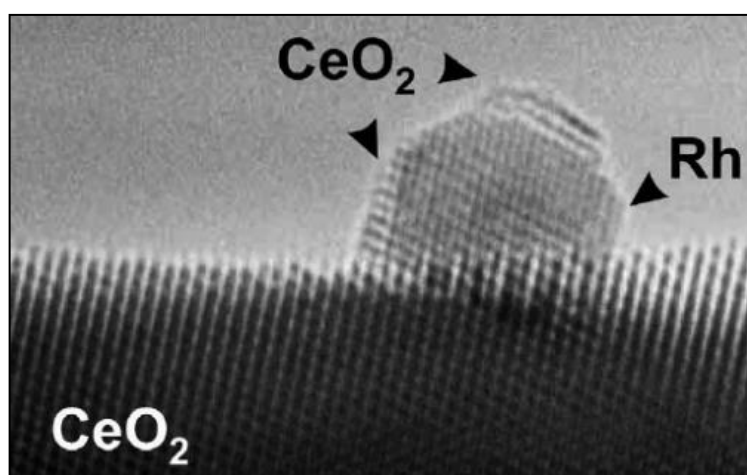


Рисунок 4.7 – ПЭМ снимок в месте сильного взаимодействия Rh и CeO $_2$ [123]

Далее было проведено исследование влияния ВаО на каталитическую активность окисления СО и динамическую OSC Pd-содержащего катализатора на основе твердого раствора циркония, церия и РЗЭ. Результаты измерений для образцов в свежеприготовленном состоянии и после гидротермального старения при 1050 °С в течение 4-х часов приведены на рисунке 4.8. Впервые показано, что ВаО приводит к снижению активности окисления СО, причем как в свежеприготовленном состоянии, так и после ГТС 1050 °С. Также в присутствии ВаО наблюдается резкое снижение значения OSC во всем диапазоне температур. Снижение OSC связано с ухудшением диффузии кислорода в объеме и на поверхности носителя в результате установленного ранее факте деградации структуры и поверхности носителя после взаимодействия с Ва(NO₃)₂ во время измельчения в водной среде.

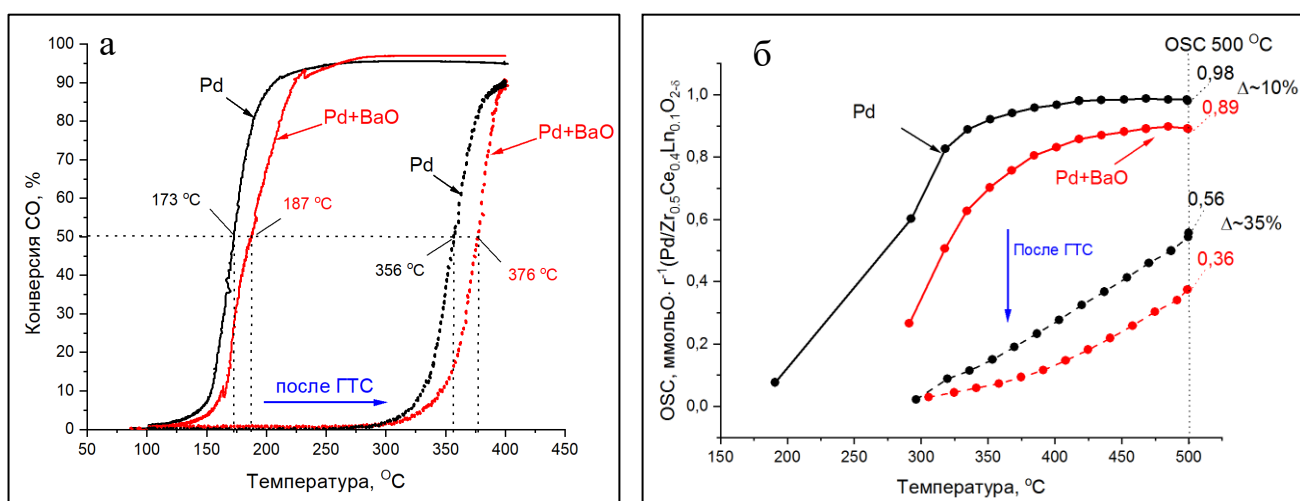


Рисунок 4.8. – Зависимость конверсии СО (а) и значения OSC (б) от температуры для образцов в свежеприготовленном состоянии и после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов

При этом, в имеющихся в открытом доступе источниках, авторы указывают на рост термостабильности в результате образования твердых растворов с ВаО, что способствует улучшению катализаторов на основе твердых растворов церия и циркония [109-112]. Однако, в указанных выше работах представлены результаты исследования лабораторных образцов полученных в основном методом

соосаждения без стадии измельчения в водной среде и формирования покрытия на поверхности блока ячеистой структуры. Кроме того авторы чаще всего указывают на повышение эффективности восстановления NO_x и окисления CH_x , что также наблюдается и для систем на основе оксида алюминия и не является ключевым критерием термостабильности и эффективности катализаторов на основе твердых растворов церия, циркония и РЗЭ.

На рисунке 4.9 представлены изображения ПЭМ ВР частиц образцов Pd-содержащих покрытий на основе твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ без BaO и с BaO после гидротермального старения при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов. Частички для анализа были получены путем соскабливания покрытия со стенок продольных каналов каталитического блока.

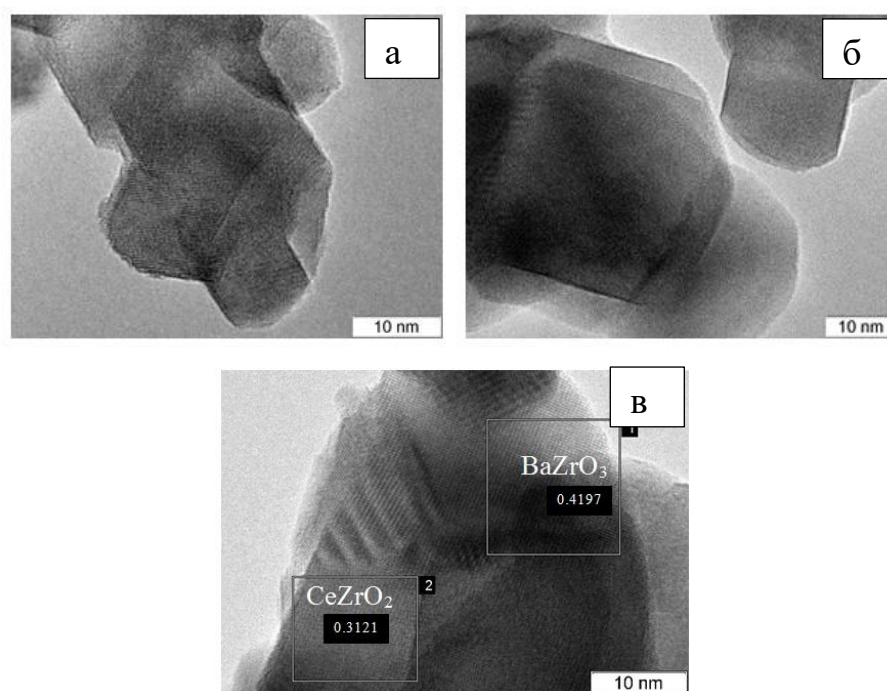


Рисунок 4.9 - ПЭМ ВР изображения частиц Pd-содержащего покрытия на основе твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ после ГТС при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов: а – без BaO, б и в – с BaO

Видно, что морфология образцов без BaO и в его присутствии отличается. Образец без BaO обладает меньшими по размеру первичными частицами, контуры заостренные, есть ступени. Тогда как образец с барием обладает большими

размерами первичных частиц, имеющих округлые контуры. Кроме того, на поверхности материала обнаружена тонкая структура BaZrO_3 , что согласуется с ранее полученными результатами рентгенофазового анализа.

4.5 Выводы

1. В присутствии BaO повышается эффективность окисления CO на монометаллических Pd и Rh содержащих катализаторах на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. Катализатор, содержащий Rh и BaO оказался наиболее устойчивым к термической дезактивации, что вероятно связано с возникновением электродонорного эффекта BaO , который заключается в подавлении перехода Rh в полностью окисленное инактивированное состояние в результате повышения электронной плотности в окружении активных центров.

2. Обнаружен и интерпретирован оригинальный эффект снижения активности окисления CO биметаллических катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. Снижение активности биметаллических Pd-Rh катализаторов вероятно связано с уменьшением дисперсности активных частиц в результате взаимодействия Pd и Rh , которое усиливается в присутствии BaO .

3. Показано, что использование Pd наиболее эффективно для повышения способности твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ высвобождать кислород из кристаллической решетки. Впервые обнаружен эффект снижения активности окисления CO и снижения OSC в присутствии BaO , обусловленное деградацией структуры, поверхности и пористости носителя в результате его взаимодействия с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ во время измельчения в водной среде с последующей термообработкой.

Выявленные закономерности, негативные сочетания и предпочтительные сочетания активных компонентов и промотора будут учитываться при разработке технологии производства трехмаршрутных катализаторов с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

5 РАЗРАБОТКА И ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТРЕХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ВЫСОКОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ

С учетом полученных ранее знаний, касающихся характера изменений ключевых физико-химических свойств носителей после измельчения в воде и растворе нитрата бария, а также влияния локализации активных компонентов и промотора была разработана технология производства трехмаршрутного катализатора с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

Новая технология обеспечивает производство трехмаршрутного катализатора, который представляет из себя комбинацию Rh-содержащего катализатора на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония и оксида бария в качестве промотора, а также Pd-содержащего катализатора на основе твердого раствора циркония, церия и РЗЭ с добавкой оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, изолированных от BaO. Наиболее простым способом реализации данной комбинации является формирование двухслойного покрытия.

5.1 Технологическая схема и производство опытных партий

Технологическая схема получения двухслойных блочных трехмаршрутных катализаторов представлена на рисунке 5.1. Реализация данной технологической схемы предполагает несколько стадий. На первой стадии проводится приготовление двух суспензий с последующим их отдельным измельчением. Приготовление первой суспензии включает подачу оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония и раствор нитрата родия в реактор с раствором нитрата бария с последующим перемешиванием. Приготовление второй суспензии осуществляется подобным образом, только сухая смесь твердого

раствора и оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, а также раствор нитрата палладия подают в реактор с дистиллированной водой.

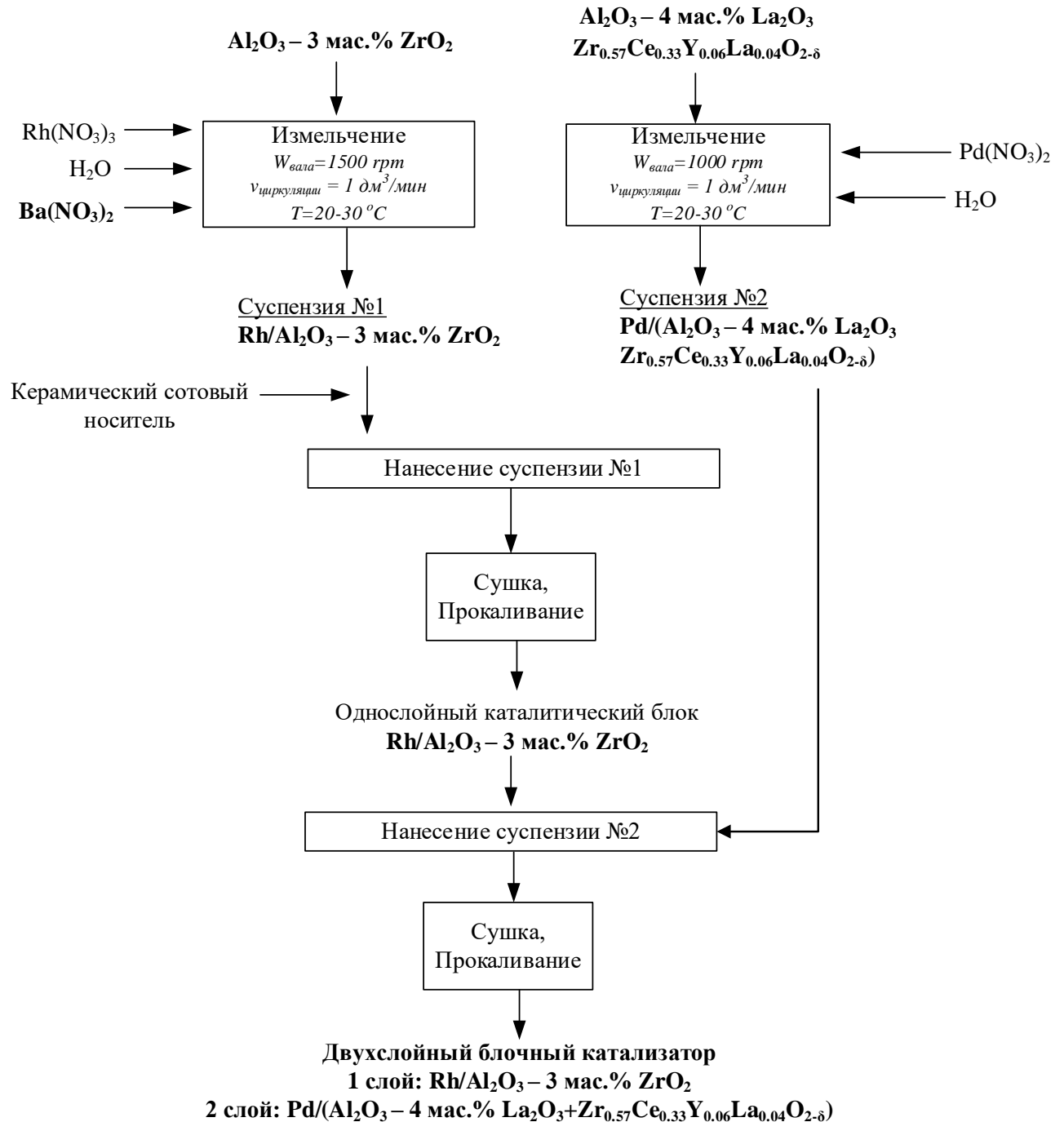


Рисунок 5.1 – Технологическая схема получения двухслойного трехмаршрутного катализатора с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации

Полученные суспензии подвергают отдельному измельчению с помощью бисерной мельницы горизонтальной конструкции. С одной стороны это позволяет изолировать твердый раствор $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ и оксид алюминия, стабилизированный оксидом лантана от ВаО, а с другой обеспечить контакт ВаО, Rh и оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. На следующей стадии осуществляют нанесение покрытия из соответствующих суспензий методом вакуумного всасывания. В первую очередь предполагается нанесение слоя, включающего оксид алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, ВаО и Rh. Сформированный слой на поверхности стенок продольных каналов керамического блока подвергают сушке при 120 °С и обжигу при 500 °С с получением однослойного каталитического блока. Далее поверх первого слоя, осуществляют нанесение внешнего слоя, включающего твердый раствор, оксид алюминия, стабилизированный оксидом лантана и Pd. Полученный двухслойный каталитический блок также подвергают сушке при 120 °С и обжигу при 500 °С.

В ходе опытно-промышленных испытаний были изготовлены две партии каталитических блоков согласно существующему технологическому процессу (ОП-1) и согласно новому технологическому процессу (ОП-2). Процесс, согласно разработанной технологии, отличается только стадиями приготовления суспензии, измельчения и нанесения покрытия, в части комбинирования носителей, а также локализации ПМ и промотора, в качестве которого выступает ВаО. В итоге состав покрытий блочных катализаторов изготовленных по разработанному технологическому процессу и существующему технологическому процессу был идентичным.

5.2 Оборудование и методики проведения испытаний

Динамическую вязкость суспензии готовой для нанесения определяли на вискозиметре Brookfield. Динамическая вязкость определяется по крутящему моменту, действующему на жидкость, находящуюся между вращающимся цилиндрическим телом (шпинделем) и неподвижными стенками цилиндрического сосуда. Крутящий момент измеряется датчиком, фиксирующим отклонение

калиброванной пружины, закрепленной на валу электродвигателя, при вращении вала с подсоединенным шпинделем с постоянной заданной скоростью.

Сплошность покрытия оценивали с помощью рентгентелевизионного комплекса «Артикон-305» или рентгеновской системы контроля «Philips MU 15 F (далее РПУ). Сплошность определили как наличие нанесенной суспензии на внутренней поверхности ячеек блока.

Измерение газодинамического сопротивления (ГДС) осуществляли на установке Munstermann RVM 12/10-30 «Delta P Machine», оснащенной следующими средствами измерения: поплавковый ротаметр газовый ROTA Yokogawa 2061 с пределами измерения от 60 до 700 м³/час и относительной погрешностью измерения расхода воздуха не более 2 %, оптическим микроманометр ОМ6 с пределами измерения от 0 до 75 мм рт. ст., класса точности 1,0, барометр-анероид типа БАММ-1 с пределами измерения от 80 до 106 кПа и ценой деления 0,1 кПа.

Оценку адгезии покрытия проводили по методу, предусматривающему нагрев пробы в печи до заданной температуры, выдержку, охлаждение до комнатной температуры и продувку сердечников сжатым воздухом. Адгезию определяли по величине относительной потери массы покрытия в процентах.

Химический состав исходных носителей, а также содержание палладия и родия в блоке каталитическом анализировали методом PCA на рентген-флуоресцентном спектрометре S8 TIGER. Для определения содержания платиновых металлов часть блока каталитического измельчали до состояния порошка и прессованием готовили два излучателя в виде таблеток.

Измерение каталитической активности и кислородной емкости модельных каталитических блоков, а также проведение искусственного старения в атмосфере влажного азота осуществляли также как это было описано в параграфе 4.2.

Испытания каталитических блоков проводили в составе ТПГНС аналогичной по конструкции 21129-1203008-00 на автомобиле Lada Vesta 1.6 л (106 л.с.) в комплектации под требования Евро-6 (с, d). Испытания проводили согласно ездовому циклу NEDC на роликовом стенде AP500 SCHENCK (испытание типа I),

оборудованном газоаналитической системой HORIBA VULKAN 22, представленном на рисунке 5.2, согласно правилам ЕЭК ООН №83 [124]. Перед испытанием транспортное средство проходило предварительную подготовку, включающую трехкратное выполнение загородного цикла. Затем автомобиль выдерживался в течение 12 часов, для достижения температуры помещения.



Рисунок 5.2 – Автомобиль Lada Vesta 1.6 л во время испытаний каталитического блока в составе ТПГНС на роликовом стенде AP500 SCHENCK

Цикл вождения NEDC, который представлен на рисунке 5.3, является действующим для норм от Евро-2 до Евро-6b [124]. Данный цикл состоит из городской и загородной фазы испытания. В рамках данного испытания задействуется сравнительно небольшой набор режимов работы двигателя. Это имеет низкую адекватность реальным условиям эксплуатации, и кроме того позволяет современной системе управления двигателем распознавать этот тип испытания и переходить на «экологичный» режим, например при сертификации. Тем не менее, по результатам такого испытания можно определять справился ли катализатор с проблемой «холодного старта» и достаточно ли его эффективности для нейтрализации выбросов на максимальных объемных скоростях автомобиля.

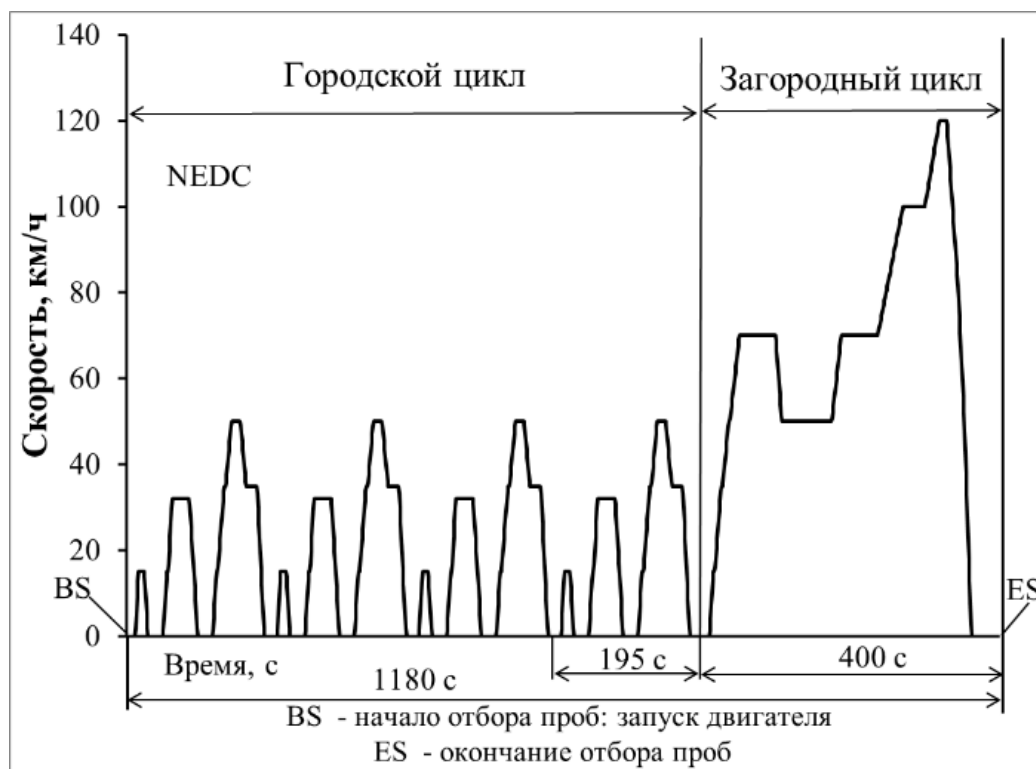


Рисунок 5.3 – Цикл вождения NEDC для испытаний автомобиля на динамометрическом стенде

Старение каталитических блоков проводили на моторном стенде представленном на рисунке 5.4, включающем двигатель 21 127 и динамометрическую машину HORIBA DYNAS LI 145. Порядок работ по старению каталитических блоков в потоке отработавших газов двигателя, установленного на стенд, прописан в правилах ЕЭК ООН 83-07 (испытание тип V). [124]. Каталитический блок упаковывается в корпус нейтрализатора через термоизоляционную алюмосиликатную прокладку. В каталитический блок устанавливаются 2 термопары, таким образом, чтобы их измерительные элементы (кончики) находились в толще каждого каталитического блока. Термопары должны быть пригодны к применению согласно сроку годности. При работе по настроенному циклу следует провести измерение температуры катализатора с частотой не менее 1 Гц в течение не менее 20 мин. Термопары устанавливаются на расстояние 1 и 2 дюйма от входа в каталитический блок.

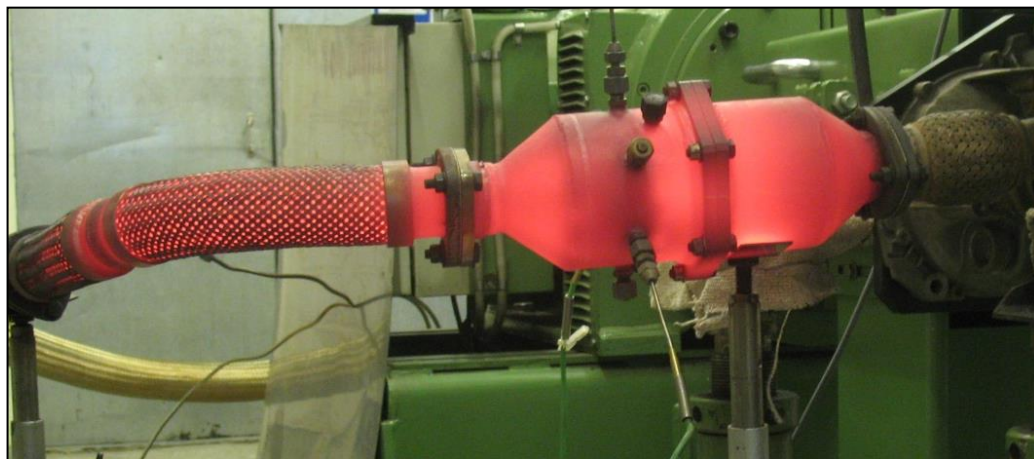


Рисунок 5.4 – Моторный стенд для старения каталитических блоков в потоке отработавших газов двигателя согласно правилам ЕЭК ООН №83-07

Приготовление макетов блочных катализаторов

Из каждой опытной партии был отобран каталитический блок, для распила, согласно схеме представленной на рисунке 5.5. Модельные каталитические блоки №1, №2 и №3 подвергались тесту на адгезию. Тест на каталитическую активность проводился над образцами №4, 5 и 6. Для определения содержания ПМ в каталитическом блоке методом рентгеноспектрального анализа использовался порошковый образец каталитического блока полученный путем размола $\frac{1}{4}$ образца.

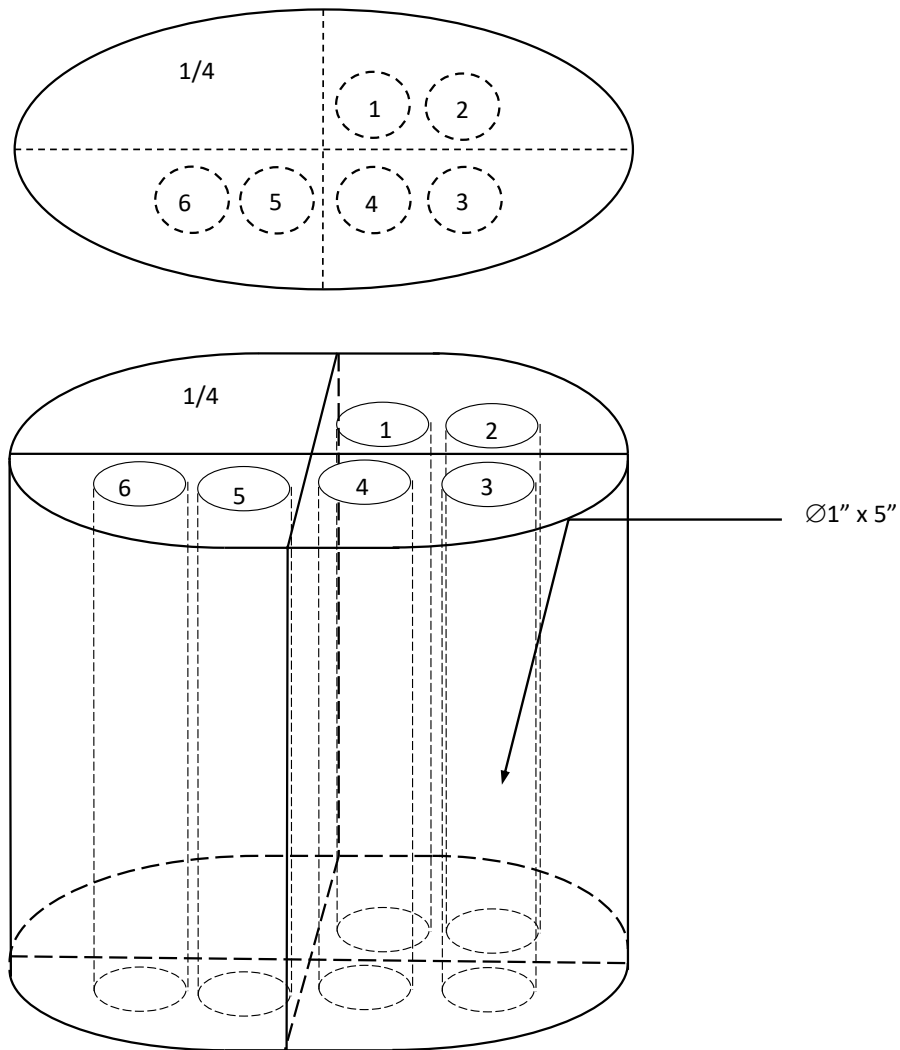


Рисунок 5.5 – Схема реза опытных образцов каталитических блоков

5.3 Результаты сравнительных опытно-промышленных испытаний

В ходе работы были проведены сравнительные исследования физико-химических свойств суспензий, испытания модельных и полноформатных каталитических блоков в условиях модельной газовой смеси и реального выхлопа автомобиля, соответственно. Кроме того, было проведено сравнение качества адгезии покрытий, сплошности покрытия и газодинамического сопротивления.

5.3.1 Физико-химические свойства суспензий и оценка качества опытных образцов каталитических блоков

В таблице 5.1 приведены физико-химические параметры полученных суспензий. Перед измерением основных физико-химических параметров содержание твердого для всех суспензий было сведено к минимально достигнутому после измельчения, путем разбавления дистиллированной водой. Таким образом, содержание твердого во всех суспензиях после измельчения составило около 37 мас. %. Различие значения pH обусловлено различным количеством введенных азотнокислых растворов, содержащих ПМ. Наименьшим значением pH характеризуется суспензия на основе твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-8}$, оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана и $Pd(NO_3)_2$. Это связано с необходимостью создания высокого массового содержания Pd на поверхности твердого раствора, с целью обеспечения заданной загрузки ПМ и соотношения Pd:Rh при нанесении покрытий.

Таблица 5.1 – Физико-химические параметры суспензий изготовленных в рамках опытно-промышленных испытаний

Суспензия		W _{тв.} , мас. %	pH, ед.	D ₉₀ , мкм	Вязкость, сР
ОП-1		37,0	5,2	8,8	1069
ОП-2	Суспензия №1		6,2	9,1	623
	Суспензия №2		3,8	8,0	2716

Это также вероятно приводит к росту вязкости для данной суспензии, что расширяет диапазон варьирования вязкости при настройке процесса аспирации. Благодаря этому удалось осуществить двухстороннее нанесение данной суспензии, что особенно важно при технологии двухслойного покрытия с целью снижения временных затрат на изготовление единицы продукции. Размер частиц в суспензиях был достигнут до значения не более 10 мкм по параметру D₉₀.

Для изготавливаемых суспензий был проведен анализ размера частиц на различных стадиях измельчения. Результаты измерения размера частиц по параметру D₉₀ в зависимости от количества энергии затраченной на процесс

измельчения представлена на рисунке 5.6. Показано, что суммарная длительность измельчения для достижения требуемого размера частиц суспензии при реализации отдельного измельчения составляет 15 минут, что в 2 раза ниже, чем в случае измельчение смеси, содержащей все используемые носители.

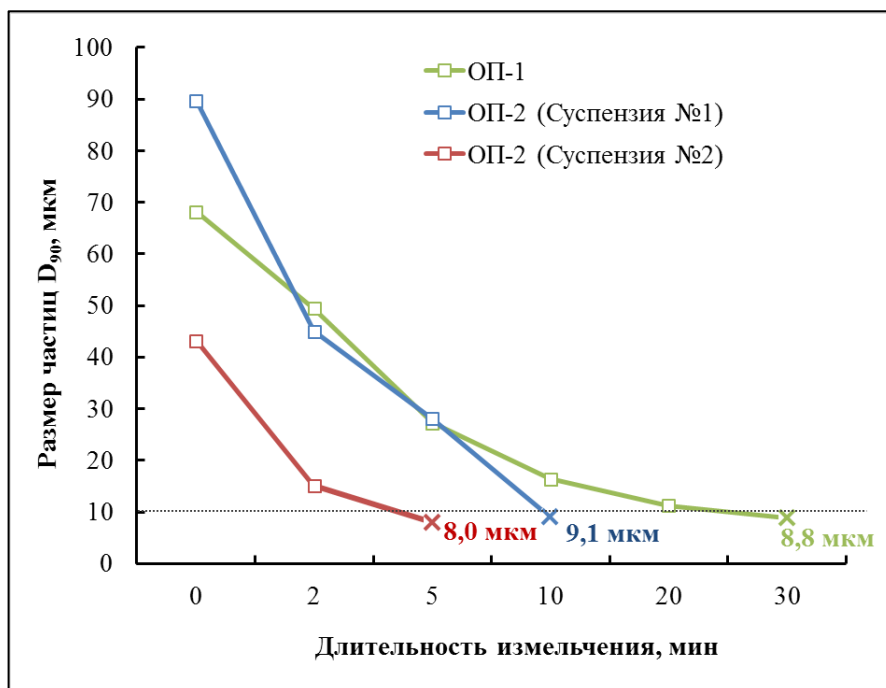


Рисунок 5.6 - Зависимость размера частиц суспензий от затраченной удельной энергии

Таким образом, реализация новой разработанной технологии помимо обсуждаемых выше технологических преимуществ, связанных с сохранением ключевых свойств оксидных носителей и возможностью варьирования состава, в том числе локализацию ПМ и промотора, позволяет снизить энергозатраты на стадии измельчения, за счет снижения длительности измельчения суспензий.

На этапе нанесения покрытия методом вакуумного всасывания осуществлялся контроль привеса массы блока и сплошности покрытия с целью подбора параметров процесса нанесения, обеспечивающих максимальный забор суспензий и формирование тонкослойного покрытия на всей внутренней поверхности стенок продольных каналов керамического блока. В ходе изготовления каталитических блоков для всех изделий была соблюдена суммарная

загрузка твердого вещества равная 150 г/дм^3 . Наблюдаемые отклонения от загрузки твердого вещества на объем блока не превышали предельных значений.

При изготовлении каталитических блоков с двухслойным покрытием загрузка твердого вещества для нанесения первого слоя составляла 105 г тв./дм^3 , а при нанесении второго слоя 45 г тв./дм^3 . Тогда как нанесение однослойного покрытия подразумевает разовую загрузку в количестве 150 г/дм^3 . В связи с этим, при изготовлении каталитических блоков с двухслойным покрытием, навеска суспензий была меньше, чем в случае изготовления каталитического блока с однослойным покрытием. И как видно на снимках, полученных с помощью рентгенопросвечивающей установки представленных на рисунке 5.7, это позволяет наносить покрытие с двух сторон более равномерно без образования перекрытия в центре каталитического блока. Тогда как, в случае каталитических блоков с однослойным покрытием наблюдается темный участок, указывающий на перекрытие слоев, нанесенных с разных сторон.

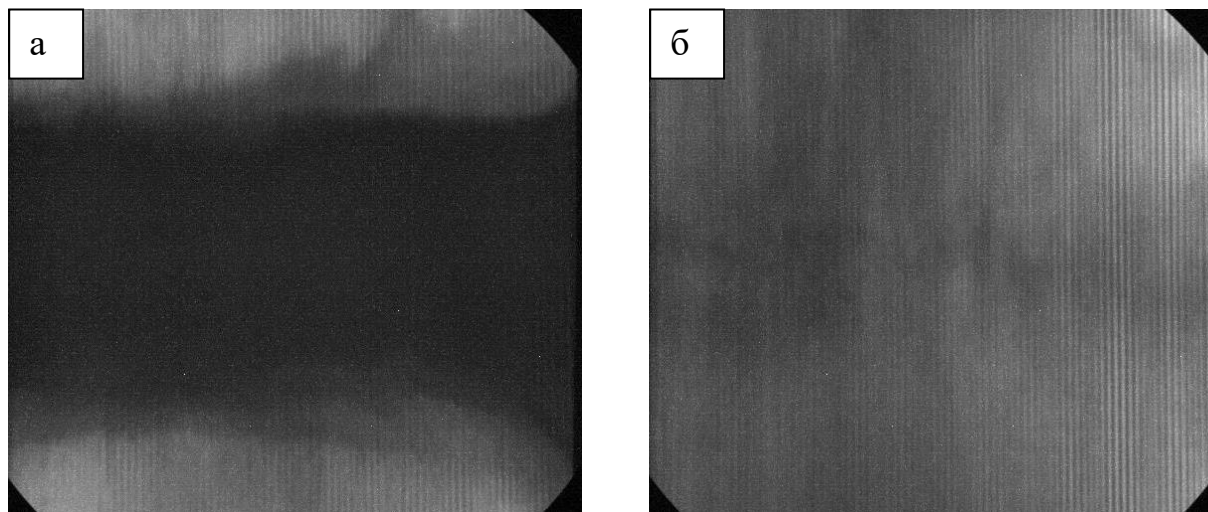


Рисунок 5.7 – Рентгеновские снимки образцов каталитических блоков с однослойным покрытием (а) и двухслойным покрытием, изготовленному по новому технологическому процессу (б)

Очевидно, что наличие перекрытия приводит к неравномерному распределению содержания ПМ по длине блока, поэтому на данном участке каталитического блока возможны локальные перегревы ввиду более высокого

содержания ПМ, что может приводить к ускоренной термической дезактивации катализатора.

На рисунке 5.8 представлены результаты измерения газодинамического сопротивления каталитических блоков с однослойным и двухслойным покрытием. Формирование равномерного покрытия без перекрытия в центре блока, в котором возможно образование узких участков в результате увеличения толщины слоя или полное закупоривание ячеек, способствует снижению газодинамического сопротивления. В целом оба варианта каталитических блоков не превышают требования к максимальному газодинамическому сопротивлению, составляющие 510 Па и 2050 Па при расходе воздуха 100 м³/час и 250 м³/час, соответственно.

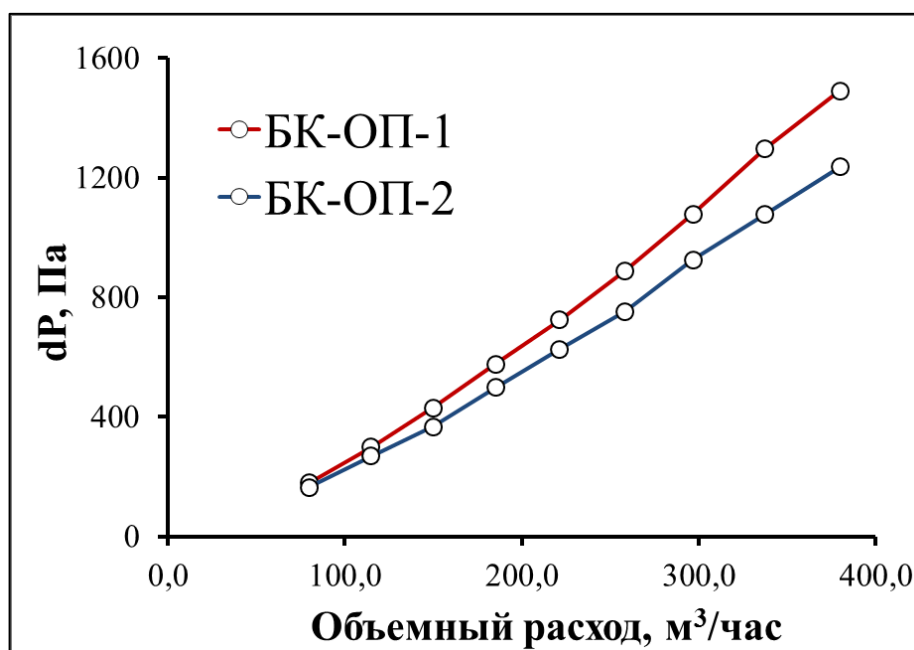


Рисунок 5.8 - Газодинамическое сопротивление образцов каталитических блоков с однослойным покрытием и с двухслойным покрытием, изготовленным по новому технологическому процессу

Результаты высокотемпературного теста на адгезию представлены в таблице 5.2. Видно, что покрытия характеризуются высокой степенью адгезии к поверхности керамического блока.

Таблица 5.2 – Результаты высокотемпературного теста на адгезию

Образец	Потери покрытия, %
ОП-1	1,3
ОП-2	0,6

Результаты определения содержания ПМ методом рентгеноспектрального анализа приведены в таблице 5.3. Отклонение содержания ПМ от заданной загрузки равной 1,2 г/дм³ не превышает предельные значения и обусловлено инструментальной погрешностью. Соотношение Pd:Rh для всех образцов каталитических блоков оказалось практически равным 5:1.

Таблица 5.3 – Содержание ПМ при однослойном и двухслойном покрытиях

Образец	Элемент	Содержание ПМ, г/блок	Содержание ПМ, г/дм ³
ОП-1, однослойное покрытие	Pd	1,61	1,20
	Rh	0,32	
ОП-2, двухслойное покрытие	Pd	1,63	1,21
	Rh	0,32	

5.3.2 Испытание однослойных и двухслойных модельных каталитических блоков

На рисунке 5.9 представлены значения T_{50} конверсии токсичных компонентов газовой смеси, имитирующей выхлоп ДВС, для модельных образцов каталитических блоков в свежеприготовленном состоянии и после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов. В свежеприготовленном состоянии модельный каталитический блок с двухслойным покрытием демонстрирует лучшую активность по сравнению с однослойным покрытием, изготовленному по существующему технологическому процессу. Наибольшее различие каталитической активности проявляется в

процессах окисления CO и C_nH_m – разница в значениях T_{50} составляет 36 °C и 40 °C, соответственно. Термическая обработка катализаторов при температуре 1050 °C в атмосфере влажного азота в отсутствие кислорода является наиболее агрессивным видом старения. После проведения ГТС наблюдается значимое снижение активности для обоих образцов. Однако, образцы с двухслойным покрытием, изготовленным согласно новому технологическому процессу характеризуются гораздо большей активностью. Также как и в свежем состоянии, повышение активности проявляется особенно ярко в процессах окисления CO и HC. Разница в значениях T_{50} составляет 32 °C и 33 °C, соответственно.

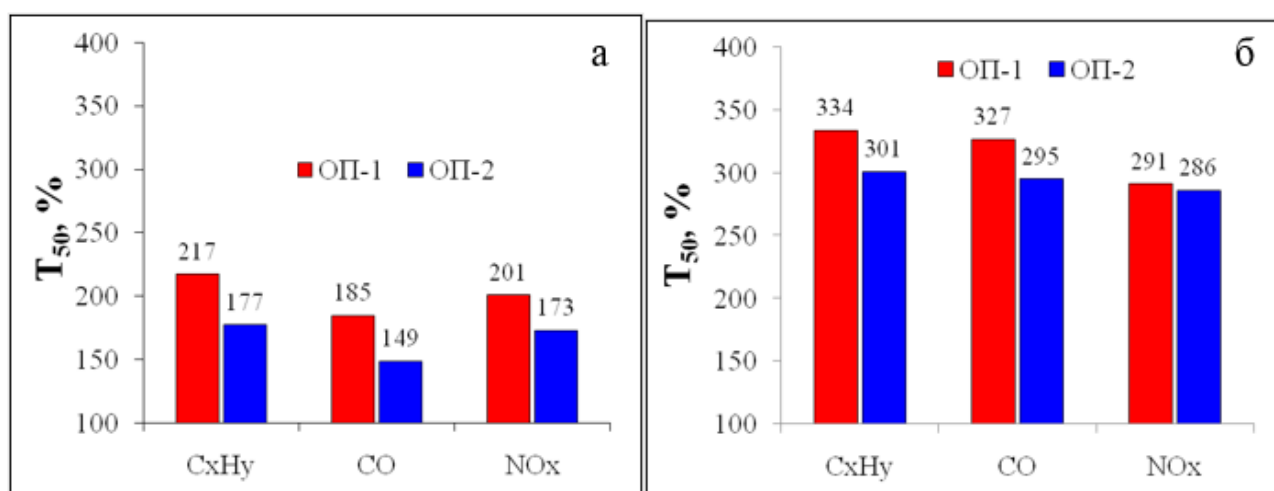


Рисунок 5.9 - Температура 50% конверсии компонентов газовой смеси (T_{50}) для образцов модельных каталитических блоков в свежеприготовленном состоянии (а) и после ГТС(б)

Главным индикатором негативного взаимодействия BaO и твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ является снижение кислородной емкости. Очевидно, что в случае двухслойного варианта покрытия, твердый раствор будет изолирован от оксида бария. В случае однослойного покрытия, изготовленного по существующему технологическому процессу, вероятность взаимодействия твердого раствора и оксида бария будет максимальной. На рисунке 5.10 представлены результаты измерения динамической кислородной емкости для образцов модельных каталитических блоков в свежем состоянии и после ГТС при

1050 °С в течение 4-х часов. Показано, что двухслойное покрытие характеризуется гораздо большей кислородной емкостью в свежеприготовленном состоянии, чем однослойное покрытие. При этом после ГТС разница в значениях кислородной емкости при 500 °С составляет 32 %.

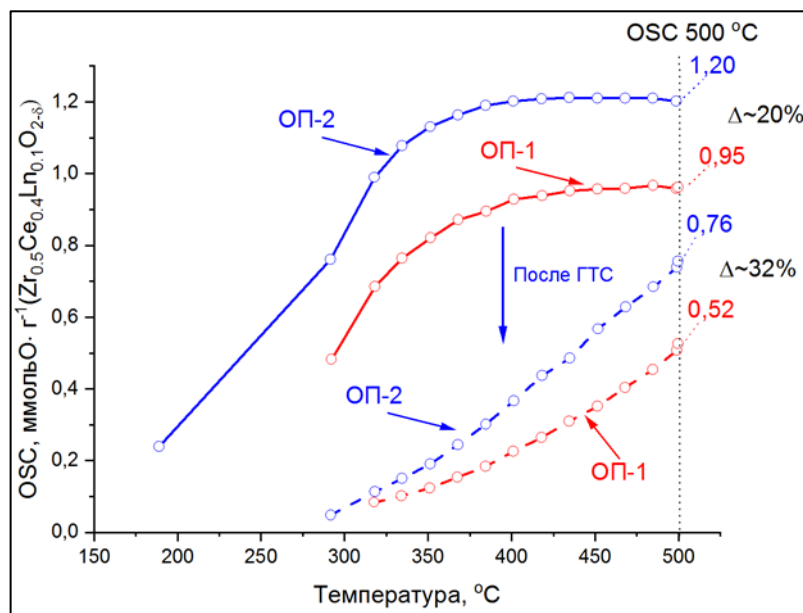


Рисунок 5.10 - Динамическая кислородная емкость для образцов модельных каталитических блоков в свежеприготовленном состоянии и после ГТС

Таким образом, согласно результатам испытаний модельных каталитических блоков реализация новой технологии позволяет повысить каталитическую активность конверсии всех токсичных компонентов выхлопа, а также повысить кислородную емкость как в свежеприготовленном состоянии, так и после проведения гидротермального старения.

5.3.3 Испытания опытных образцов каталитических блоков в составе трубы приемной глушителя с нейтрализатором в сборе

В таблицах 5.4 и 5.5 приведены результаты испытаний образцов каталитических блоков в свежем состоянии и после старения, соответственно, представленные в виде удельных выбросов CO, CH_x и NO_x (в мг/км) за ездовой

цикл. В приложениях А и Б приведены акт и протокол испытаний опытных образцов, изготовленных в рамках диссертационной работы по новому технологическому процессу, соответственно. Также указаны нормы «Евро-6» для указанных загрязнителей без учета и с учетом инженерного запаса. Оба варианта образцов каталитических блоков в свежем состоянии прошедшие испытания согласно ездовому циклу NEDC выполнили нормы Евро-6 с инженерным запасом по всем загрязнителям. Однако, образец с двухслойным покрытием проявил наибольшую активность в окислении СО и СН_х, удельные выбросы которых составили 0,379 мг/км и 0,021 мг/км. А в процессе восстановления NO_х преимущество каталитического блока с двухслойным покрытием оказалось менее значимым.

Таблица 5.4 – Удельные выбросы загрязнителей за ездовой цикл NEDC для образцов в свежем состоянии

Образец	СО мг/км	СН _х , мг/км	NO _х , мг/км
ОП-1	0,387	0,027	0,007
ОП-2	0,379	0,021	0,006
Евро-6	1,000	0,100	0,060
Евро-6 с инж. запасом	0,450	0,050	0,024

После старения оба варианта катализаторов также обеспечивают выполнение норм Евро-6 с учетом инженерного запаса. Так же как и в свежем состоянии, каталитический блок с двухслойным покрытием оказался более эффективным в процессах конверсии всех измеряемых токсичных компонентов выхлопных газов. При этом данный образец с двухслойным покрытием проявил значительно более высокую активность в окислении СО. Разница в значениях удельного выброса СО за весь ездовой цикл для образцов каталитических блоков с двухслойным и однослойным покрытием оказалась существенной и составила 0,149 мг/км. Таким образом, опытный образец трехмаршрутного катализатора, изготовленный по разработанной технологии характеризуется более высокой каталитической

активностью и устойчивостью к термической дезактивации по сравнению с опытным образцом, изготовленным по существующему технологическому процессу.

Таблица 5.5 - Удельные выбросы загрязнителей за ездовой цикл NEDC для состаренных образцов

Образец	СО мг/км	СН _x , мг/км	NO _x , мг/км
ОП-1	0,744	0,044	0,018
ОП-2	0,595	0,036	0,016
Евро-6	1,000	0,100	0,060
Евро-6 с инж. запасом	0,800	0,080	0,048

Это подтверждает повышение эффективности окисления СО и СН_x на 20%, а также NO_x на 10% после проведения старения согласно стандартному стендовому циклу. Кроме того, повышение эффективности катализатора создает потенциал для снижения содержания платиновых металлов.

5.4 Выводы

1. Разработана технологическая схема получения двухслойного трехмаршрутного катализатора. В рамках опытно-промышленных испытаний изготовлены две партии каталитических блоков в количестве 50 единиц. Проведены сравнительные испытания технологического процесса изготовления суспензий и каталитических блоков. Получены данные о физико-химических свойствах суспензий различного состава, такие как размер частиц, значение рН, содержание твердого вещества, а также динамической вязкости. Проведены сравнительные испытания модельных каталитических блоков, изготовленных путем высверливания из полноформатных каталитических блоков. Получены данные о химическом составе каталитических блоков, каталитической активности модельных каталитических блоков в процессах конверсии токсичных компонентов модельной газовой смеси, имитирующей состав выхлопных газов ДВС, а также

проведены испытания полноформатных каталитических блоков в составе ТПГНС аналогичной по конструкции 21129-1203008-00 на автомобиле Lada Vesta 1.6 л (106 л.с.) в комплектации под требования Евро-6 (с, d) по ездовому циклу NEDC.

2. Установлено, что энергозатраты при реализации отдельного измельчения носителей в водной среде оказались в 2 раза ниже, чем в случае измельчения смеси всех носителей.

Показано, что в случае реализации нового способа получения, нанесение покрытия осуществляется более равномерно с двух сторон без образования перекрытия, что способствует более равномерному распределению ПМ по длине каталитического блока и снижению газодинамического сопротивления.

3. Модельные каталитические блоки с двухслойным покрытием характеризовались более высокой каталитической активностью в процессах конверсии токсичных компонентов модельной газовой смеси как в свежем состоянии, так и после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов. Кроме того, двухслойное покрытие характеризуется гораздо большей кислородной емкостью в свежеприготовленном состоянии, чем однослойное покрытие. При этом после ГТС разница в значениях кислородной емкости при 500 °С составляет 32 %.

Согласно результатам испытаний полноформатных каталитических блоков, двухслойные катализаторы характеризуются более высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги исследований

На основании проведенного анализа имеющейся в свободном доступе литературы сформулирована цель работы, заключающаяся в разработке новой технологии производства трехмаршрутных катализаторов с повышенной активностью и устойчивостью к термической дезактивации. Была выдвинута гипотеза, что проведение стадии измельчения может оказывать влияния на свойства материалов носителей и каталитических систем в целом, которая определяет научно-техническую проблему и задачи диссертационного исследования.

Впервые показано, что измельчение носителей в воде приводит к снижению термостабильности их структуры, поверхности и пористости. Установлен механизм деградации поверхности и пористости носителя после измельчения в воде и последующей термообработки, который заключается в гидратации и гидроксिलировании поверхности носителей, что приводит к ускорению рекристаллизации, которая сопровождается спеканием пор и снижением удельной поверхности. В случае стабилизированного оксида алюминия гидроксिलирование поверхности приводит к снижению стабилизирующего эффекта в результате агломерации частиц стабилизатора и впоследствии к формированию зародышей критического размера для фазового перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Установлен механизм влияния присутствия нитрата бария во время измельчения на процесс деградации структуры, поверхности и пористости носителей. Показано, при измельчении в растворе нитрата бария происходит хемосорбция соли на поверхности носителей, что сопровождается ее дегидроксिलированием. Это способствует повышению термостабильности нестабилизированного оксида алюминия, в результате дегидроксिलирования и возникновения стабилизирующего действия BaO, который является продуктом разложения $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ адсорбированного на поверхности носителя. В случае оксида алюминия стабилизированного диоксидом циркония в результате

дегидроксилирования предотвращается агломерация $t\text{-ZrO}_2$ и фазовый переход в $m\text{-ZrO}_2$, что позволяет частично стабилизировать структуру носителя и повысить термостабильность поверхности и пористости носителя. В случае оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, в присутствии BaO было обнаружено формирование и агломерация отдельных фаз алюмината бария и алюмината лантана, что привело к снижению стабилизирующего действия оксида лантана и сопровождалось снижением удельной поверхности и пористости носителя. В случае твердого раствора церия, циркония и РЗЭ механизм деградации поверхности и пористости после измельчения в растворе нитрата бария и последующей термообработке заключается в фазовой сегрегации твердого раствора, в результате взаимодействия BaO и ZrO_2 с образованием фазы цирконата бария, что сопровождается ускорением процессов рекристаллизации и приводит к резкому снижению удельной поверхности и пористости носителя.

Катализатор, содержащий Rh и BaO оказался наиболее устойчивым к термической дезактивации, что вероятно связано с возникновением электродонорного эффекта BaO, который заключается в подавлении перехода Rh в полностью окисленное инактивированное состояние в результате повышения электронной плотности в окружении активных центров.

Обнаружен и интерпретирован оригинальный эффект снижения активности окисления CO биметаллических катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония. Снижение активности биметаллических Pd-Rh катализаторов вероятно связано с уменьшением дисперсности активных частиц в результате взаимодействия Pd и Rh, которое усиливается в присутствии BaO.

Показано, что использование Pd наиболее эффективно для повышения способности твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ высвободить кислород из кристаллической решетки. Впервые обнаружен эффект снижения активности окисления CO и снижения OSC в присутствии BaO, обусловленный деградацией структуры, поверхности и пористости носителя в результате его взаимодействия с $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ во время измельчения в водной среде с последующей термообработкой.

По результатам проведенных исследований разработана новая технология получения двухслойного трехмаршрутного катализатора с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации. Проведенные опытно-промышленные испытания каталитических блоков и технологического процесса их изготовления подтвердили результаты, полученные в процессе лабораторных исследований. Ключевые результаты диссертационного исследования нашли отражение в разработках и выпускаемой продукции ООО «Экоальянс» г. Новоуральск (Приложение В).

Рекомендации по внедрению

Для внедрения разработанной технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации рекомендуется провести корректировку реологических свойств суспензий с целью реализации двухстороннего процесса нанесения покрытия, что подразумевает исключение стадии промежуточной сушки после нанесения с каждой из сторон каталитического блока. Это будет способствовать снижению затрат времени на изготовление единицы продукции.

Также рекомендуется включить в перечень входного контроля сырья для производства TWC проведение исследования влияния измельчения в водной среде на термостабильность структуры, поверхности и пористости носителей.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Разработанная в ходе диссертационного исследования технология имеет ряд преимуществ, а именно сохранение термостабильности носителей, возможность варьировать состав суспензий, в том числе локализацию ПМ и промотора, а также снижение энергозатрат на стадии измельчения. Последующие разработки должны быть направлены на снижение содержания ПМ в составе TWC с целью реализации потенциального экономического эффекта в 300 млн рублей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

ДВС	Двигатель внутреннего сгорания
TWC	Three-Way Catalyst (Трехмаршрутный катализатор)
ПМ	Платиновые металлы
РЗЭ	Редкоземельные элементы
T ₅₀	Температура 50 %-ой конверсии
СН _x	Углеводороды
NO _x	Оксиды азота
ЕЭК ООН	Европейская экономическая комиссия организации объединённых наций
NEDC	New European Drive Cycle (Новый европейский цикл вождения)
OSC	Oxygen Storage Capacity (кислородная емкость)
РСА	Рентгеноспектральный анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
БЭТ	Метод математического описания физической адсорбции, предложенный Брауном, Эмметом и Теллером
ВН	Метод математического описания физической адсорбции, предложенный Barrett, Joyner и Halenda
ПКР	Параметр кристаллической решетки
pH _{т.н.з}	pH точки нулевого заряда
ФТС	Форсированное термическое старение
ПЭМ ВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ТПГНС	Труба приемная глушителя с нейтрализаторов в сборе

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shelef, M. Twenty-five years after introduction of automotive catalyts: what next? / M Shelef, R.W. McCabe // Catalysis Today. – 2000. – V. 62. – P. 35-50. DOI 10.1016/S0920-5861(00)00407-7.
2. Gandhi, H.S. Effects of sulphur on noble metal automotive catalyts / H.S. Gandhi, M. Shelef // Applied Catalysis. – 1991. – V. 77 – P. 175-186. DOI 10.1016/0166-9834(91)80063-3.
3. Catalyst for treating exhaust gas from internal combustion engine : пат. 4 006 03 US Patent / E. Hirschberg, C. Meguerian, F. Rakovsky; патентообладатель Standard Oil Company; опубл. 01.02.1977.
4. Gandhi, H.S. Automotive exhaust catalysis / H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe // Journal of Catalysis. – 2003. – V. 216 – P. 433-442. DOI 10.1016/S0021-9517(02)00067-2.
5. Tracking the United States Congress [Электронный ресурс]: S. 1630 — 101st Congress: Clean Air Act Amendments of 1990, 1989. URL : <https://www.govtrack.us/congress/bills/101/s1630> (дата обращения: 22.04.2022).
6. United Nation Climate Change [Электронный ресурс]: Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change, 2009. URL : <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.html> (дата обращения: 22.04.2022)
7. Official Journal of the European Union [Электронный ресурс]: Regulation (EC) No 1221/2008 of the European Parliament and of the Council, 2009. [https://eur-lex.europa.eu/legal_content/en/txt/html/?uri=OJ:L:2009:342:FULL\\$from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal_content/en/txt/html/?uri=OJ:L:2009:342:FULL$from=EN) (дата обращения 22.04.2022).
8. European Commission [Электронный ресурс]: Press release, European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions, Brussels, 14 July 2021, 2021. URL : https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_3541 (дата обращения 22.04.2022).

9. Cornell Law School [Электронный ресурс]: Cal. Code Regs. Tit. 13, § 1961.2 - Exhaust Emission Standards and Test Procedures - 2015 and Subsequent Model Passenger Cars, Light-Duty Trucks, and Medium-Duty Vehicles, URL : <https://www.law.cornell.edu/regulations/california/Cal-Code-Regs-Tit-13-SS-1961-2> (дата обращения 22.04.2022).

10. Денисов, С.П. Катализ в автомобильной отрасли. Взаимное развитие и современное состояние/ С.П. Денисов, Е.А. Аликин, Е.О. Бакшеев, В.Н. Рычков // Катализ в промышленности. – 2023. – № 23, – С. 75-81. DOI 10.18412/1816-0387-2023-1-75-81.

11. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 018/2011. О безопасности колесных транспортных средств : утвержден решением комиссии таможенного союза от 9 декабря 2011 г. №877

12. Zhang, Z. Combustion, performance and particulate matter emissions analysis of operating parameters on a GDI engine by traditional experimental investigation and Taguchi method / Z. Zhang, W. Hong, F. Xie, Y. Su [et al.] // Energy Conversion and Management – 2018. – V. 164. – P. 344-352. DOI 10.1016/j.enconman.2018.03.017.

13. Bahreini, R. Characterizing Emissions and Optical Properties of Particulate Matter from PFI and GDI Lightduty Gasoline Vehicles / R. Bahreini, J. Xue, K. Johnson, T. Durbin, [et. al.] // Journal Aerosol Science. – 2015. – V. 90. – P. 144-153. DOI 10.1016/j.jaerosci.2015.08.011

14. European Environmental Agency [Электронный ресурс]: Regulation (EC) No 715/2007 on type approval of motor vehicles, URL: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:171:0001:0016:EN:PDF> (дата обращения 22.04.2022)

15. Jong, W. Clean diesel and dirty scandal: The echo of Volkswagen's dieselgate in an intra-industry setting / W. Jong, V. Linde // Public Relations Review. – 2022. – V. 48. – № 1. – 102146. DOI 10.1016/j.pubrev.2022.102146.

16. Simmons, W.A. Estimations of primary nitrogen dioxide exhaust emissions from chemiluminescence NO_x measurements in a UK road tunnel / W.A. Simmons, P.W.

Seakins // *Science of the Total Environment*. – 2012. – V. 438. – № 1. – P. 248-259. DOI 10.1016/j.scitotenv.2012.08.050.

17. Fameli, K.M. Development of a road transport emission inventory for Greece and the Greater Athens Area: Effects of important parameters / K.M. Fameli, V.D. Assimakopoulos // *Science of the Total Environment*. – 2015. – V. 505. – № 1. – P. 770-786. DOI 10.1016/j.scitotenv.2014.10.015.

18. Feng, X. Experimental study on the nitrogen dioxide and particulate matter emissions from diesel engine retrofitted with particulate oxidation catalyst / X. Feng, Y. Ge, C. Ma, J. Tan, X. Wang // *Science of the Total Environment*. – 2014. – V. 472. – № 15. – P. 56-62. DOI 10.1016/j.scitotenv.2013.11.041.

19. EUR-Lex [Электронный ресурс]: Commission Regulation (EU) 2016/646 of 20 April 2016 Amending Regulation (EC) no 692/2008 as Regards Emissions from Light Passenger and Commercial Vehicles (Euro 6) European Commission (2016), URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2016/646/oj> (дата обращения 22.04.2022).

20. Geng, P. Experimental investigation on NO_x and green house gas emissions from a marine auxiliary diesel engine using ultralow sulfur light fuel / P. Geng, Q. Tan, C. Zhang, L. Wei, K. Jiang // *Science of the Total Environment*. – 2016. – V. 572. – № 1. – P. 467-475 DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.08.047.

21. Yamada, H. Simultaneous measurements of on-road/in-vehicle nanoparticles and NO_x while driving: Actual situations, passenger exposure and secondary formations / H. Yamada, R. Hayashi, K. Tonokura // *Science of the Total Environment*. – 2016. – V. 563–564. – № 1. – P. 944-955. DOI 10.1016/j.scitotenv.2015.11.093.

22. Emissions Analytics [Электронный ресурс] : Euro 8: Rethinking Vehicle Emissions Fundamentally (2021), URL: <https://www.emissionsanalytics.com/news/euro-8-rethinking-vehicle-emissions-fundamentally> (дата обращения 22.04.2022).

23. Lee, J. Vehicle emissions trapping materials: Successes, challenges, and the path forward / J. Lee, J.R. Theis, E.A. Kyriakidou // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 243. – P. 397-414. DOI 10.1016/j.apcatb.2018.10.069.

24. Automotive Powertrain Technology international [Электронный ресурс]: Engine Powertrain, 2021. URL : <https://www.ukimediaevents.com/publication/c840c039/1> (дата обращения 20.03.2022).
25. Газпромбанк инвестиции [Электронный ресурс]: Прогноз развития мирового автомобильного рынка (2021), URL: <https://gazprombank.investments/blog/market/auto/> (дата обращения 22.04.2022).
26. European Commission [Электронный ресурс]: Press release, European Green Deal: Commission proposes transformation of EU economy and society to meet climate ambitions, Brussels, 14 July 2021, 2021. URL : https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_21_3541 (дата обращения 22.04.2022).
27. BloombergNEF [Электронный ресурс] : Electric Vehicle Outlook, Economic Transition Scenario, Global passenger vehicle sales outlook by drivetrain 2020. URL : <https://about.bnef.com/electric-vehicle-outlook-2020/> (дата обращения 22.04.2022).
28. Luo, Y. A study of barium doped Pd/Al₂O₃-Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂ catalyst for complete methanol oxidation / Y. Luo, Y. Xiao, G. Cai, Y. Zheng, K. Wei // Catalysis Communications – 2012., – V. 27., – P. 134-137. DOI 10.1016/j.catcom.2012.07.016.
29. Shelef, M. Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: what next / M Shelef, R.W. McCabe // Catalysis Today. – 2000. – V. 62. – P. 35-50. DOI 10.1016/S0920-5861(00)00407-7.
30. Ertl, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis / G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48. – P. 3390-3391. DOI 10.1002/anie.200901598.
31. Koltsakis, G.C. Catalytic automotive exhaust aftertreatment / G.C. Koltsakis, A.M. Stamatelos // Progress in Energy and Combustion Science. – 1997. – V. 23. – P. 1-39. DOI 10.1016/s0360-1285(97)00003-8.

32. Farrauto, R. Environmental catalysis into the 21st century / R. Farrauto, R.M. Heck // *Catalysis Today*. – 2000. – V. 55 – P. 179-187. DOI 10.1016/S0920-5861(99)00237-0.
33. Kummer, J.T. Use of Noble Metals in Automobile Exhaust Catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V. 90. – P. 4747-4752. DOI 10.1021/j100411a008.
34. Twigg, M.V. Roles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions // *Catalysis Today*. – 2006. – V. 117. – P. 407–418. DOI 10.1016/j.cattod.2006.06.044.
35. Gandhi, H.S. The Role of Research in the Development of New Generation Automotive Catalysts / H.S. Gandhi, M. Shelef // *Catalysis and Automotive Pollution Control*. –1987. – P. 199-214. DOI 10.1016/S0167-2991(09)60422-5.
36. Granger, P. An attempt at modelling the activity of Pt-Rh/Al₂O₃ three-way catalysts in the CO + NO reaction / P. Granger, J.J. Lecomte, L. Leclercq, G. Leclercq // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – V. 208. – P. 369-379. DOI 10.1016/S0926-860X(00)00735-3.
37. Kim, G. Ceria-Promoted Three-Way Catalysts for Auto Exhaust Emission Control // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1982. – V. 21. – P. 267-274. DOI 10.1021/i300006a014.
38. Trovarelli, A. Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials // *Catalysis Reviews*. –1996. – V. 38. – P. 439-520. DOI 10.1080/01614949608006464
39. Kobylinski, T.P. The catalytic chemistry of nitric oxide : II. Reduction of nitric oxide over noble metal catalysts / T.P. Kobylinski, B.W. Taylor // *Journal of Catalysis*. – 1974. – V. 33. – P. 376 -385. DOI 10.1016/0021-9517(74)90284-X.
40. Vlachou, M.C. Challenges and Opportunities for Platinum in the Modern Three-Way Catalyst : Flexibility and performance in gasoline emissions control / M.C. Vlachou, H.R. Marchbank, E. Brooke, A. Kolpin // *Johnson Matthey Technology Review*, – 2023, – V. 2. – P. 219-229. DOI 10.1595/205651323X16759335257118.

41. Технический отчет ОАО «АВТОВАЗ» ТО-2381-2009-21723-А12 По результатам термометрирования каталитического блока трубы приемной глушителя в сборе 11194-1203008-13 производства ФГУП УЭХК.
42. Порсин, А.В. Дезактивация катализаторов очистки газовых выбросов автомобильного транспорта / А.В. Порсин, Н.М. Данченко // Тезисы докладов V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов», Новосибирск. – 2008. – №. 1. – С. 41.
43. Plyasova, L.M. Development of Contactless Methods for Directly Measuring the Temperature of Nanoparticles of the Active Component in Operating Supported Catalysts / L.M. Plyasova, V.V. Averianov, V.A. Paukshtics, T.A. Krieger [et.al] // Kinetics and Catalysis. – 2005. – V. 46. – №2. – С. 302-315. DOI 10.1007/s10975-005-0074-z.
44. Porsin, A.V. A Destruction Mechanism of a Three-Way Catalyst Due to a Failure of Fuel Supply in a Spark Ignition Engine / A.V. Porsin, K.V. Bubnov, Y.A. Moskalets, G.G. Nadereishvili [et.al.] // Emission Control Science and Technology. – 2021. – V.7. – P. 163-173. DOI 10.1007/s40825-021-00187-1.
45. Machida, M. Anisotropic Rh³⁺ Diffusion in Layered Hexaaluminate Mitigates Thermal Deactivation of Supported Rhodium Catalysts / M. Machida, S. Iwashita, T. Sato, H. Yoshida [et.al.] // The Journal of Physical Chemistry C. –2022. – V.126. – P. 17608-17617. DOI 0.1021/acs.jpcc.2c06030.
46. Alikin, E.A. Self-Regeneration Effect of Three-Way Catalysts during Thermal Aging Procedure / E.A. Alikin, S.P. Denisov, K.V. Bubnov, A.A. Vedyagin // Catalysts. – 2020. – V.10, – 1257. DOI 10.3390/catal10111257.
47. Линсен, Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсен. // – Москва: Издательство Мир. – 1973. – 653 с.
48. Arai, H. Thermal Stabilization of Catalyst Supports and their Application to High-Temperature Catalytic Combustion / H. Arai, M. Machida // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V.138. – P. 161-176. DOI 10.1016/0926-860x(95)00294-4.

49. Chu, Y.F. On the sintering of platinum on alumina model catalyst / Y.F. Chu, E. Ruckenstein // *Journal of Catalysis*. – 1978. – V. 55 – P. 281-298. DOI 10.1016/0021-9517(78)90217-8.
50. Calvin, H. Bartholomew. Sintering kinetics of supported metals: New perspectives from a unifying GPLE treatment // *Applied Catalysis A: General*, – 1993. – V. 107. – P. 1-57. DOI 10.1016/0926-860x(93)85114-5.
51. Kato, A. Lanthanide β -alumina supports for catalytic combustion above 1000 °C / A. Kato, H. Yamshita, S. Matsuda // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1989. – V. 44. – P. 25-32. DOI 10.1016/S0167-2991(09)61277-5.
52. Alphonse, P. Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum / P. Alphonse, B. Faure // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V. 75. – P. 119-121. DOI 10.1016/j.micromeso.2014.05.016.
53. Ahlstrom-Silversand, A.F. Combustion of methane over a Pd-Al₂O₃/SiO₂ catalyst, catalyst activity and stability / A.F. Ahlstrom-Silversand, C.I. Odenbrand // *Applied Catalysis A: General* – 1997. – V. 153. – P. 157-175. DOI 10.1016/s0926-860x(96)00328-6.
54. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова // – Новосибирск: Издательство Наука: Сибирское отделение. –1978, – 384 с.
55. Williamson, W.B. Palladium and Platinum/Rhodium Dual-Catalyst NLEV and Tier IIa Close-Coupled Emission Solution / W.B. Williamson, R.P. Richmond, J.G. Nunan, A. Borton, H.J. Robota // *SAE Technical Paper Series*. – 2000. – 2000-01-0860. DOI 10.4271/2000-01-0860.
56. Попова, Н.М. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта // –Алма-Ата: Издательство «Наука» Казахской ССР. –1987 г. – 222 с.
57. Arai, H. Recent Progress in High-Temperature Catalyst Combustion / H. Arai, M. Machida // *Catalysis Today*. –1991. –V. 10. – P. 81-94. DOI 10.1016/0920-5861(91)80076-L.

58. Yamamoto, T. Structural analysis of La/Al₂O₃ catalysts by La Kedge XAFS / T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2001. – V. 8. –P. 634-636. DOI 10.1107/S0909049500017106.
59. Catalysts : пат. 0056729 European Patent / M. Wyatt, A.M. Gould, G.M. Leach; патентообладатель Johnson Matthey PLC ; опубл. 04.12.1985.
60. High temperature stable catalyst, process for preparing same, and process for conducting chemical reaction using same : пат. 4906176 United States Patent / H. Yamashita, A. Kato, S. Uno; патентообладатель Hitachi Ltd ; опубл. 06.03.1990.
61. Oudet, F. Thermal stabilization of transition alumina by structural coherence with LnAlO₃ (Ln = La, Pr, Nd) / F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux. // *Journal of Catalysis*. –1988. –V. 114. –P. 112-120. DOI 10.1016/0021-9517(88)90013-9.
62. Church, J.S. Stabilisation of aluminas by rare earth and alkaline earth ions / J.S. Church, N.W. Cant // *Applied Catalysis A: General*. –1993. – V. 101. – P. 105-116. DOI 10.1016/0926-860x(93)80141-c.
63. Tsyrl'nikov, P.G. Investigation of Thermal Activation of Aluminum-Manganese Total Oxidation Catalysts / P.G. Tsyrl'nikov, V.S. Sal'nikov, V.A. Drozdov, S.A. Stuken [et.al.] // *Kinetics and Catalysis*. – 1991. – V. 32, – P. 439-446. WoS A1991GM39400010.
64. Euzen, P. Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane / P. Euzen, J.-H. L. Gal, B. Rebours, G. Martin. // *Catalysis Today*. –1999. – V. 47. – P. 19-27. DOI 10.1016/s0920-5861(98)00280-6.
65. Shutilov, A.A. Effect of Silica on the Stability of the Nanostructure and Texture of Fine-Particle Alumina / A.A. Shutilov, G.A. Zenkovets, S.V. Tsybulya, V.Yu. Gavrillov // *Kinetics and Catalysts*. – 2012. – V. 53. – P. 125-136. DOI 10.1134/S0023158412010120.
66. Kanazawa, T. Development of three-way catalyst using composite alumina-ceria-zirconia / T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Takada, T. Suzuki [et.al.] // *SAE Technical Paper Series*. – 2003. – 2003-01-0811 2003. DOI 10.4271/2003-01-0811.
67. Morikawa, A. A new concept in high performance ceria–zirconia oxygen storage capacity material with Al₂O₃ as a diffusion barrier / A. Morikawa, T. Suzuki, T.

Kanazawa, K. Kikuta [et.al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – V. 78. – P. 210–221. DOI 10.1016/j.apcatb.2007.09.013.

68. Kaspar, J. Nanostructured materials for advanced automotive de-pollution catalysts / J. Kaspar, P. Fornasiero // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. V. 171. – P. 19–29. DOI 10.1016/s0022-4596(02)00141-x.

69. Arias, A. Effect of Thermal Sintering on Light-Off Performance of Pd/(Ce,Zr)O_x/Al₂O₃ Three-Way Catalysts: Model Gas and Engine Tests / A. Arias, M. Garcia, A. Hungria, A. Juez, [et.al.] // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 204. – P. 238- 248. DOI 10.1006/jcat.2001.3379.

70. Monte, R. Stabilisation of nanostructured Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ solid solution by impregnation on Al₂O₃: a suitable method for the production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts / R. Di Monte, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani [et.al.] // *Chemical Communications*. – 2000. – V. 21. – P. 2167. DOI 10.1039/B006674P.

71. Quatorze, I.F. CO₂ methanation over Ni supported on Carbon–ZrO₂: An optimization of the composite composition / I.F. Quatorze, L.P.L. Goncalves, Y.V. Kolen'ko, O.S. Soares // *Catalysis Today*. – 2023. – V.422. – P. 114215. DOI 10.1016/j.cattod.2023.114215.

72. Souza, M. Reforming of methane with carbon ioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts / M. Souza, D. Aranda, M. Schmal // *Journal of Catalysis*. – 2001. – V. 204 – P. 498 – 511. DOI 10.1006/jcat.2001.3398.

73. Rezaei, M. Mesoporous nanocrystalline zirconia powders: a promising support for nickel catalyst in CH₄ reforming with CO₂ / M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Z. Yan // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – P. 2628–2631. DOI 10.1016/j.matlet.2006.10.053.

74. Perrichon, V. Thermal stability of a high surface area ceria under reducing atmosphere / V. Perrichon, A. Laachir, S. Abournadasse, O. Touret, G. Blanchard // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – V. 129. – P. 69-82. DOI 10.1016/0926-860x(95)00089-5.

75. Terrible, D. The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route / D. Terrible, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti // *Journal of Catalysis*. – 1998. – V. 178. – P. 299- 308. DOI 10.1006/jcat.1998.2152
76. Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related materials*. // – World Scientific Publishing Company. – 2002. – 528 p.
77. Speight, J.G. *Lange's Handbook of Chemistry*. 16th Edition // – New York: McGraw-Hill. – 2005. – 1608 p.
78. Colon, G. Surface and structural characterization of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ CEZIRENCAT mixed oxides as potential three-way catalyst promoters / G. Colon, M. Pigolat, F. Valdivieso, H. Vidal, [et.al.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1998. – V. 94. – P. 3717-3726. DOI 10.1039/a807680d.
79. Colon, G. Textural and phase stability of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ mixed oxides under high temperature oxidising conditions / G. Colon, F. Valdivieso, M. Pigolat, R.T. Baker, J.J. Calvino, S. Bernal // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 50. – P. 271-284. DOI 10.1016/s0920-5861(98)00509-4.
80. Hori, C.E. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2 - ZrO_2 system / C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S Ng, A. Brenner, K. More, [et.al.] // *Applied Catalysis B Environmental*. – 1998. – V.16. – P. 105-117. DOI 10.1016/s0926-3373(97)00060-x.
81. Bozo, C. Characterization of ceria–zirconia solid solutions after hydrothermal ageing / C. Bozo, F. Gaillard, N. Guilhaume // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – V. 220. – P. 69-77. DOI 10.1016/s0926-860x(01)00710-4.
82. Bulgakov, V.A. Lattice Defects and Oxygen Absorption/Migration in Ceria/Ceria-Zirconia Solid Solutions: Analysis by Semiempirical Interacting Bonds Method / V.A. Bulgakov, V.A. Sadykov, V.V. Lunin, E. Kemnitz // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2002. – V. 76. – P. 83-87. DOI 10.1023/A:1015621613212.
83. Kuznetsova, T.G. Preparation of Ce-Zr-O composites by a polymerized complex method / T.G. Kuznetsova, V.A. Sadykov, E.M. Moroz, S.N. Trukhan // *Studies*

in Surface Science and Catalysis. – 2002. – V. 143. – P. 659-667. DOI 10.1016/S0167-2991(00)80708-9.

84. Hori, C.E. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO₂-ZrO₂ system / C.E. Hori, H. Permana, K.Y.S. Ng, A. Brenner, [et.al.] // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – V. 16. – P. 105-117. DOI 10.1016/S0926-3373(97)00060-X.

85. Kenevey, K. Thermal stability of Pd or Pt loaded Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ and Ce_{0.50}Zr_{0.50}O₂ catalyst materials under oxidising condition / K. Kenevey, F. Valdivieso, M. Soustelle, M. Pijolat // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 29. – P. 93 – 101. DOI 10.1016/S0926-3373(00)00196-X.

86. Kakuta, N. Chemical Removal of CeO₂ Segregated on the Surface of CeO₂-ZrO₂ Binary Oxides for Improvement of OSC / N. Kakuta, Y. Sugino, H. Rachi, H. Ohkita, T. Mizushima // Topics in Catalysis. – 2009. – Vol. 52. – P. 1888–1892. DOI 10.1007/s11244-009-9368-0.

87. Машковцев, М. А. Синтез и физико-химические свойства материалов состава Zr_{0,5}Ce_{0,4}Ln_{0,1}O_x (где Ln = Y, La, Nd) в качестве компонента автомобильных трехмаршрутных катализаторов / М.А. Машковцев, Е.А. Аликин, А.С. Волков, А.С. Афанасьев, В.Н. Рычков // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 6 (часть 4). – С. 895-900.

88. Hecker, W.C. Reduction of NO by CO over silica-supported Rh: IR and kinetic studies / W.C. Hecker, A.T. Bell // Journal of Catalysis. –1983. – 84. – P.200-215. DOI 10.1016/0021-9517(83)90098-2.

89. Cho, B.K. Kinetics of reduction by CO over supported rhodium catalysts isotopic cycling experiments / B.K. Cho, B.H. Shank, J.E. Bailey // Journal of Catalysis – 1989. – V. 115. – P.486-499. DOI 10.1016/0021-9517(89)90052-3.

90. Oh S.H. Effects of cerium addition on the CO-NO reaction kinetics over alumina supported rhodium catalysts // Journal of Catalysis. –1990. –V. 124. – P. 477-487. DOI 10.1016/0021-9517(90)90194-O.

91. Granger, P. Kinetics of the CO + NO Reaction over Bimetallic Platinum–Rhodium on Alumina: Effect of Ceria Incorporation into Noble Metals / P. Granger, L.

Delannoy, J. J. Lecomte, C. Dathy, [et.al.] // *Journal of Catalysis*. – 2002. – V. 207. – P. 202 – 212. DOI 10.1006/jcat.2002.3519.

92. Kasıpar, J. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis / J. Kasıpar, P. Fornasiero, M. Graziani. // *Catalysis Today*. –1999. –V. 50. –P. 285-298. DOI 10.1016/S0920-5861(98)00510-0.

93. Kobayashi, T. Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst / T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – V. 30. – P. 287–292. DOI 10.1016/S0926-3373(00)00240-X.

94. Yuan, J. Roles of the basic metals La, Ba, and Sr as additives in Al₂O₃-supported Pd-based three-way catalysts / J. Yuan, W. Gang, T.W. Kah, M. Zen, [et.al.] // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V.400. – P. 387-396. DOI 10.1016/j.jcat.2021.06.016.

95. Wang, Z. Metal-support interaction induced atomic dispersion and redispersion of Pd on CeO₂ for passive NO_x adsorption / Z. Wang, B. Chen, Q. Zhao, M. Crocker // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 470. – 144080 DOI 10.1016/j.cej.2023.144080.

96. Kobayashi, T. Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst / T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2001. – V. 30. – P. 287–292. DOI 10.1016/S0926-3373(00)00240-X.

97. Machida, M. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion / M. Machida, K. Eguchi, H. Arai // *Journal of Catalysis*. – 1987. – V. 103. – P. 385-393. DOI 10.1246/cl.1986.151.

98. Acres, G. J. K. The development of catalysts for emission control from motor vehicles: early research at Johnson Matthey / G.J.K. Acres, B. Harrison // *Topics in Catalysis*. – 2004. – V. 28. – P. 3-11. DOI 10.1023/b:toca.0000024329.85506.94.

99. Pierre, A. Thermal stabilization of alumina modified by lanthanum / A. Pierre, B. Faure // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – V. 196. – P. 191 - 198. DOI 10.1016/j.micromeso.2014.05.016.

100. Euzen, P. Deactivation of palladium catalyst in catalytic combustion of methane / P. Euzen, J.-H. L. Gal, B. Rebours, G. Martin. // *Catalysis Today*. 1999. V. 47 P. 19-27. DOI 10.1016/s0920-5861(98)00280-6.

101. Mamontov, E. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia / E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, S. Tyagi // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104. – P. 11110-11116. DOI 10.1021/jp0023011.

102. Kasĭpar, J. Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis / J. Kasĭpar, P. Fornasiero, M. Graziani. // *Catalysis Today*. –1999. –V. 50. –P. 285-298. DOI 10.1016/s0920-5861(98)00510-0.

103. Terribile, D. The preparation of high surface area CeO₂–ZrO₂ mixed oxides by a surfactant-assisted approach / A. Trovarelli, J. Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti // *Catalysis Today*. – 1998. – V. 43. – P.79-86. DOI 0.1016/s0920-5861(98)00136-9.

104. Berar, J.F. Thermal expansion of boehmite: An anomaly near 560 K due to non-stoichiometric water / J.F. Berar, D. Grebille // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. . – 1984. . – V. 45. . – P.147-150. DOI 10.1016/0022-3697(84)90113-6.

105. Zakeri, S. Fabrication of self-supporting structures made of washcoat materials (γ -Al₂O₃-CeO₂) by ceramic stereolithography: Towards digital manufacturing of enhanced catalytic converters / S. Zakeri, T. Vastamäki, M. Honkanen, M. Järveläinen, [et.al.] // *Materials & Design*. . – 2021. . – V. 210 . – 1101150. DOI 10.1016/j.matdes.2021.110115.

106. Ismagilov, Z.R. Synthesis of mechanically strong and thermally stable spherical alumina catalyst supports for the process of methane dimerization in a fluidized bed / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, N.A. Koryabkina, F. Kapteijn // *Catalysis Today*. – 1995, – V. 24. – P. 269-271. DOI 10.1016/0920-5861(95)00041-d.

107. Guo, F. Enhanced Stability and Catalytic Performance of Active Rh Sites on Al₂O₃ Via Atomic Layer Deposited ZrO₂ / F. Guo, J. Li, Y. Zhang, X. Yang // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2022. – V. 13. – P. 8825-8832. DOI 10.1021/acs.jpcllett.2c02219.

108. Li, M. Effects of baria on propane oxidation activity of Pd/Al₂O₃ catalyst: Pd–BaO interaction and reaction routes / M. Li, X. Wu, S. Liu, J. Wan, R. Ran, D. Weng // Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – V. 24. – P. 280-286. DOI 10.1016/j.pnsc.2014.05.003.

109. Guo, J Effect of BaO on Catalytic Activity of Pt-Rh TWC / J. Guo, M. Gong, S. Yuan, Y. Chen // Journal of Rare Earths. – 2006. – V. 24. – P. 554-559. DOI 10.1016/S1002-0721(06)60162-2.

110. Zhang, X. Effect of BaO on catalytic performance of Pd-based catalysts for purification of gasoline-methanol exhaust / X. Zhang, M. Zhao, C. Xu, J. Wang, Y. Chen // Journal of Rare Earths. – 2014. – V. 32. – P. 603-609. DOI 10.1016 /s1002-0721(14)60115-0.

111. Yang, L. Insights into the role of a structural promoter (Ba) in three-way catalyst Pd/CeO₂–ZrO₂ using in situ DRIFTS / L. Yand, X. Yang, S. Lin, R. Zhou // Catalysis Science & Technology. – 2015. – V. 5. – P. 2688-2695. DOI 10.1039/c5cy00117j.

112. Lan, L. Promotion of CeO₂–ZrO₂–Al₂O₃ composite by selective doping with barium and its supported Pd-only three-way catalyst / L. Lan, S. Chen, Y. Cao, S. Wang, [et.al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – V. 410. – P. 100-109. DOI 10.1016/j.molcata.2015.09.016.

113. Vedyagin, A.A. Effect of metal-metal and metal-support interaction on activity and stability of Pd-Rh/alumina in CO oxidation / A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, R.M. Kenzhin, V.O. Stoyanovskii, Y.V. Shubin, P.E. Plyusnin, I.V. Mishakov // Catalysis Today. – 2017. – V. 293-294, – P. 73-81. DOI 10.1016/j.cattod.2016.10.010.

114. Porsin, A.V. Low-temperature method for measuring oxygen storage capacity of ceria-containing oxides / A.V. Porsin, E. A. Alikin, V. I. Bukhtiyarov // Catalysis Science and Technology. – 2016. – V. 6. – P. 5891–5898. DOI 10.1039/c6cy00283h.

115. Lupescu, J.A. Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersion / J.A. Lupescu, J.W. Schwank, K.A. Dahlberg, C.Y. Seo, [et.al.] // Applied

Catalysis B: Environmental. – 2016. – V. 183. – P. 343-360.
DOI 10.1016/j.apcatb.2015.10.018.

116. Morgan, K. Metal redispersion strategies for recycling of supported metal catalysts: a perspective / K. Morgan, A. Goguet, C. Hardacre // *Acs Catalysis*. – 2015. – V. 5. – P. 3430-3445. DOI 10.1021/acscatal.5b00535.

117. Li, M. Effects of baria on propane oxidation activity of Pd/Al₂O₃ catalyst: Pd–BaO interaction and reaction routes / M. Li, X. Wu, S. Liu, J. Wan, [et.al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2014. – V. 24. – P. 280-286, DOI 10.1016/j.pnsc.2014.05.003.

118. Jing, Y. Roles of the basic metals La, Ba, and Sr as additives in Al₂O₃-supported Pd-based three-way catalysts / Y. Jing, G. Wang, K.W. Ting, Z. Maeno, [et.al.] // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 400 – P. 387- 396 DOI 10.1016/j.jcat.2021.06.016.

119. Vedyagin, A.A. Effect of metal-metal and metal-support interaction on activity and stability of Pd-Rh/alumina in CO oxidation / A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, R.M. Kenzhin, V.O. Stoyanovskii, [et.al] // *Catalysis Today*. – 2017. – V. 293-294. – P. 73-81. DOI 10.1016/j.cattod.2016.10.010.

120. Vedyagin, A.A. Synthesis and study of bimetallic Pd-Rh system supported on zirconia-doped alumina as a component of three-way catalysts / A.A. Vedyagin, R.M. Kenzhin, M.Y. Tashlanov, V.O. Stoyanovskii, [et.al.] // *Emission Control Science and Technology*. – 2019. – V. 5. – P. 363-377. DOI 10.1007/s40825-019-00133-2.

121. Yates, D.J.C. The catalytic activity of rhodium in relation to its state of dispersion // D.J.C. Yates, J.H. Sinfelt // *Journal of Catalysis*. – 1967. – V. 8. – P. 348- 358. DOI 10.1016/0021-9517(67)90331-4.

122. Stoyanovskii, V.O. Characterization of Rh/Al₂O₃ catalysts after calcination at high temperatures under oxidizing conditions by luminescence spectroscopy and catalytic hydrogenolysis / V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, G.I. Aleshina, A.M. Volodin, A.S. Noskov // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 90. – P. 141 - 146. DOI 10.1016/j.apcatb.2009.03.003

123. Sevcikova, K. Impact of Rh–CeO_x interaction on CO oxidation mechanisms / K. Sevcikova, T. Zahoranova, T. Skala, N. Tsud, [et.al.] // Applied Surface Science. – 2015. – V. 332. – P. 747-755. DOI 10.1016/j.apsusc.2015.01.197.

124. ГОСТ Р 41.83-99 (Правила ЕЭК ООН №83). Единообразные предписания, касающиеся официального утверждения транспортных средств в отношении выбросов загрязняющих веществ в зависимости от топлива, необходимого для двигателей: принят и введен в действие постановлением Госстандарта России от 26 мая 1999 г №184, – Москва: Госстандарт России, – 133 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Общество с ограниченной
ответственностью
«Экоальянс»
(ООО «Экоальянс»)**
ул. Держинского, д. 2, г. Новоуральск
Свердловская обл., Россия, 624131
Факс: (34370) 57647



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
Т.А. Пекарский
25 10 2023 г.

АКТ № 1

проведения испытаний
опытных образцов блоков каталитических, изготовленных в рамках диссертационной
работы Бакшеева Евгения Олеговича

25 10 2023 г.

Комиссия в составе:

Председателя комиссии	Заместитель директора по науке ООО «Экоальянс»	Денисов С.П.
Членов комиссии:	Начальник лаборатории катализаторов ООО «Экоальянс»	Аликин Е.А.

составила акт о нижеследующем:

1. Комиссии предъявлено:

1.1 Протоколы испытаний опытных образцов блоков каталитических, полученных по технологическому процессу (ТП), разработанному в рамках диссертационной работы Бакшеева Евгения Олеговича.

2. В результате проверки установлено:

2.1. Объекты испытаний:

2.1.1 Объектами испытаний являются опытные образцы блоков каталитических (БК) с размерностью $0V4,0'' \times 6,0'' \times 5,0''$ 600/4,3 с покрытием, содержащих Pd и Rh, оксид алюминия, стабилизированный диоксидом циркония, оксид алюминия,

стабилизированный оксидом лантана и твердый раствор церия, циркония, иттрия и лантана.

2.2. Цели испытаний:

2.2.1 Испытание опытных образцов БК, полученных по ТП, разработанному в рамках диссертационного исследования Бакшеева Е.О.

2.3. В результате испытаний установлено

2.3.1 Определена эффективность БК в составе автомобиля в исходном состоянии и после термостарения. Эффективность БК оценивалась по удельным выбросам угарного газа, углеводородов и оксидов азота во время испытаний опытных образцов БК в составе трубы приемной глушителя-нейтрализатора в сборе на автомобиле Lada Vesta (1.6 л) в комплектации под требования Евро-6.

3. Выводы:

3.1 Опытный образец БК, изготовленный по ТП, разработанному в рамках диссертационного исследования Бакшеева Е.О., выполнил экологические нормы Евро-6 при испытаниях по ездовому циклу NEDC в исходном состоянии и после термостарения.

Председатель комиссии



Денисов С.П.

Члены комиссии:



Аликин Е.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**Общество с ограниченной
ответственностью
«Экоальянс»
(ООО «Экоальянс»)**
ул. Дзержинского, д. 2, г. Новоуральск
Свердловская обл., Россия, 624131
Факс: (34370) 57647

УТВЕРЖДАЮ:
Генеральный директор
Т.А. Цекларский
«25» 10 2023 г.



ПРОТОКОЛ № 1

испытаний опытных образцов каталитических блоков, изготовленных в рамках
диссертационной работы Бакшеева Евгения Олеговича

«25» 10 2023 г

1. Объект испытаний:

Объектами испытаний являются опытные образцы блоков каталитических (БК) с размерностью OV4,0''x6,0''x5,0'' 600/4,3 содержащим покрытие, Pd-Rh, оксид алюминия, стабилизированный диоксидом циркония, оксид алюминия, стабилизированный оксидом лантана и твердый раствор церия, циркония, иттрия и лантана.

Цель испытаний:

Испытание опытных образцов БК, полученных по технологическому процессу (ТП), разработанному в рамках диссертационного исследования Бакшеева Е.О.

2. Дата начала испытаний: «11» мая 2023 г.

3. Дата окончания испытаний: «26» мая 2023 г.

4. Место проведения испытаний:

Лаборатория испытаний ООО «Экоальянс». Испытания БК проводились в составе трубы приемной глушителя-нейтрализатора в сборе на автомобиле Lada Vesta (1.6 л) в комплектации под требования Евро-6. Производился замер удельных выбросов угарного газа, углеводородов и оксидов азота в процессе проведения ездового цикла NEDC.

5. Результаты испытаний

Результаты испытаний приведены в таблицах 5.1 и 5.2.

Таблица 5.1 – Удельные выбросы загрязнителей в свежем состоянии БК

Выбросы	СО мг/км	СН, мг/км	NO _x , мг/км
Опытный образец	0,379	0,021	0,011
Евро-6	1,000	0,100	0,060
Евро-6 с инженерным запасом	0,450	0,050	0,024

Таблица 5.2 - Удельные выбросы загрязнителей после термостарения БК

Выбросы	СО мг/км	СН, мг/км	NO _x , мг/км
Опытный образец	0,595	0,036	0,016
Евро-6	1,000	0,100	0,060
Евро-6 с инженерным запасом	0,800	0,080	0,048

7. Замечания и рекомендации

Замечаний к проведению испытаний нет

8. Выводы

Опытный образец БК, изготовленный по ТП, разработанному в рамках диссертационного исследования Бакшеева Евгения Олеговича, выполнил нормы Евро-6 с инженерным запасом по всем загрязнителям как в свежем состоянии, так и после термостарения.

Зам. Ген. Директора по науке

 Денисов С.П.

Начальник лаборатории катализаторов

 Аликин Е.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ЭКОАЛЬЯНС»
(ООО «Экоальянс»)**

А К Т О В Н Е Д Р Е Н И И

25.10.2023

№ 748

г. Новоуральск

А К Т

о внедрении результатов диссертационной работы Е.О. Бакшеева «Разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (Научный руководитель: Рычков Владимир Николаевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры редких металлов и наноматериалов физико-технологического института ФГАО ВО «УрФУ»).

Мы, нижеподписавшиеся, комиссия в составе председателя комиссии – Генерального директора ООО «Экоальянс» Пекарского Тараса Андреевича, членов комиссии: начальника лаборатории катализаторов к.х.н. Аликина Евгения Андреевича и заместителя Генерального директора по науке к.х.н. Денисова Сергея Петровича, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Е.О. Бакшеева, именно:

- закономерности изменения свойств носителей после проведения стадии измельчения в водной среде;
- закономерности влияния нитрата бария на термостабильность носителей на основе оксида алюминия и твердого раствора церия, циркония и РЗЭ;
- двухслойный дизайн покрытия и технология его производства нашли отражение в разработках и выпускаемой продукции предприятия.

Председатель комиссии

Генеральный директор ООО «Экоальянс»



Т.А. Пекарский

Члены комиссии

Начальник лаборатории катализаторов

к.х.н. Е.А. Аликин

Заместитель Генерального директора по науке

к.х.н. С.П. Денисов