

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: **Остроушко Александр Александрович**,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», главный научный сотрудник отдела химического материаловедения;

Линников Олег Дмитриевич,
доктор химических наук,
ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией неорганического синтеза;

Каплин Игорь Юрьевич,
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии.

Защита состоится «19» декабря 2023 г. в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»:

<https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5362>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 двигателями внутреннего сгорания (ДВС), который обязательно должен сопровождаться системой очистки выхлопных газов. Катализаторы обезвреживания выхлопных газов ДВС используются уже более 50 лет. Взаимное развитие каталитических технологий и электронных систем управления двигателем привело к появлению трехмаршрутных катализаторов (TWC), которые предназначены для очистки выхлопных газов автомобилей с бензиновыми ДВС. В связи с постоянным ужесточением экологических стандартов область интересов научного и инженерного сообщества связана с систематическим совершенствованием TWC в части повышения активности, увеличения долговечности и снижения содержания платиновых металлов (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 объема 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 редкоземельных элементов (РЗЭ), а также BaO в качестве промотора. Ужесточение экологических стандартов способствует массовому применению каталитических технологий и приводит к значительному увеличению объема 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 было 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 гидрокселированием 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 тетрагональной модификации ZrO_2 (t- ZrO_2) и фазовый переход в моноклинную модификацию ZrO_2 (m- ZrO_2), что позволяет частично стабилизировать структуру 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 температуры 50 %-ой конверсии (T_{50}) для CH_x , CO и NO_x после гидротермального старения (ГТС) более чем на 20 °С.

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 новом европейском цикле вождения (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. Новоуральск) 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 Cr^{3+} , 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 TWC 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, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, включая 4 статьи в международных научных изданиях, реферируемых в базах данных Scopus, Web of Science; 1 патент РФ 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обсуждаются существующие решения нейтрализации выхлопных газов автомобилей с бензиновыми ДВС, а также прогноз внедрения новых экологических стандартов и развития альтернативных решений повышения экологичности автомобилей. Показано, что для снижения токсичности выхлопных газов бензиновых ДВС применяются трехмаршрутные катализаторы, функция которых заключается в одновременном преобразовании CO, несгоревших углеводородов (СН_x) и оксидов азота (NO_x) в CO₂, N₂ и H₂O. На сегодняшний день, автомобили с ДВС занимают основную долю в автомобильном парке мира и не должны потерять позиции даже к 2040 году. Сделан вывод о том, что постоянное ужесточение экологических стандартов, развитие ДВС и нестабильность на рынке ПМ являются основными драйверами совершенствования систем нейтрализации выхлопных газов автомобилей в части повышения каталитической активности, долговечности и снижения содержания ПМ.

Во **второй главе** сформулирована проблема термической дезактивации современных TWC ввиду высокой температуры эксплуатации вплоть до 1100 °С. Рассмотрены существующие решения для повышения термической устойчивости TWC, которые заключаются в применении носителей с высокой термостабильностью и промоторов. Сделан вывод об отсутствии в открытых источниках обсуждения влияния стадии измельчения в водной среде, которая является неотъемлемой при производстве современных TWC, на свойства носителей и каталитического покрытия в целом. Была выдвинута гипотеза о том, что механохимические процессы, протекающие во время измельчения в водной среде, могут оказать влияние на свойства носителей во время термообработки, как на стадии синтеза катализатора, так и во время его эксплуатации.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния измельчения в водной среде на свойства носителей. Исследования были проведены с использованием четырех промышленных носителей, характеризующихся высокой удельной поверхностью и развитой

пористостью: нестабилизированный Al_2O_3 , Al_2O_3 стаб. 3 мас. % ZrO_2 , Al_2O_3 стаб. 4 мас. % La_2O_3 и твердый раствор $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$.

В качестве наиболее точного критерия оценки термостабильности структуры носителей на основе Al_2O_3 была использована температура появления рефлексов, соответствующих $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая была определена методом рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что температура начала формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ для нестабилизированного Al_2O_3 составила 1120°C . Применение стабилизирующих добавок ZrO_2 и La_2O_3 позволяет повысить температуру начала формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до 1160°C и более чем 1280°C , соответственно. Характер изменения удельной поверхности (БЭТ) носителей на основе оксида алюминия, как показано на рисунке 1, хорошо согласуется с данными об их структуре. Предотвращение перестройки в высокотемпературные модификации носителей на основе оксида алюминия в присутствии стабилизаторов является результатом ингибирования диффузии ионов Al и пространственного блокирования процесса кристаллизации Al_2O_3 .

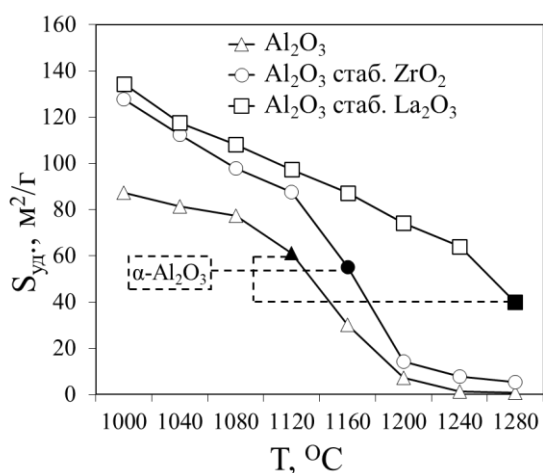


Рисунок 1 – Зависимость удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия от температуры прокалывания

Стадия измельчения водных суспензий является неотъемлемой при производстве современных ТWC. Это единственный путь, позволяющий сформировать тонкослойное покрытие требуемого качества на носителях ячеистой структуры. Измельчение в водной среде также обеспечивает гомогенизацию компонентов покрытия и формирование крупных транспортных пор. Также на данной стадии осуществляется введение $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в качестве прекурсора промотора – BaO , влияние которого на характер изменения свойств носителей после измельчения не определено. Таким образом, измельчение проводилось в воде и растворе нитрата бария. Для тонкого измельчения носителей в жидкой среде была использована бисерная мельница LabStar горизонтальной конструкции.

Как показано на рисунке 2, измельчение в воде приводит к снижению температуры фазового перехода для всех исследуемых носителей на основе оксида алюминия. Установлено, что присутствие

$Ba(NO_3)_2$ во время измельчения в водной среде может приводить как к ингибированию формирования $\alpha-Al_2O_3$ в случае нестабилизированного Al_2O_3 и Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 , так и к ускорению образования $\alpha-Al_2O_3$ в случае Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 .

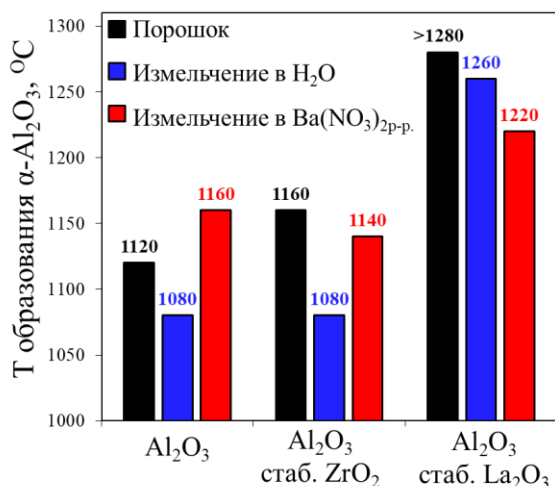


Рисунок 2 – Температура начала образования $\alpha-Al_2O_3$ для носителей в состоянии поставки (Порошок), после измельчения в воде и измельчения в растворе нитрата бария

При детальном анализе структуры стабилизированных форм носителей на основе Al_2O_3 , видно, что в случае Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 (рисунок 3а) происходит укрупнение кристаллитов $t-ZrO_2$, которое сопровождается фазовым превращением в $m-ZrO_2$ после измельчения в воде и последующей термообработки при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов. Присутствие нитрата бария во время измельчения не приводит к полной стабилизации, как ZrO_2 , так и Al_2O_3 во время термообработки.

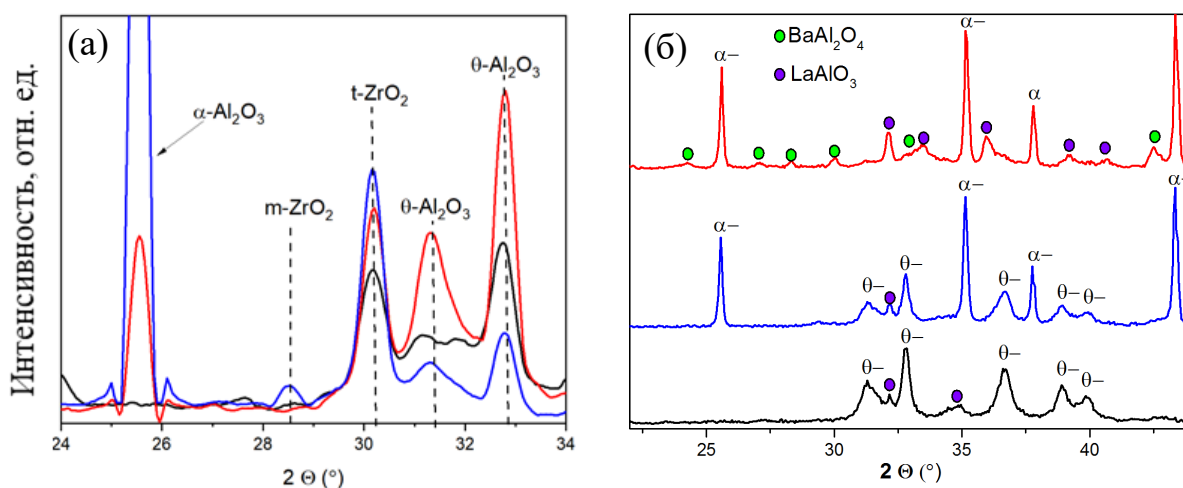


Рисунок 3 – Участок дифрактограмм для образцов Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 после прокаливания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана после прокаливания при $1280\text{ }^\circ\text{C}$ (б) до измельчения (черная линия), после измельчения в воде (синяя линия) и растворе нитрата бария (красная линия)

Для Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 прокаленного при $1280\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-х часов обнаружены рефлекссы (рисунок 3б), характерные для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и фазы LaAlO_3 , наличие которой указывает на поверхностный механизм стабилизации структуры оксида алюминия. После измельчения в воде, кроме указанных выше фаз, обнаружены рефлекссы, характерные для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а после измельчения в растворе нитрата бария были зафиксированы рефлекссы, характерные для фазы BaAl_2O_4 . Кроме того, после измельчения в воде происходит рост кристаллитов, который усиливается после измельчения в растворе нитрата бария. Таким образом, агломерация стабилизирующих частиц приводит к снижению устойчивости структуры носителя к воздействию высоких температур, что проявляется в формировании и росте кристаллических зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Трехмаршрутный катализатор редко функционирует при температурах свыше $1100\text{-}1150\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому дополнительно была проведена оценка фазового состава Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 после различных обработок прокаленного при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6-ти часов с использованием метода люминесценции примесных ионов Cr^{3+} . Как показано на рисунке 4 измельчение в воде приводит к появлению следов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, и к росту доли данной фазы после измельчения в растворе нитрата бария. Таким образом, впервые было показано, что в присутствии BaO , который является продуктом термического разложения $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, происходит снижение термостабильности структуры Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 .

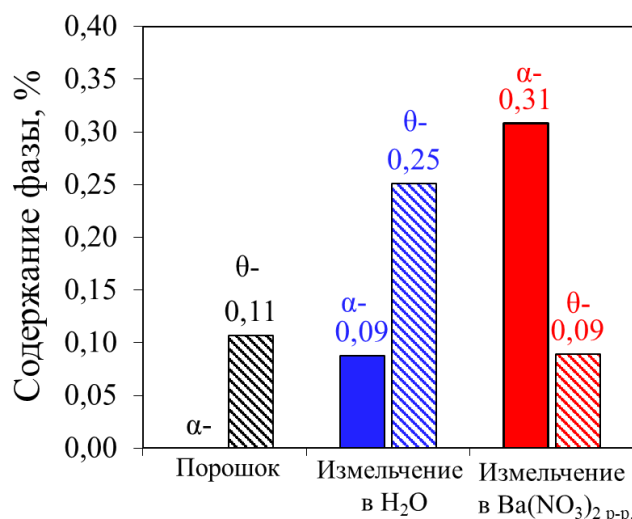


Рисунок 4 – Оценка содержания α - и θ - фаз для образцов оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана в различных состояниях после прокалывания при $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Измельчение твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2.8}$ в воде и растворе нитрата бария способствует росту кристаллитов при термообработке при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлекссов (рисунок 5а). Причем для образца измельченного в растворе нитрата бария процесс рекристаллизации выражен в большей степени, появляются рефлекссы характерные для

BaZrO₃, а также наблюдается фазовая сегрегация с образованием смеси твердых растворов различного состава.

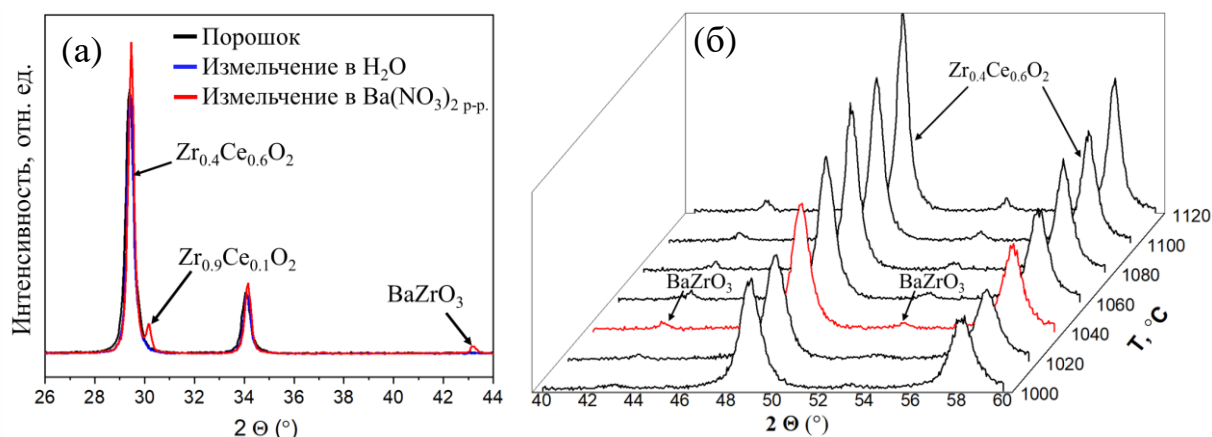


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов твердого раствора прокаленных при 1200 °С в состоянии поставки, после измельчения и растворе нитрата бария (а) и образца твердого раствора после измельчения в растворе нитрата бария прокаленного при различных температурах (б)

Вероятно, диффузия ионов Zr⁴⁺ к центрам кристаллизации BaZrO₃ сопровождается повторным растворением в поверхностных слоях решетки с образованием твердого раствора обогащенного по Zr. При этом, как показано на рисунке 5б, рефлексы характерные для BaZrO₃ появляются в диапазоне температур от 1020 до 1040 °С, причем кристалличность данной фазы с ростом температуры повышается и сопровождается спеканием кристаллитов носителя.

Уровень удельной поверхности и пористости также является важным критерием, определяющим устойчивость катализаторов к термической дезактивации. На рисунке 6 приведены зависимости удельной поверхности от температуры прокаливания и распределения пор по размерам после прокаливания при 1100 °С для носителей в состоянии поставки и после измельчения в воде и растворе Ba(NO₃)₂. Показано, что с увеличением температуры прокаливания происходит снижение удельной поверхности носителей. При этом, с началом формирования α-Al₂O₃ процесс деградации поверхности носителей на основе оксида алюминия ускоряется. Установлено, что в случае всех исследуемых носителей измельчение в воде приводит к ускорению деградации их удельной поверхности. Также измельчение в воде приводит к снижению объема пор после термообработки, что особенно выражено для Al₂O₃, стабилизированного ZrO₂. Характер деградации удельной поверхности после измельчения носителей в воде согласуется с установленными ранее закономерностями изменения термостабильности структуры носителей. Присутствие нитрата бария во время измельчения в водной среде способствует сохранению

устойчивости поверхности и пористости к деградации во время термообработки в случае нестабилизированного Al_2O_3 и Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 .

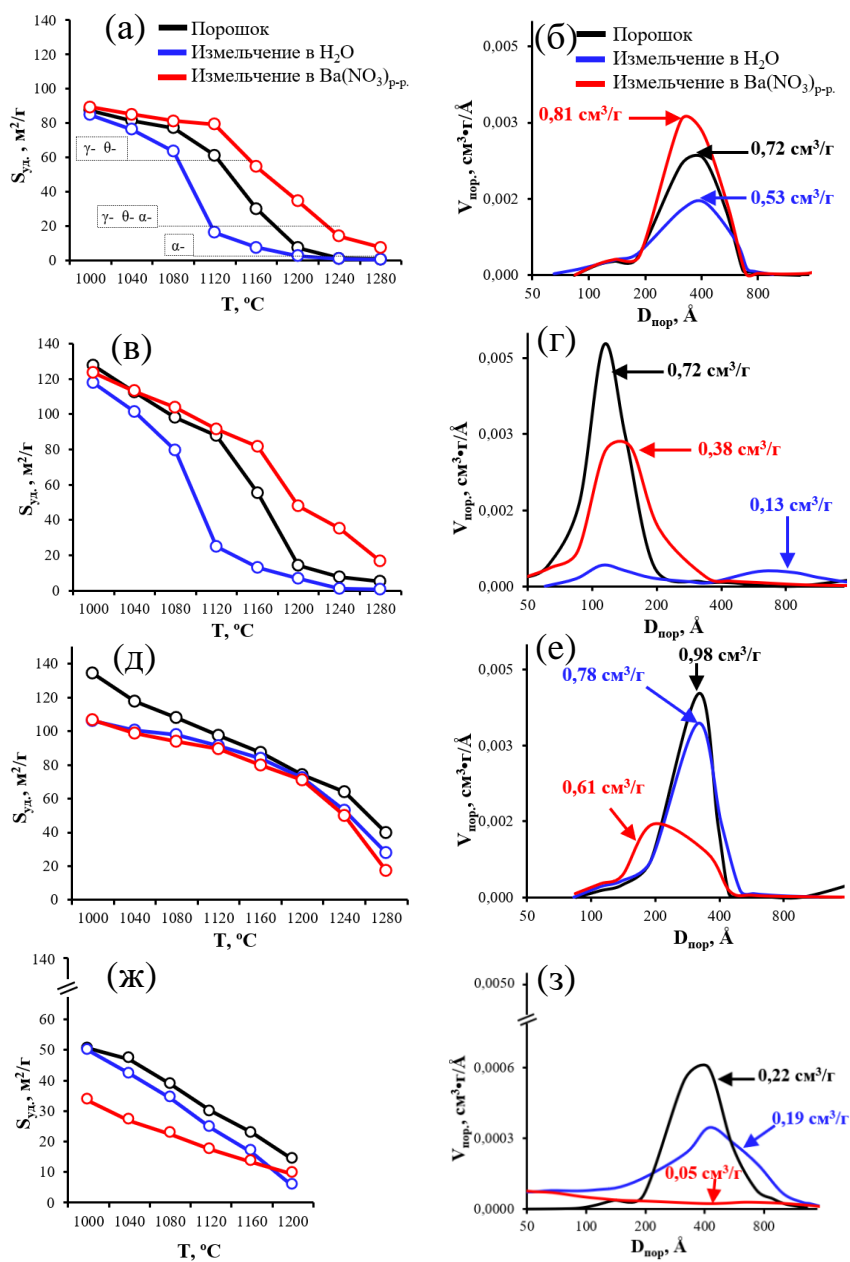


Рисунок 6 – Зависимости значения удельной поверхности от температуры прокаливания и распределения пор по размерам после прокаливания при 1100 °C/4 часа для Al_2O_3 (а, б), Al_2O_3 стаб. ZrO_2 (в, г), Al_2O_3 стаб. La_2O_3 (д, е) И $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (ж, з)

И наоборот, наблюдается ускорение деградации поверхности и пористости после измельчения в растворе нитрата бария в случае Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 и твердого раствора $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$, что как было показано ранее, вызвано агломерацией стабилизирующих фаз в первом случае и формированием BaZrO_3 , сопровождающимся фазовой сегрегацией во втором случае. Особенно ярко негативное влияние взаимодействия $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с носителем во время измельчения в водной

среде проявляется для твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ на что указывает коллапс пор после термообработки.

Наиболее ярко влияние измельчения в воде и растворе нитрата бария отличалось для Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 . Поэтому этот носитель был использован для оценки характера взаимодействия с водной средой, в том числе в присутствии нитрата бария, во время измельчения. 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 точки нулевого заряда ($pH_{т.н.з.}$). Образцы в состоянии поставки исследовали без предварительной подготовки. Образцы суспензий после измельчения в воде и растворе нитрата бария были высушены на инертной подложке при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов.

На рисунке 7 приведены термограммы, масс-спектры продуктов термодеструкции и зависимости дзета-потенциала от pH среды для образцов в состоянии поставки, после измельчения в воде и в растворе нитрата бария. До температуры $200\text{ }^\circ\text{C}$ происходит удаление поверхностной влаги с эндоэффектом.

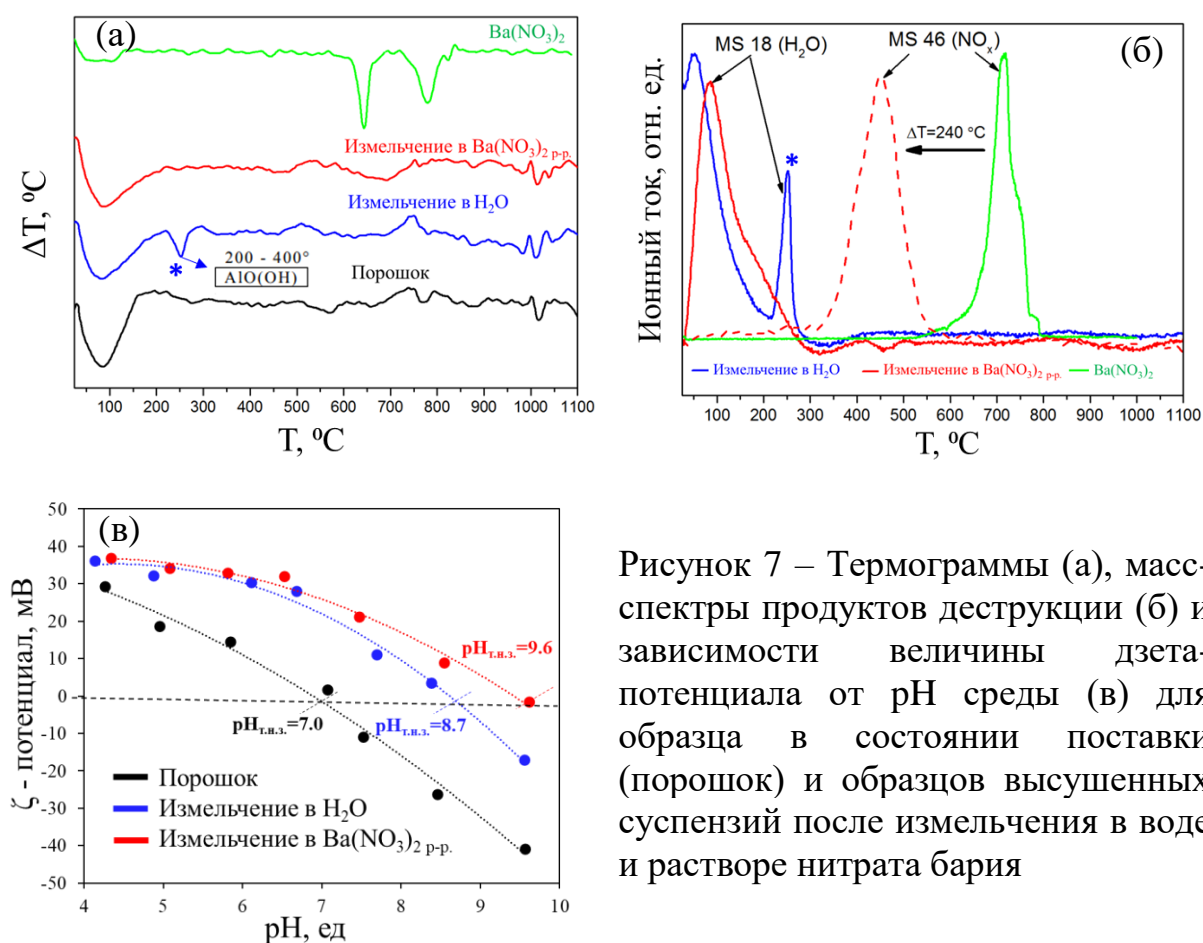


Рисунок 7 – Термограммы (а), масс-спектры продуктов деструкции (б) и зависимости величины дзета-потенциала от pH среды (в) для образца в состоянии поставки (порошок) и образцов высушенных суспензий после измельчения в воде и растворе нитрата бария

После измельчения в воде наблюдается еще один эндоэффект при температуре 250 °С, который связан с удалением химически связанной воды. Вероятно пик соответствует термодеструкции бемита $\text{AlO}(\text{OH})$, температура начала разложения которого составляет 257 °С. Также после измельчения в воде наблюдается смещение $\text{pH}_{\text{Т.н.з.}}$ в более щелочную область относительно состояния поставки, что указывает на более специфичную адсорбцию катионов на поверхности образца. Это в совокупности с данными термического анализа указывает на гидроксילирование поверхности носителя после измельчения в воде. После измельчения в растворе нитрата бария эндоэффект и отклик на масс-ионной кривой в данной области температур отсутствует, однако появляется пик в диапазоне 300 до 550 °С, соответствующий удалению оксида азота, что связано с разложением нитрата бария на поверхности оксида алюминия. Однако разложение $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ должно происходить при более высокой температуре. Разница температуры разложения соли и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ на поверхности оксида алюминия является существенной и составляет 240 °С. Смещение температуры разложения $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, а также еще большее смещение $\text{pH}_{\text{Т.н.з.}}$ в щелочную область может указывать на специфическую адсорбцию соли на поверхности носителя.

Таким образом, при механическом воздействии на носитель во время измельчения происходит накопление дефектов в кристаллической решетке, рост избыточной поверхностной энергии, что сопровождается процессами массопереноса и химической релаксацией возникших напряжений. Во время измельчения в воде компенсация избыточной поверхностной энергии, обусловленной нарушением межатомных связей, происходит за счет процессов гидратации и гидроксילирования. Термодеструкция гидроксильных 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 Al_2O_3 , поверхность кристаллических зерен, сформированная в результате термического разложения гидроксильных центров и характеризующаяся более совершенной структурой, 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 стабилизированных форм Al_2O_3 , гидроксильное гидроксильное способствует спеканию фазы стабилизатора, что приводит к ускорению диффузии ионов алюминия и снижению эффективности пространственного блокирования спекания Al_2O_3 . В результате чего происходит формирование зародышей критического размера для фазового перехода в высокотемпературную фазу.

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 дегидроксилированием поверхности носителя. В случае нестабилизированного Al_2O_3 происходит повышение термостабильности, вероятно в результате образования поверхностной фазы $BaAl_2O_4$ на границе зерен Al_2O_3 . В случае Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 в результате дегидроксилирования поверхности предотвращается спекание стабилизатора и Al_2O_3 , что приводит к повышению термостабильности структуры и поверхности носителя. В случае Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 происходит образование отдельных фаз алюмината бария и алюмината лантана, активная агломерация которых, приводит к снижению термостабильности структуры и поверхности носителя. В случае твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ наблюдается образование цирконата бария, что приводит к изменению состава твердого раствора и как следствие снижению термостабильности структуры и поверхности носителя.

В четвертой главе изучено влияние локализации ПМ и промотора на устойчивость трехмаршрутных катализаторов к термической дезактивации. Были синтезированы порошковые монометаллические Pd и Rh, а также биметаллические Pd-Rh содержащие катализаторы на основе Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 методом пропитки в избытке соответствующего азотнокислого раствора с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе. Содержание Pd и Rh составляло 0,21 и 0,15 мас. %, соответственно. Модельные каталитические блоки с покрытием, содержащим от 0,1 до 1 мас. % Pd или Rh на основе твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ были получены методом вакуумного всасывания дозированного количества соответствующих суспензий. Для приготовления BaO содержащих катализаторов на стадии пропитки добавляли нитрат бария в количестве, необходимом для достижения содержания BaO 3 мас. %.

По результатам экспериментов по окислению CO в режиме форсированного термостарения (ФТС) для порошковых катализаторов, представленных на рисунке 8, показано, что с увеличением температуры прокаливания происходит дезактивация образцов, что проявляется в повышении значения T_{50} . При этом, в случае монометаллических образцов происходит повышение активности в присутствии BaO. Установлено, что для монометаллического Rh-содержащего катализатора помимо значительного повышения активности в присутствии BaO, также увеличивается устойчивость к термической дезактивации. Поведение

биметаллических образцов главным образом определяется состоянием палладия, однако в отличие от монометаллического Pd-содержащего катализатора, биметаллический Pd-Rh катализатор, содержащий BaO, характеризуется значительно меньшей активностью, чем его аналог без BaO во всем диапазоне температур.

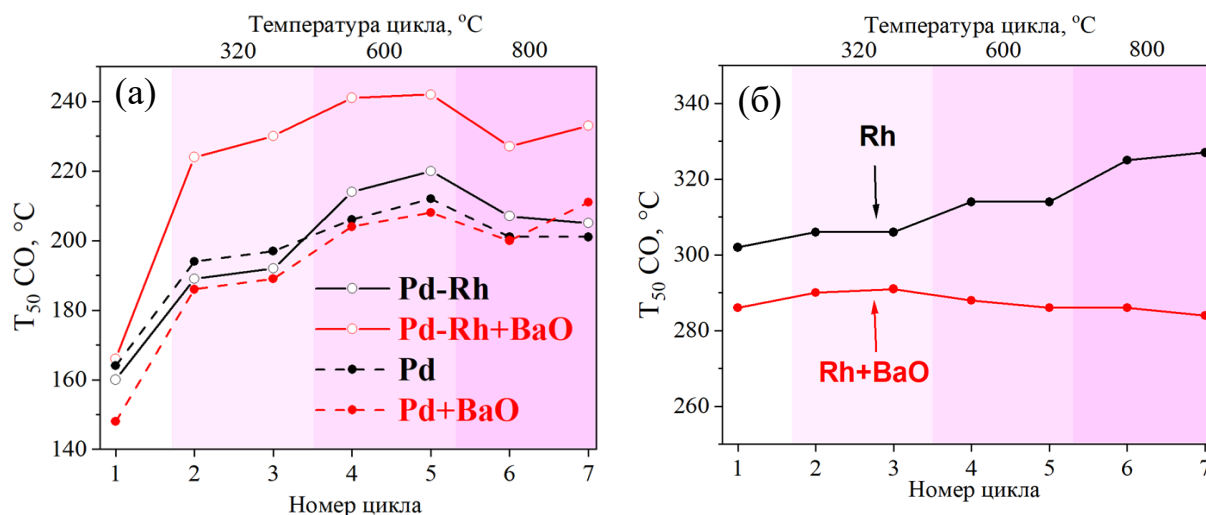


Рисунок 8 – Зависимость T_{50} CO в режиме ФТС для Pd-содержащих, Rh-содержащих монометаллических (а) и биметаллических Pd-Rh содержащих (в) образцов порошковых катализаторов

Известно, что активность в тестовой реакции гидронолиза этана чувствительна к металл-металл взаимодействию между Pd и Rh, а также к площади поверхности активного металла. Как показано на рисунке 9, промежуточное положение биметаллических образцов между монометаллическими Pd и Rh содержащими катализаторами в свежеприготовленном состоянии и наибольшая активность биметаллических катализаторов после ФТС в реакции гидронолиза этана является результатом взаимодействия Pd и Rh. В свежеприготовленном состоянии, снижение активности в результате взаимодействия Pd и Rh вероятно связано со снижением доступной поверхности Rh в результате уменьшения дисперсности активных частиц, а после ФТС более высокая активность по сравнению с монометаллическими образцами является следствием подавления диффузии Rh в объем носителя. Установлено, что в присутствии BaO данные явления проявляются в большей степени. Таким образом, взаимодействие Pd и Rh в биметаллических образцах, оказывает более существенное влияние на каталитические свойства, чем взаимодействие обоих металлов с BaO, причем в присутствии BaO эффект взаимодействия Pd и Rh усиливается, что и является причиной значительно снижения активности и устойчивости к термической дезактивации при окислении CO в режиме ФТС.

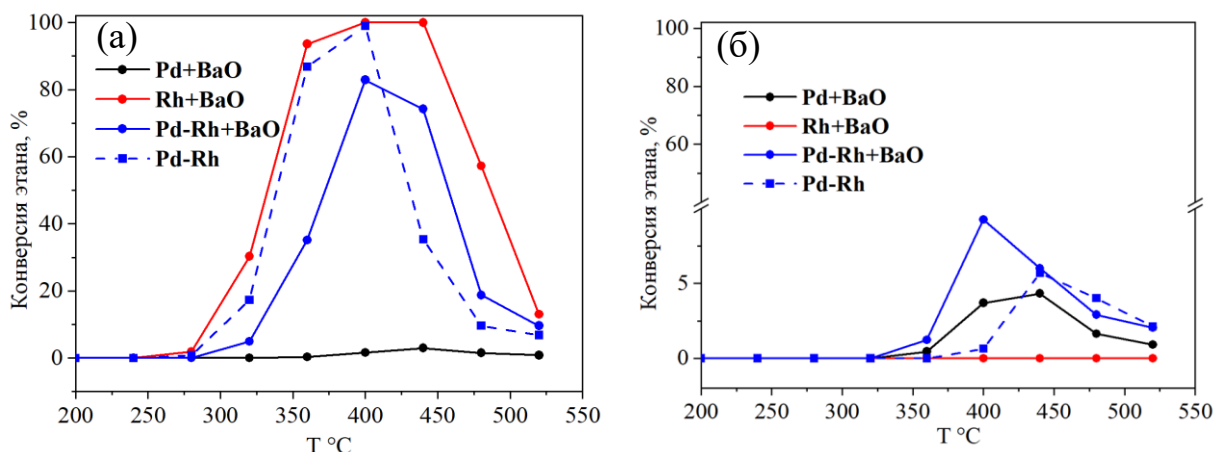


Рисунок 9 – Результаты измерения активности в реакции гидрогенолиза этана для образцов в свежеприготовленном состоянии (а) и после ФТС (б)

Испытания модельных каталитических блоков проводили на безмоторном газоаналитическом стенде Horiba CTSJ.2003.12. Основным критерием оценки эффективности и термостабильности катализаторов на основе церий-содержащих материалов является значение динамической кислородной емкости (OSC). Изменение значения OSC после различного вида старений, характеризует устойчивость катализатора к термической дезактивации. Впервые показано, что в присутствии BaO наблюдается значительное снижение значения OSC (рисунок 10а) во всем диапазоне температур, как показано на рисунке 10а, в свежеприготовленном состоянии и после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов.

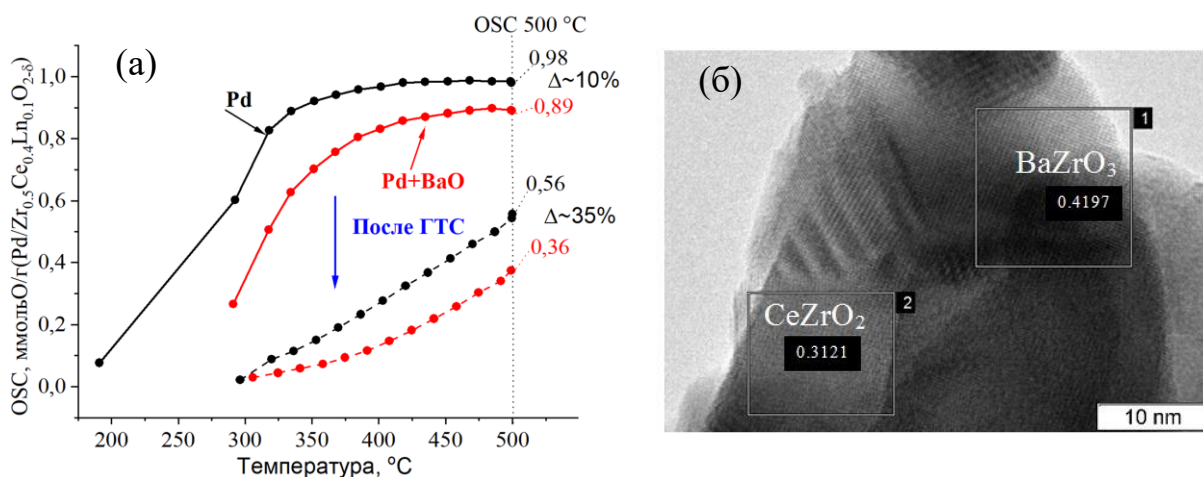


Рисунок 10 - Зависимость значения OSC от температуры (а) для образцов модельных каталитических блоков с покрытием Pd (1 мас. %)/Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_{2-δ} в свежеприготовленном состоянии и после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов. ПЭМ ВР изображения (б) частиц Pd-содержащего покрытия на основе Zr_{0.5}Ce_{0.4}Ln_{0.1}O_{2-δ} после ГТС при 1050 °С в течение 4-х часов

Таким образом, снижение устойчивости к термической дезактивации является следствием деградации поверхности и пористости твердого раствора $Zr_{0.5}Ce_{0.4}Y_{0.05}La_{0.05}O_{2-\delta}$ в результате взаимодействия с BaO с образованием тонкой структуры $BaZrO_3$, как показано на рисунке 10б, и спеканием носителя.

В пятой главе обсуждается технологическая схема получения каталитических блоков с двухслойным покрытием (рисунок 11), разработанная на основании результатов исследований, представленных в 3 и 4 главе диссертации. Новая технология обеспечивает производство трехмаршрутного катализатора, который представляет собой комбинацию Rh-содержащего покрытия на основе Al_2O_3 , стабилизированного ZrO_2 и BaO в качестве промотора, а также Pd-содержащего покрытия на основе твердого раствора циркония, церия и РЗЭ с добавкой Al_2O_3 , стабилизированного La_2O_3 , изолированных от BaO.

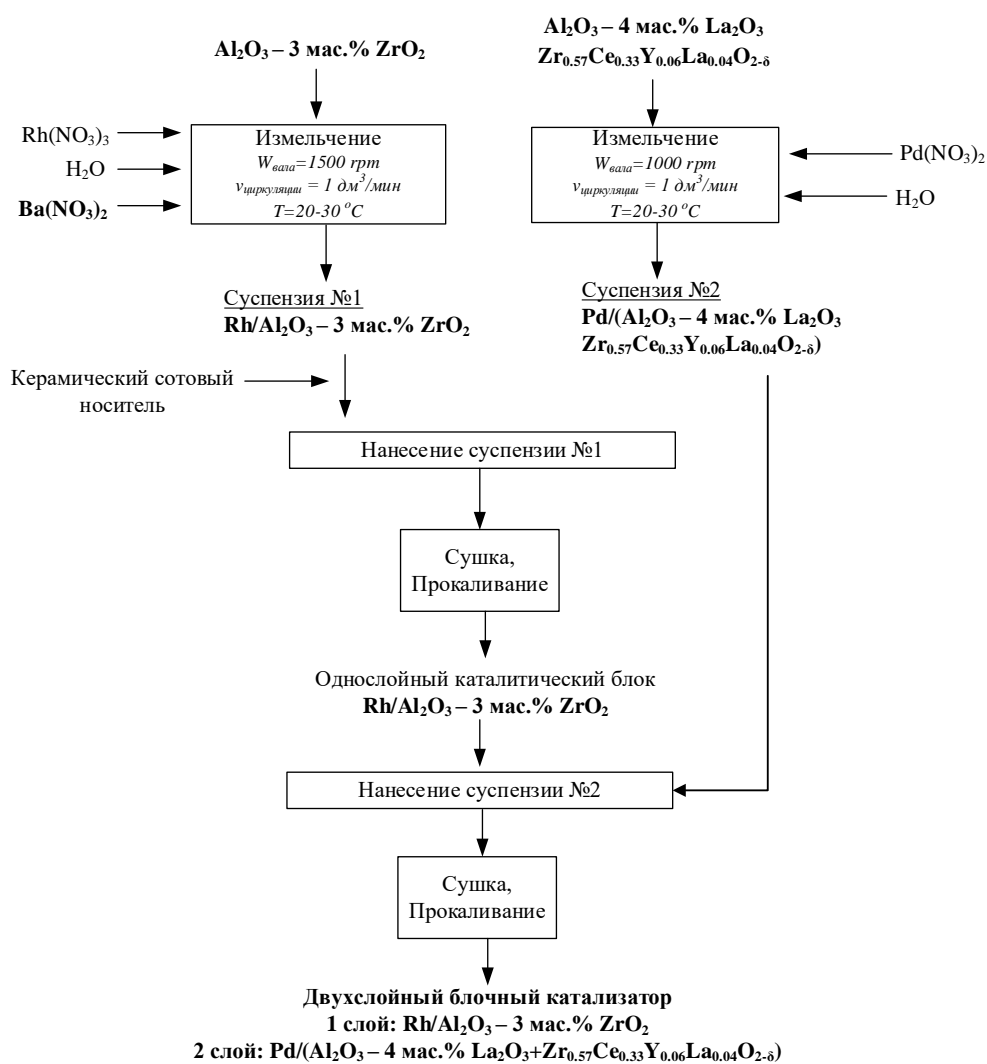


Рисунок 11 - Технологическая схема получения двухслойного трехмаршрутного катализатора с повышенной каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации

Также представлены результаты проведения опытно-промышленных испытаний на предприятии ООО «Экоальянс» в ходе которых были изготовлены две партии каталитических блоков, согласно существующему (ОП-1) и новому (ОП-2) технологическому процессу.

Среди преимуществ разработанной технологии было отмечено снижение длительности измельчения суспензий, требуемой для достижения заданной степени измельчения. Кроме этого, появляется возможность формирования тонкослойного покрытия без перекрытия в центре каталитического блока вследствие уменьшения дозировки суспензии на одно нанесение, что в результате приводит к снижению газодинамического сопротивления каталитического блока.

Испытание каталитических блоков проводили в составе автомобиля Lada Vesta 1.6 л (106 л.с.) в комплектации под требования Евро-6 (с, d) согласно правилам ЕЭК ООН №83.

Согласно результатам испытаний каталитических блоков после термостарения на моторном стенде, представленным в таблице 1, оба варианта катализаторов обеспечивают выполнение норм Евро-6 с учетом инженерного запаса. При этом двухслойное покрытие оказалось на 20 % эффективнее в процессах окисления углеводородов и угарного газа, а также на 10% эффективнее в процессе восстановления NO_x.

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

Таблица 1 - Удельные выбросы загрязнителей за ездовой цикл NEDC для состаренных образцов

Таким образом, повышение активности и устойчивости трехмаршрутного катализатора при реализации разработанной технологии создает потенциал для снижения содержания ПМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные итоги исследований

Впервые показано, что измельчение носителей в воде приводит к снижению термостабильности их структуры, поверхности и пористости. Установлен механизм деградации поверхности и пористости носителей после измельчения в воде и последующей термообработки, который заключается в гидратации и гидроксилации их поверхности. Это приводит к ускорению рекристаллизации, которая сопровождается спеканием пор и снижением удельной поверхности. В случае

стабилизированного оксида алюминия гидроксилирование 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 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 дегидроксилированием. Это способствует повышению термостабильности нестабилизированного оксида алюминия, в результате дегидроксилирования 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 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 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.05}\text{La}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ высвобождать кислород из кристаллической решетки. Впервые обнаружен

эффект снижения активности окисления СО и снижения OSC в присутствии ВаО, обусловленный деградацией структуры, поверхности и пористости носителя в результате его взаимодействия с Ва(NO₃)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.

Рекомендации по внедрению

При внедрении 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 ТWC 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 ТWC с целью реализации потенциального экономического эффекта в 300 млн рублей.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Baksheev, E. O. Study of the effects of modification on the properties of OSM / Gurianova, A.A., **Baksheev, E.O.**, Mashkovtsev, M.A., Ponomarev, A.V., Vereschyagin, A.O., Zhirenkina, N.V., Gordeev E.V., Alikin E.A., Denisov S.P. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174, – 020009 (0,37 п.л./0,04 п.л.) (Scopus, WoS).

2. Baksheev, E. O. Influence of surface modification by Ba and La on the properties of commercial alumina powders / Bereskina, P.A., Mashkovtsev, M.A., **Baksheev, E.O.**, Alikin, E.A., Denisov, S.P. // AIP Conference Proceedings. – 2019. – 2174, – 020009 (0,5 п.л./0,1 п.л.) (Scopus, WoS).

3. Baksheev, E. O. Investigation of barium influence on behavior of oxygen storage materials in three-way catalysts / **Baksheev, E.O.**, Alikin E.A., Denisov S.P., Mashkovtsev M.A., Zhirenkina, N.V., Buinachev, S.V. // AIP Conference Proceedings. – 2020. – 2313, – 050002. (0,44 п.л./0,07 п.л.) (Scopus, WoS).

4. Baksheev, E. O. Effect of the milling stage of the oxide support's suspension on the textural properties of three-way catalyst coating / **Baksheev, E. O.**, Zhirenkina, N.V., Buinachev, S.V., Gordeev E.V., Alikin E.A., Denisov S.P. // AIP Conference Proceedings. – 2022. – 2466, – 050003. (0,37 п.л./0,06 п.л.) (Scopus).

5. Бакшеев, Е. О. Катализ в автомобильной отрасли. Взаимное развитие и современное состояние / Денисов, С.П., Аликин, Е.А., **Бакшеев, Е.О.**, Рычков, В.Н. // Катализ в промышленности. – 2023. – 23, pp. 75-81 (0,44 п.л./0,11 п.л.).

Патент РФ:

6. **Бакшеев, Е. О.** Патент №2756178 Российская Федерация : МПК В01J 37/025, В01D 53/94, В01J 23/10. Способ приготовления автомобильного трехмаршрутного катализатора : опубликовано 28.09.2021 / Рычков В.Н., Машковцев М.А., Бакшеев Е.О., Буньков Г.М., Кириллов Е.В ; № 2019139954; заявл. 06.12.2019.

Другие публикации:

7. Baksheev, E. O. Nanotechnological aspects in design of oxygen storage components / Alikin, E.A., **Baksheev, E.O.**, Denisov, S.P., Vedyagin, A.A. // Abstracts of III International School-Conference Applied Nanotechnology and Nanotoxicology ANT-2019, 10-13 October 2019. (0,13 п.л./0,04 п.л.).

8. Бакшеев, Е. О. Синтез палладий содержащих твердых растворов на основе оксидов церия и циркония / **Бакшеев, Е.О.**, Машковцев, М.А., Буйначев, С.В., Аликин, Е.А., Денисов, С.П., // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2019, 20-24 мая, 2019, Екатеринбург. – с. 377-379. (0,18 п.л./0,04 п.л.).

9. Бакшеев, Е. О. Исследование влияния барьера на поведение OSC – материалов в составе трехмаршрутных катализаторов / **Бакшеев, Е.О.**, Аликин, Е.А., Машковцев, М.А., Денисов, С.П., // Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского Федерального Университета, Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020, 19-22 мая, 2020, Екатеринбург. – с. 478-480. (0,18 п.л./0,05 п.л).

10. Бакшеев, Е. О. Влияние стадии бисерного размола суспензии оксидных носителей на текстурные, структурные и каталитические свойства трехмаршрутных катализаторов / **Бакшеев, Е.О.**, Аликин, Е.А., Денисов, С.П., Пронина, М.О. // Тезисы докладов VIII Международной молодежной научной конференции, Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021, 17-21 мая, 2021, Екатеринбург. – с. 507-508. (0,13 п.л./0,03 п.л).

11. Бакшеев, Е. О. Катализ в автомобильной отрасли. Взаимное развитие и современное состояние / Аликин, Е.А., Денисов, С.П., **Бакшеев, Е.О.** // Тезисы докладов IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов, 20-25 сентября, 2021, Казань. – с. 99-100 (0,13 п.л./0,04 п.л).

12. Бакшеев, Е. О. Влияние бисерного размола суспензии оксидных носителей на термостабильность покрытий трехмаршрутных катализаторов / **Бакшеев, Е.О.**, Аликин, Е.А., Денисов, С.П., // IV Российский конгресс по катализу: Сборник тезисов докладов, 20-25 сентября, 2021, Казань.– с. 409 (0,06 п.л./0,02 п.л).