

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Бакшеева Евгений Олеговича на тему: «Разработка технологии производства трёхмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Актуальность работы обусловлена постоянно возрастающими требованиями по защите окружающей среды от вредных техногенных выбросов. К последним относятся и выхлопные газы автомашин. Они содержат продукты сгорания автомобильного топлива: ряд углеводородов, а также оксиды углерода и азота. Для снижения токсичности этих выбросов в настоящее время используют различные типы катализаторов, которые не только окисляют углеводороды и оксид углерода (СО) до воды и углекислого газа, но и восстанавливают оксиды азота до N_2 . В состав применяемых катализаторов для повышения их эффективности входит ряд элементов платиновой группы, что значительно увеличивает потребление платиновых металлов в отрасли автомобилестроения, а это неизбежно ведет к их дефициту и удорожанию. Всё это стимулирует усилия по разработке новых более дешевых и высокоэффективных катализаторов. Поэтому совершенствование технологии производства трёхмаршрутных катализаторов с учётом результатов диссертационной работы Е.О. Бакшеева будет способствовать технологическому развитию Российской Федерации, решению вопросов повышения экологичности автотранспорта и снижения объема потребления платиновых металлов.

Целью работы являлась разработка технологии производства трёхмаршрутного катализатора с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации. Соискателем успешно выполнены поставленные в работе задачи, связанные с исследованием влияния стадии измельчения в водной среде на свойства носителей, а также с

влиянием локализации платиновых металлов и промотора на каталитическую активность и термостабильность трёхмаршрутных катализаторов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния стадии измельчения в водной среде на свойства носителей на основе оксида алюминия и твёрдого раствора циркония и редкоземельных элементов. Автором впервые было показано, что измельчение в водном растворе приводит к снижению температуры начала образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это понижает термостабильность катализаторов на основе оксида алюминия. Однако если измельчение проводится в растворе нитрата бария, наблюдается обратное явление – повышение температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (повышение термостабильности катализаторов). Но взаимодействие оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, и твёрдого раствора циркония, церия и РЗЭ с раствором нитратом бария во время измельчения снова приводит к снижению термостабильности их структуры. Это очень интересный эффект, который требует дальнейшего детального изучения. Соискателем, на основании проведённых исследований, предложено объяснение наблюдаемого явления. В частности, показано, что измельчение в растворе нитрата бария сопровождается сорбцией соли на поверхности носителя, что способствует повышению термостабильности нестабилизированного оксида алюминия. Снижение же термостабильности оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана, а также твёрдого раствора циркония, церия и РЗЭ обусловлено агломерацией алюмината лантана и алюмината бария и образованием цирконата бария. Последнее сопровождается фазовой сегрегацией твёрдого раствора. Кроме того, соискателем установлено снижение активности двухкомпонентных (биметаллических) Pd-Rh катализаторов на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, связанное с наличием взаимодействия между Pd и Rh, эффект которого усиливается в присутствии BaO.

Соискателем впервые показано, что в присутствии ВаО происходит значительное снижение кислородной ёмкости и эффективности окисления СО на Pd-содержащем катализаторе на основе твёрдого раствора циркония, церия и РЗЭ, что связано с коллапсом пористости и фазовой сегрегацией твёрдого раствора в результате взаимодействия с нитратом бария на стадии измельчения в водной среде.

Практическая значимость диссертационной работы

Разработана и запатентована технология производства трёхмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и термической стабильностью. Были проведены сравнительные опытно-промышленные испытания разработанной и существующей технологии, а также ресурсные испытания опытных образцов каталитических блоков, в ходе которых было показано улучшение свойств катализаторов в результате внедрения технологических решений, предложенных с учетом установленных в диссертации закономерностей. Технология может быть внедрена и тиражирована на ключевые продукты компании ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск), которая является дочерним предприятием АО «ТВЭЛ».

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечена использованием современных физико-химических и физических методов исследования, воспроизводимостью и согласованностью полученных экспериментальных данных, а также проведением исследований в лабораторном и промышленном масштабе.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации, её научную новизну и практическую значимость.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и 3 приложений. Работа содержит 145 страниц машинописного текста, 57 рисунков, 10 таблиц и 3 приложения, список литературы состоит из 124 наименований.

Работа прошла апробацию на ряде российских и международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, включая 4 статьи в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных результатов диссертации. Кроме того, получен один патент РФ.

Во **введении** диссертации изложены актуальность темы исследования и степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы и отражены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** соискатель провел анализ существующих решений нейтрализации выхлопных газов автомобилей и представил прогноз ужесточения законодательства, регламентирующего экологичность автотранспорта, что стимулирует на систематическое совершенствование систем нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

Во **второй главе** диссертации соискателем сформулирована проблема термической дезактивации современных трёхмаршрутных катализаторов. Представлены имеющиеся в открытых источниках решения по повышению термостабильности катализаторов. Выдвинута гипотеза о влиянии измельчения в водной среде, которая является неотъемлемой стадией технологии при производстве современных трёхмаршрутных катализаторов, на свойства носителей катализаторов во время термообработки.

В **третьей главе** приведены результаты исследования влияния измельчения в водной среде на свойства носителей катализаторов. Установлено, что измельчение в воде приводит к снижению термостабильности структуры носителей, что сопровождается изменением их удельной поверхности и пористости. При этом положительное влияние присутствия нитрата бария во время измельчения наблюдалось только для нестабилизированного оксида алюминия. Для оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана и твёрдого раствора циркония, церия и

РЗЭ было установлено усиление негативного эффекта измельчения в водной среде.

В четвертой главе диссертации представлены результаты исследования влияния локализации платиновых металлов и промотора на каталитическую активность и термостабильность трёхмаршрутных катализаторов. По результатам тестов по окислению СО в режиме форсированного термостарения установлено, что Rh-содержащий катализатор на основе оксида алюминия, стабилизированного диоксидом циркония, оказался наиболее устойчивым к термической дезактивации в присутствии ВаО. Показано, что снижение активности биметаллических катализаторов в присутствии ВаО связано с наличием взаимодействия между Pd и Rh, которое было установлено в тестовой реакции гидрогенолиза этана. По результатам испытаний модельных каталитических блоков с Pd-содержащим покрытием на основе твёрдого раствора циркония, церия и РЗЭ впервые показано, что введение ВаО приводит к снижению динамической кислородной ёмкости во всём измеряемом диапазоне температур в свежеприготовленном состоянии и после гидротермального старения, что является результатом формирования тонкой структуры ВаZrO₃ и спекания пор носителя.

В пятой главе подробно описана разработанная соискателем технология производства трёхмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации. Ключевые положения этой технологии отражены в патенте на изобретение. Технический результат достигается за счет реализации двухслойного дизайна покрытия, включающего слой Rh и стабилизированного диоксидом циркония катализатора на основе оксида алюминия, содержащего оксид бария, и слой катализатора, содержащего палладий, на основе оксида алюминия, стабилизированного оксидом лантана и твёрдого раствора циркония, церия и РЗЭ, изолированного от оксида бария. Представлены также результаты сравнительных лабораторных и опытно-промышленных испытаний

технологии производства модельных и опытных образцов каталитических блоков, которые были проведены на предприятии ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск). Согласно результатам испытаний модельных каталитических блоков, реализация новой технологии позволяет снизить температуру пятидесятипроцентной конверсии токсичных компонентов выхлопных газов бензиновых двигателей внутреннего сгорания более чем на 20°С и значительно повысить кислородную ёмкость катализатора. По результатам ресурсных испытаний опытных образцов каталитических блоков на борту автомобиля с измерением конверсии реального выхлопа показано, что двухслойные катализаторы характеризуются более высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации.

В **заключении** диссертации кратко изложены основные выводы проведённых исследований, представлены рекомендации по внедрению полученных результатов и даны рекомендации по дальнейшей разработке темы.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. К сожалению, в работе встречаются грамматические ошибки, опечатки и неудачные выражения. Нет также расшифровки некоторых обозначений и аббревиатур.

2. В тесте диссертации нет чёткого и понятного описания/определения, что такое трёхмаршрутный катализатор, что он собой представляет, почему так называется и чем отличается от обычного катализатора (почему трёхмаршрутный, а не двухмаршрутный и т.п.?).

3. Чем объясняется увеличение диаметра пор после прокали и, соответственно, снижение удельной поверхности образцов?

4. Чем объясняется изменение температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после измельчения в водном растворе?

Заключение по работе

Сделанные замечания и вопросы носят частный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы Бакшеева Евгения Олеговича. На основании положений диссертации и автореферата, а также списка опубликованных научных работ можно утверждать, что диссертация Бакшеева Е.О. на тему «Разработка технологии производства трехмаршрутных катализаторов с высокой каталитической активностью и устойчивостью к термической дезактивации» написана на высоком научном уровне и полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а её автор, Бакшеев Евгений Олегович заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией неорганического синтеза ФГБУН Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН),

→ 12.2023

Линников Олег Дмитриевич

Подпись О.Д. Линникова заверяю:

учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,

кандидат химических наук



Е.А. Богданова

Контактная информация:

Линников Олег Дмитриевич

620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН

тел. 8 922 612 69 19, e-mail: linnikov@mail.ru