



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 502 561** (13) **C1**

(51) МПК  
*B01J 37/025* (2006.01)  
*B01J 23/63* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)  
*B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 35/04* (2006.01)  
*B01D 53/94* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012150780/04, 28.11.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.11.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.11.2012

(45) Опубликовано: 27.12.2013 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 201002486 A2, 07.01.2010. RU 2262983 C2, 27.10.2005. RU 2348457 C2, 10.03.2009. US 7547656 B2, 16.06.2009. WO 2003035256 A3, 01.05.2003. EP 2180948 A1, 05.05.2010. CN 101249438 B, 17.08.2011.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-кт, 49,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Солнцев Константин Александрович (RU),  
Дробаха Елена Алексеевна (RU),  
Дробаха Григорий Сергеевич (RU),  
Дробаха Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)  
(RU)

## (54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ И КАТАЛИЗАТОР, ПОЛУЧЕННЫЙ ЭТИМ СПОСОБОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения блочных катализаторов, катализаторам очистки отработавших газов (ОГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Описан способ приготовления катализатора для очистки ОГ ДВС, в котором для нанесения промежуточного покрытия и активной фазы используют водную суспензию, включающую гидроксид алюминия - бемит ( $Al(OH)_3$ ), восстанавливающий дисахарид и растворимые соли Ce, Zr, Y, La в виде солей азотной кислоты в пропорции, необходимой для образования в покрытии тетрагональной фазы  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ , стабильной в области температур 500-1000°C и соотношения в покрытии ( $Me_2O_3+ZrO_2+CeO_2$ ):  $\gamma-Al_2O_3$ -1:1, где Me - Y, La, а также одну или несколько неорганических солей металлов платиновой группы, причем термообработку

покрытия проводят одновременно с восстановлением при температуре 550-1000°C. Получают катализатор для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания состава, в мас. %:  $Al_2O_3$  - 6,0-7,0, ( $Me_2O_3+ZrO_2+CeO_2$ ), где Me - Y, La, - 6,0-7,0, в том числе содержание  $Me_2O_3$ , где Me - Y, La, - 0,35-0,5% мас. Активная фаза в пересчете на металлы платиновой группы - 0,07-0,08 мас. %. Блочный носитель - остальное до 100% мас. Удельная поверхность покрытия после ТО: 500°C - 100-120 м<sup>2</sup>/г, 800°C - 80-100 м<sup>2</sup>/г, 1000°C - 60-70 м<sup>2</sup>/г, 1200°C - 5-10 м<sup>2</sup>/г. Технический эффект - упрощение технологии за счет сокращения числа технологических стадий, времени их осуществления, получение высокоактивного и термостабильного катализатора. 2 н. и 3 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 ил., 4

пр.

R U 2 5 0 2 5 6 1 C 1

R U 2 5 0 2 5 6 1 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B01J 37/025* (2006.01)  
*B01J 23/63* (2006.01)  
*B01J 37/08* (2006.01)  
*B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 35/04* (2006.01)  
*B01D 53/94* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012150780/04, 28.11.2012**(24) Effective date for property rights:  
**28.11.2012**

Priority:

(22) Date of filing: **28.11.2012**(45) Date of publication: **27.12.2013 Bull. 36**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)**

(72) Inventor(s):

**Soltsev Konstantin Aleksandrovich (RU),  
Drobakha Elena Alekseevna (RU),  
Drobakha Grigorij Sergeevich (RU),  
Drobakha Sergej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **METHOD OF PREPARING CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GASES OF COMBUSTION ENGINES AND CATALYST OBTAINED THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of obtaining block catalysts, catalysts of purification of exhaust gases (EG) of combustion engines (CE). Described is method of preparing catalyst for CE EG purification, in which for application of intermediate coating and active phase used is water suspension, which includes aluminium hydroxide - boehmite (AlOOH), reducing disaccharide and soluble salts of Ce, Zr, Y, La in form of nitric acid salts in proportion required for formation in coating of tetragonal phase  $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ , stable in temperature range 500-1000°C and ratio in coating  $(Me_2O_3+ZrO_2+CeO_2):\gamma-Al_2O_3-1:1$ , where - Me - Y, La, as well as one or several inorganic salts of platinum group metals, with thermal processing of

coating being carried out simultaneously with reduction at temperature 550-1000°C. Obtained is catalyst for purification of exhaust gases of combustion engine with composition in wt %:  $Al_2O_3 - 6,0-7,0, (Me_2O_3+ZrO_2+CeO_2)$ , where - Me - Y, La, - 6.0-7.0, including content of  $Me_2O_3$ , where - Me - Y, La, - 0.35-0.5 wt %. Active phase, in terms of platinum group metals is 0.07-0.08 wt %. Block carrier constitutes the remaining part to 100 wt %. Specific surface of coating after TP: 500°C - 100-120 m<sup>2</sup>/g, 800°C - 80-100 m<sup>2</sup>/g, 1000°C - 60-70 m<sup>2</sup>/g, 1200°C - 5-10 m<sup>2</sup>/g.

EFFECT: simplification of technology due to reduction of number of technological stages, time of their realisation, obtaining highly active and thermally stable catalyst.

5 cl, 1 tbl, 4 dwg, 4 ex

Изобретение относится к способу приготовления катализатора на сотовом блочном носителе для очистки отработавших газов (ОГ) двигателей внутреннего сгорания (ДВС) и катализатору, полученному этим способом.

5 Известны способы приготовления катализаторов на блочных носителях (БН) сотовой структуры с множеством отверстий в направлении течения газового потока. Исходная удельная поверхность таких блочных носителей мала (0,01-0,65 м<sup>2</sup>/г) и катализаторы на их основе обладают низкой каталитической активностью. В настоящее время для увеличения исходной удельной поверхности металлических и керамических блочных носителей широко используется нанесение промежуточной подложки на основе оксида алюминия с высокой удельной поверхностью (100-200 м<sup>2</sup>/г), в состав которой включают композиции на основе оксидов циркония, церия, лантана, а также иттрия, гадолиния и самария. Так, например, в патенте RU 2404855 С2 (27.10.2010) описаны способы получения такой композиции и каталитическая система для очистки ОГ ДВС. Причем для нанесения полученной сложным способом соосаждения и термообработок (в вакууме и на воздухе) композиции ее смешивают с материалом подложки, чтобы образовать суспензию, которую затем наносят на основу - блочный носитель. Технический эффект - повышенная стабильность удельной поверхности композиции - композиция после обжига в течение 4 часов при температуре 1000°С, в течение 10 часов при температурах 1150 и 1200°С имеет удельную поверхность по меньшей мере соответственно 45, 15 и 7-5 м<sup>2</sup>/г. Процесс требует сложного технологического оборудования для получения композиции помимо оборудования, используемого для получения катализатора на БН. Причем в способе получения композиции используют значительное количество раствора аммиака, и соответственно необходимо дополнительное оборудование для очистки технологических газов и безопасной работы персонала. Активность композиции характеризуют способностью к восстановлению водородом, что дает возможность сравнивать образцы композиций различного состава между собой, но не позволяет предположить реальную картину «поведения» катализатора в реакциях очистки ОГ ДВС и термостабильность подложки катализатора в целом.

В патенте RU 2404855 С2 описан также способ получения смешанных оксидов на цирконий-цериевой основе, в котором для образования осадка смешанных гидроксидов циркония и церия проводят реакцию щелочи с водным раствором, содержащим растворимые соли церия и циркония и определенное количество молей анионов сульфата на моль катионов циркония при температуре не выше 50°С с последующей термообработкой (ТО) и дальнейшем использовании полученных смешанных оксидов для получения водной суспензии с оксидами, например, алюминия или кремния, и оксидов других редкоземельных и щелочноземельных металлов в количестве не более 50%, а в конечном продукте остаточное содержание сульфата заявляют на уровне 0,1-0,05%. Удельная поверхность образцов, полученных по способу, заявленному в патенте, (три примера - в граничных условиях) после ТО 4 часа при 700°С и 2 часа при 950°С составляла 31, 26 и 39 м<sup>2</sup>/г. Данные полученные методом РФА для этих образцов показало наличие монокристаллической фазы оксидов церия и циркония после ТО при 700°С и 950°С. Однако, применение сульфатов в технологии приготовления подложек для катализаторов очистки ОГ ДВС с применением благородных металлов может снизить каталитическую активность, т.к. соединения серы являются, как известно, каталитическим «ядом» и требуется дополнительная стадия дополнительной промывки, что является трудоемкой работой. Присутствие ионов натрия также нежелательно в каталитической системе очистки ОГ

ДВС и требует тщательной отмывки продукта.

В патенте RU 2286209 C2 (27.10.2006) описан способ получения поликристаллических частиц смешанного оксида церия и циркония, включающий следующие стадии: 1) получение раствора смешанной соли, включающего по меньшей мере одну соль церия и одну соль циркония, в концентрации для образования поликристаллических частиц соответствующего сухого продукта - смешанного оксида церия и циркония. 2) обработку раствора полученной по п.1 смешанной соли основанием с образованием осадка; 3) обработку осадка, полученного по п.2 окислительным агентом в количестве, достаточном для окисления церия +3 до +4; промывку и сушку осадка, полученного по п.3.; 4) прокаливание высушенного осадка, полученного по п.3, в результате чего получают поликристаллические частицы оксида церия и циркония в виде смешанного оксида, обладающие высокой кислородной емкостью, не зависящей от величины поверхности и в этих композициях могут присутствовать смешанные оксиды неоднородного фазового состава. Технический результат - получаемый оксид обладает как высокой кислородной емкостью, так и повышенной скоростью отдачи кислорода в условиях высоких температур.

Данные, приведенные в патентах, говорят о положительном влиянии на активность и стабильность катализатора очистки ОГ ДВС добавки смешанных оксидов церия и циркония, однако технологии их получения трудоемки и энергоемки. Во многих требуется дополнительная очистка продукта от нежелательных примесей и дополнительная очистка отходящих технологических газов.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является способ приготовления катализатора для очистки ОГ ДВС согласно WO 2010/002486 A2 (опубликовано 07.01.2010), в котором описан способ получения катализатора для очистки ОГ ДВС, включающий предварительное прокаливание инертного сотового блочного носителя, нанесение на его поверхность промежуточного покрытия из модифицированного оксида алюминия и активной фазы из одного или нескольких металлов платиновой группы, смешанного оксида церия-циркония, оксидов иттрия и редкоземельного элемента, сушку, ТО и восстановление. Известный способ включает введение активного металла/его катионов в смешанный оксид церия-циркония в основных условиях с помощью гидроксида аммония/аммиачного комплекса или с помощью комплекса органического амина. К недостаткам известного способа следует отнести необходимость использования значительного количества раствора аммиака или органических аминов, что приводит к необходимости дополнительного оборудования для очистки технологических газов и безопасной работы персонала.

Задачей настоящего изобретения является упрощение суспензионной технологии получения покрытий для катализаторов очистки ОГ ДВС. Техническим решением является сохранение высокой удельной поверхности покрытий в диапазоне температур от 500 до 1000°C за счет образования термостабильных фаз смешанных оксидов церия - циркония, препятствующих спеканию и агломерации низкотемпературных фаз оксида алюминия.

Краткое содержание изобретения.

Разработан способ получения каталитических покрытий на БН, включающих смешанные оксиды церия-циркония, а также оксиды иттрия и лантана. Причем отсутствует стадия предварительного получения композиции смешанных оксидов. Соединения предшественники входят в состав суспензии в необходимых для

образования смешанных оксидов церия-циркония пропорциях, в том числе соли иттрия и лантана, как легирующая добавка способствующая образованию смешанных оксидов на основе кристаллической решетки  $ZrO_2$  в виде твердых растворов общей формулы  $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$ , где:  $x$  в интервале 0,25-0,84 и преимущественно равен 0,5, тетрагональной модификации близких по составу  $\sim Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  в покрытиях системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $\gamma$ - $Al_2O_3$ . После нанесения слоя разработанной суспензии на подготовленный БН и ТО слоя суспензии на поверхности БН можно получить прочное покрытие на основе гамма-оксида алюминия, включающее смешанные оксиды на цирконий-цериевой основе поликристаллической и монокристаллической фаз, (в зависимости от температуры ТО), которые стабилизируют кристаллическую структуру подложки в целом, сохраняя высокую удельную поверхность покрытия в области высоких температур, что подтверждается при анализе покрытий методом БЭТ и рентгено-фазового анализа (РФА), и способствуют повышению каталитической активности, например, в реакции окисления СО кислородом. Результаты исследования методами БЭТ и РФА образцов покрытий Pt-катализаторов на БН после термообработки при температурах 500, 800, 1000 и 1200°C представлены в таблице 1. Графики зависимости степени превращения СО от температуры при испытаниях каталитической активности образцов Pt-катализаторов на БН на лабораторной проточной установке в тестовой реакции окисления СО кислородом в модельных газовых смесях состава: СО - 0,3% об.,  $O_2$  - 0,3-0,33% об., остальное  $N_2$  и объемной скорости 10000 час<sup>-1</sup> с анализом на газоанализаторе ОПТОГАЗ-500.2. представлены на рис.1. Структурной особенностью заявляемой композиции покрытия является образование в покрытии фазы твердого раствора  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$  на основе диоксида циркония тетрагональной модификации, стабильной в интервале температур 500-1000°C, что способствует поддержанию высокой удельной поверхности покрытий в интервале температур 500-1000°C: до 120 м<sup>2</sup>/г - после ТО-5 час при температуре 500°C, до 100 м<sup>2</sup>/г - после ТО-5 час при температуре 800°C, до 70 м<sup>2</sup>/г - после ТО-5 час при температуре 1000°C, в связи с чем система сохраняет эксплуатационные свойства в данной области температур, что хорошо видно на рис.1 - образцы катализаторов, после ТО при 500, 800 и 1000°C, показывают практически одинаковую активность. Удельная поверхность покрытия после ТО-5 час при температуре 1200°C составляет по крайней мере 5 м<sup>2</sup>/г (до 10 м<sup>2</sup>/г).

Преимуществом настоящего изобретения является то, что смешанные оксиды церия-циркония образуются в покрытии непосредственно на поверхности БН, в процессе ТО слоя суспензии и приготовление подложки на БН состоит фактически из двух стадий: 1) приготовление водной суспензии на основе бемита в растворе дисахаридов, растворимых солей Се, Zr, Y, La в пропорциях, необходимых для образования двойного оксида церия-циркония, и одной или нескольких неорганических солей металлов платиновой группы; 2) нанесение суспензии на БН, с последующей сушкой и ТО. Одним из преимуществ настоящего изобретения является то, что высокоактивные стабильные в области температур 500-1000°C оксидные фазы Се-Zr, диспергированные по всей поверхности оксида алюминия и по всему объему покрытия, препятствуя рекристаллизации покрытия в целом. При необходимости в зависимости от температуры ТО и состава суспензии могут быть получены двойные оксидные фазы Се-Zr заданного состава общей формулы  $Zr_xCe_{(1-x)}O_2$ , где: « $x$ » в интервале 0,25-0,84. В настоящее время большое внимание уделяется стабильной работе катализатора очистки ОГ ДВС в области температур 500-1000°C, поэтому заявляемый способ

приготовления блочных катализаторов актуален для использования.

Настоящий способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов ОГ ДВС, включает предварительное прокаливание инертного сотового блочного носителя, одновременное нанесение на его поверхность промежуточного покрытия из модифицированного оксида алюминия и активной фазы из одного или нескольких металлов платиновой группы из водной суспензии, включающей гидроксид алюминия - бемит ( $\text{AlOOH}$ ), восстанавливающий дисахарид, выбранный из группы, включающей мальтозу, целобиозу, генциобиозу и лактозу, предпочтительно мальтозу, и растворимые соли  $\text{Ce}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  в виде солей азотной кислоты в пропорции необходимой для образования смешанных оксидов церия и циркония и соотношения в покрытии  $(\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2) : \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 1:1$ , где:  $\text{Me}$  -  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ , а также одну или несколько неорганических солей металлов платиновой группы, при следующем отношении входящих в нее компонентов, мас. %:

$\text{AlOOH}$  - 18-21;

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 19,0-22,0;

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 17,0-20,0;

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 0,8-1,3;

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 0,5-0,8; одна или несколько неорганических солей металлов платиновой группы, в пересчете на металлы - 0,17-0,19, восстанавливающий дисахарид, в пересчете на мальтозу, - 5-6; вода - остальное до 100% мас.

Сушку слоя суспензии на поверхности БН, одновременно термообработку и восстановление каталитического покрытия можно проводить в муфельной печи до необходимой конечной температуры 550-1000°C. Использование предлагаемой суспензии существенно снижает время приготовления катализатора, и повышает его термостабильность и ресурс работы.

По заявляемому способу получают катализатор для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания следующего состава и характеристик: Удельная поверхность покрытия после ТО:

500°C - 100-120 м<sup>2</sup>/г,

800°C - 80-100 м<sup>2</sup>/г,

1000°C - 60-70 м<sup>2</sup>/г,

1200°C - 5-10 м<sup>2</sup>/г,

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 6,0-7,0 мас. %.

Содержание  $(\text{Me}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2)$ , где:  $\text{Me}$  -  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  - 6,0-7,0 мас. %,

в том числе содержание  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , где:  $\text{Me}$  -  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  - 0,35-0,5% масс.

Активная фаза, в пересчете на металлы платиновой группы - 0,07-0,08 мас. %

Блочный носитель - остальное до 100% мас.

Согласно предлагаемому способу нанесение покрытия осуществляют из суспензии, содержащей бемит с исходной удельной поверхностью не менее - 300 м<sup>2</sup>/г. В качестве носителя используют металлический носитель из гофрированной и свернутой в блок стальной ленты и прокаливание его ведут при температуре 1000-1125°C или используют блочный керамический носитель, например, из кордиерита и прокаливание проводят при температуре 500-1000°C. Носитель подвергают термической обработке для придания носителю и его поверхности качеств (повышение адгезии и стабилизация поверхности), необходимых для прочного сцепления вторичного каталитического покрытия.

Технический результат достигается за счет:

- использования суспензии определенного химического состава, позволяющей за один технологический цикл получить термостабильное прочное каталитическое покрытие, с высокой и стабилизированной удельной поверхностью, включающее смешанные оксиды циркония и церия в ультрадисперсном наноразмерном состоянии;

5 - выведение из состава суспензии спирта позволяет получить более плотное и массивное покрытие на поверхности БН, что позволит увеличить массовый выход покрытия за один цикл нанесения;

10 - использования в качестве предшественников смешанных оксидов церия-циркония растворимых солей циркония и церия, которые в водной суспензии равномерно адсорбируются первоначально на поверхности бемита, при спекании, образуя смешанные оксиды, которые препятствуют кристаллизации и агломерации наноразмерных частиц гамма-оксида алюминия, что приводит к повышению температуры образования высокотемпературных модификаций оксидов алюминия и система в целом сохраняет высокую удельную поверхность при более высоких температурах до 1000°C., см. рис.1. Остатки суспензии удаляют центрифугированием или сжатым воздухом, которое имеет место в известном решении, и сразу сушат и термообработывают при температуре 500-600°C. При необходимости ТО покрытия можно проводить при температурах 800-850 и 950-1000°Т.

Выход за указанный режим приводит к ухудшению параметров каталитического покрытия. Указанные составы суспензий, температурные параметры и последовательность стадий обеспечивают оптимальные величины структурных характеристик, в частности, фазовый состав и удельную поверхность катализаторов. При необходимости введения в катализатор нескольких благородных металлов, например, Pt-Rh, Pt-Pd или Pt-Pd-Rh, в состав суспензии вводят все исходные соединения одновременно.

30 Пример 1. Для приготовления Pt-катализатора использовали 4-е блока из стальной жаростойкой ленты гофрированной и свернутой в блок диаметром 21 мм и высотой 48 мм (объем 16,6 см<sup>3</sup>). В муфельной печи металлический блочный носитель прокаливают на воздухе при температуре 1000-1125°C в течение 8-10 часов. После охлаждения блоки взвешивают (масса каждого блока ~10 г) и погружают в суспензию следующего состава, %масс: бемит (удельная поверхность ~300 м<sup>2</sup>/г) AlOOH - 18; Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 19,0; ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O - 17,0; Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 0,8; La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 0,5; H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в пересчете на металл - 0,17; восстанавливающий дисахарид - мальтоза - 5; вода - остальное. Затем блоки вынимают, центрифугируют в течение 10-15 сек со скоростью вращения 300 об/мин. Далее блоки сушат при температуре от 20 до 120°C и термообработывают в течении 5 часов при конечных температурах: 1-ый блок - 550°C; 2-ой блок - 800°C, 3-й блок - 1000°C, 4-ый блок - 1200°C. Блоки выгружают и весовым методом определяют массу нанесенного каталитического покрытия -12,4% масс, анализируют каталитическую активность в реакции CO+1/2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub> (1) на лабораторной проточной установке с использованием газоанализатора ОПТОГА3-500.2. в модельных газовых смесях состава: CO - 0,3% об., O<sub>2</sub> - 0,3-1% об., остальное N<sub>2</sub> и объемной скорости 10000 час<sup>-1</sup> с оценкой активности по степени превращения CO в зависимости от температуры (см. рис.1) С внешней поверхности каждого блока снимают покрытие и определяют его фазовый состав методом РФА на приборе SHIMADZU XRD-6000 в излучении CuKα+ с использованием монохроматора при идентификации анализируемых веществ по базе данных «2003 JCPDS - ICDD» (данные приведены в таблице 1) и удельную поверхность методом БЭТ на приборе TriStar 3000 с погрешностью +/-5%. Удельная поверхность покрытия после



прокаливания: Удельная поверхность покрытия после ТО: 1-500°C~100 м<sup>2</sup>/г, 2-800°C~80 м<sup>2</sup>/г, 3-1000°C~60 м<sup>2</sup>/г, 4-1200°C~5 м<sup>2</sup>/г. Полученный катализатор имеет следующий состав (по данным количественного анализа, полученного методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на плазменном спектрометре «Jobin Yvon» и методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Perkin-Elmer-580, с погрешностью измерений, составляющей +/-5%), в мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6,0; (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), где: Me - Y, La - 6,0, в том числе в том числе Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где: Me - Y, La - 0,35; Pt - 0,07; блочный носитель - остальное до 100% мас.

Пример 2. Аналогично примеру 1, но прокаленные металлические блоки (4 шт) массой каждый ~10 г погружают в суспензию следующего состава, мас. %: Al(OH)<sub>3</sub> - 21, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 22,0; ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O - 20,0; Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 1,3; La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O - 0,8; H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O - 0,19; восстанавливающий дисахарид - лактоза, что в пересчете на мальтозу - 6; вода - остальное. Блоки выгружают и весовым методом определяют массу нанесенного каталитического покрытия - 14,1% масс, Далее по примеру 1. Полученный катализатор имеет следующий состав, в мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7,0; (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), где: Me - Y, La - 7,0, в том числе Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где: Me - Y, La - 0,5; Pt - 0,077; блочный носитель - остальное. Удельная поверхность покрытия после ТО: 1-500°C~110 м<sup>2</sup>/г, 2-800°C~100 м<sup>2</sup>/г, 3-1000°C~70 м<sup>2</sup>/г, 4-1200°C~10 м<sup>2</sup>/г.

Пример 3. Для приготовления катализатора используют цилиндрические блоки из кордиерита с продольными сквозными каналами. В печи блочный носитель прокаливают на воздухе при температуре 500-550°C в течение 5-8 часов. Далее каждый блок массой - 10 г (объем 23 см<sup>3</sup>) обрабатывают по примеру 1. Удельная поверхность покрытия после прокаливания: 1-500°C~110 м<sup>2</sup>/г, 2-800°C~90 м<sup>2</sup>/г, 3-1000°C~60 м<sup>2</sup>/г, 4-1200°C~7 м<sup>2</sup>/г. Полученный катализатор имеет следующий состав, в мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6,0; (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), где: Me - Y, La - 6,0, в том числе Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где: Me - Y, La - 0,35; Pt - 0,07; блочный носитель - остальное до 100% мас.

Пример 4. Аналогично примеру 3, но каждый блок массой - 10 г помещают в суспензию и обрабатывают аналогично примеру 2. Полученный катализатор имеет следующий состав, в мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 7,0; (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), где: Me - Y, La - 7,0, в том числе Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где: Me - Y, La - 0,5; Pt - 0,077; блочный носитель - остальное. Удельная поверхность покрытия после ТО: 1-500°C~120 м<sup>2</sup>/г, 2-800°C~100 м<sup>2</sup>/г, 3-1000°C~70 м<sup>2</sup>/г, 4-1200°C~9 м<sup>2</sup>/г.

Для сравнения образцы катализаторов по примерам 1-4 испытывают в реакции окисления СО кислородом. Результаты испытаний образцов приведены в таблице 1 и на рис.1. Эксперименты показывают, что температурная область активности образцов катализаторов прокаленных в течение 5 часов при температурах: 550°C, 800°C и 1000°C, приготовленных по заявляемому способу по примерам 1, 2, 3 и 4, находится в пределах 80-150°C (графики 1-6 на рис.1), а температурная область активности катализаторов, полученных по примерам 1, 2, 3 и 4, судя по соответствующим графикам 7, 8 на рис.1, при температуре 1200°C - в пределах 110-210°C. Таким образом, температура термообработки выше 1000°C является недопустимой при приготовлении и использовании катализаторов по заявляемому способу.

Результаты анализа РФА представлены на рис.2, 3, 4 и в таблице 1. На рис.2 - дифрактограммы образцов по примерам 1-4 после ТО при температурах 550 и 800°C. На рис.3 - дифрактограммы образцов по примерам 1-4 после ТО при температурах 800 и 1000°C. На рис.4 - дифрактограммы образцов по примерам 1-4 после ТО при температурах 1000 и 1200°C. По результатам анализа фазовый состав образцов

покрытий по заявляемому способу сохраняется до конечной температуры прокаливания 1000°C, что косвенно объясняет характеристики каталитической активности. Особенностью способа, является образование (см. рис.2) и сохранение в покрытии до температуры 1000°C (см. рис.3) тетрагональной фазы смешанного оксида состава  $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ . Дифрактограмма образца, отожженного при 1000°C, отличается от предыдущих более высокой интенсивностью, меньшей шириной дифракционных максимумов на малых углах и лучшим разрешением некоторых рефлексов, что говорит об увеличении степени кристалличности покрытий и уменьшении микронапряжений. При температуре 1200°C резко изменяется фазовый состав (см. рис.4) - образуется новая фаза -  $\alpha-Al_2O_3$  тригональная и разрешение рефлексов говорит о выраженном развитии процесса собирательной рекристаллизации и, как следствие, увеличении размеров частиц в процессе распада с образованием новых фаз, что приводит к резкому снижению качества катализатора - снижению активности и удельной поверхности.

Таблица 1

| № п.п. | № примера   | № графика на рис.1. | Состав покрытия          | Температура ТО, °С | Содержание Pt, 5 мас. | Суд. г/дм <sup>3</sup> | Результаты, полученные методом РФА.  |
|--------|-------------|---------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--|
| 1      | 1 и 2       | 1                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 500                | 0,07-0,08             | 100-110                | $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ , $Y_2O_3$ , $\gamma-Al_2O_3$ , $\delta-Al_2O_3$   |
| 2      | 1 и 2       | 3                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 800                | 0,07-0,08             | 100-80                 | -«-  |
| 3      | 3 и 4       | 2                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 500                | 0,07-0,08             | 110-120                | -«-  |
| 4      | 3 и 4       | 4                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 800                | 0,07-0,08             | 100-90                 | -«-  |
| 5      | 1 и 2       | 5                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 1000               | 0,07-0,08             | 60-70                  | -«-  |
| 6      | 3 и 4       | 6                   | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 1000               | 0,07-0,08             | 60-70                  | -«-  |
| 7      | 1, 2, 3 и 4 | 7,8                 | Оксиды Al, Ce, Zr, La, Y | 1200               | 0,07-0,08             | 5-10                   | $\alpha-Al_2O_3$ , $Zr_{0,4}Ce_{0,6}O_2$ , $Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$ , $Zr_{0,5}Ce_{0,5}O_2$ , $Y_2O_3$ , $\theta-Al_2O_3$ , $La_2O_3$ |

### Формула изобретения

1. Способ приготовления катализатора для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, включающий предварительное прокаливание инертного сотового блочного носителя, нанесение на его поверхность промежуточного покрытия из модифицированного оксида алюминия и активной фазы из одного или нескольких металлов платиновой группы, смешанного оксида церия-циркония, оксидов иттрия и редкоземельного элемента, сушку, термообработку и восстановление, отличающийся тем, что для нанесения промежуточного покрытия и активной фазы используют водную суспензию, включающую гидроксид алюминия - бемит, восстанавливающий дисахарид и растворимые соли Ce, Zr, Y, La в виде солей азотной кислоты в пропорции, необходимой для образования смешанного оксида церия и циркония и оксидов иттрия и лантана при соотношении в покрытии оксидов  $(Me_2O_3+ZrO_2+CeO_2):\gamma-Al_2O_3 \sim 1:1$ , где: Me-Y, La, а также одну или несколько неорганических солей металлов платиновой группы, при следующем отношении входящих в нее компонентов, мас. %:

$Al(OH)_3$  - 18-21;

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  - 19,0-22,0;

$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  - 17,0-20,0;

$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  - 0,8-1,3;

$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  - 0,5-0,8;

одна или несколько неорганических солей металлов платиновой группы, в

пересчете на металлы - 0,17-0,19;

восстанавливающий дисахарид, в пересчете на мальтозу - 5-6;

вода - остальное до 100 мас.%, и термообработку проводят одновременно с восстановлением при температуре 550-1000°C.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют суспензию, содержащую бемит с исходной удельной поверхностью не менее 300 м<sup>2</sup>/г.

10 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве носителя используют металлический носитель из гофрированной и свернутой в блок стальной ленты и прокаливание его проводят при температуре 1000-1125°C.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве носителя используют керамический блочный носитель из кордиерита и прокаливание его проводят при температуре 500-1000°C.

15 5. Катализатор для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, содержащий инертный сотовый блочный носитель, поверхность которого имеет покрытие из модифицированного оксида алюминия с активной фазой из одного или нескольких металлов платиновой группы, отличающийся тем, что он получен по способу по любому из пп.1-4 и имеет следующие характеристики:

20 удельная поверхность покрытия после ТО:

500°C - 100-120 м<sup>2</sup>/г,

800°C - 80-100 м<sup>2</sup>/г,

1000°C - 60-70 м<sup>2</sup>/г,

25 1200°C - 5-10 м<sup>2</sup>/г,

содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6,0-7,0 мас.%,

содержание (Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub>+CeO<sub>2</sub>), где: Me-Y, La - 6,0-7,0 мас.%,

в том числе содержание Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где: Me-Y, La - 0,35-0,5 мас.%;

30 активная фаза, в пересчете на металлы платиновой группы - 0,07-0,08 мас.%,  
блочный носитель - остальное до 100 мас.%.  
  
35  
  
40  
  
45  
  
50

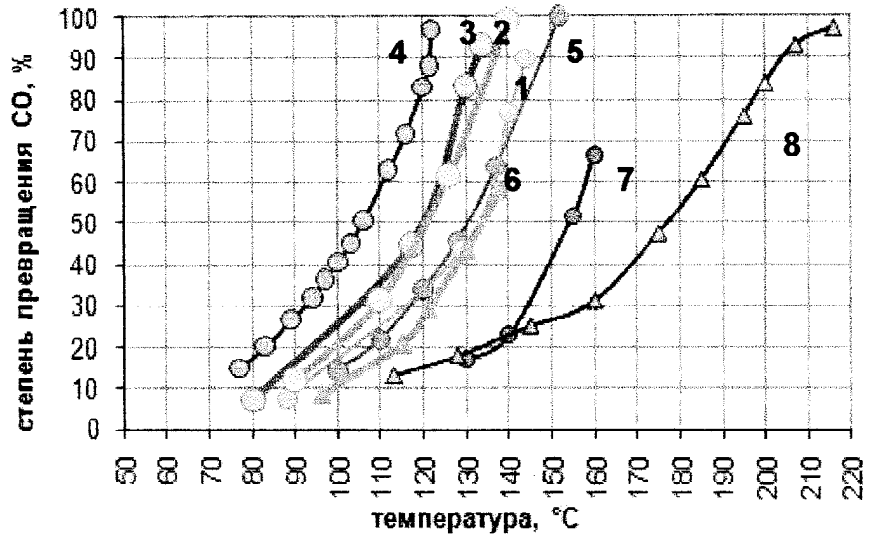


Рис.1

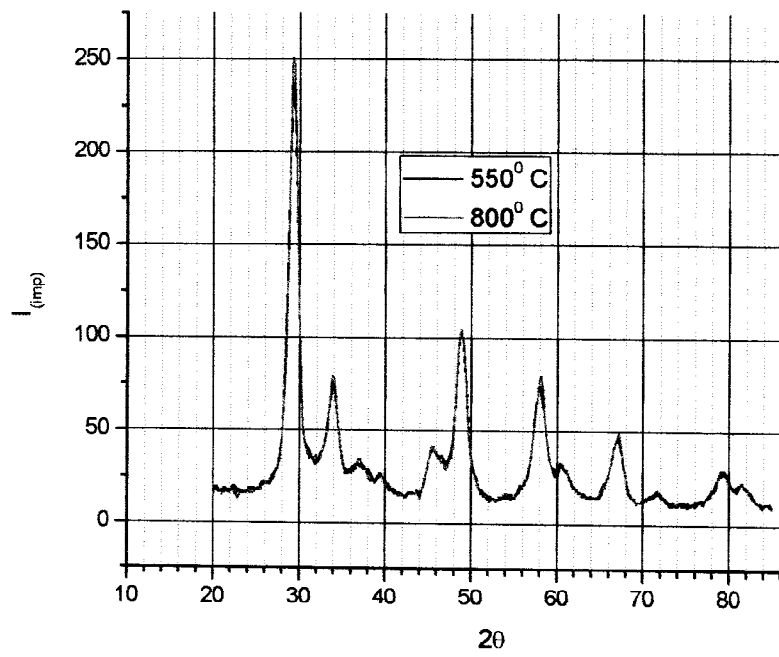


Рис. 2

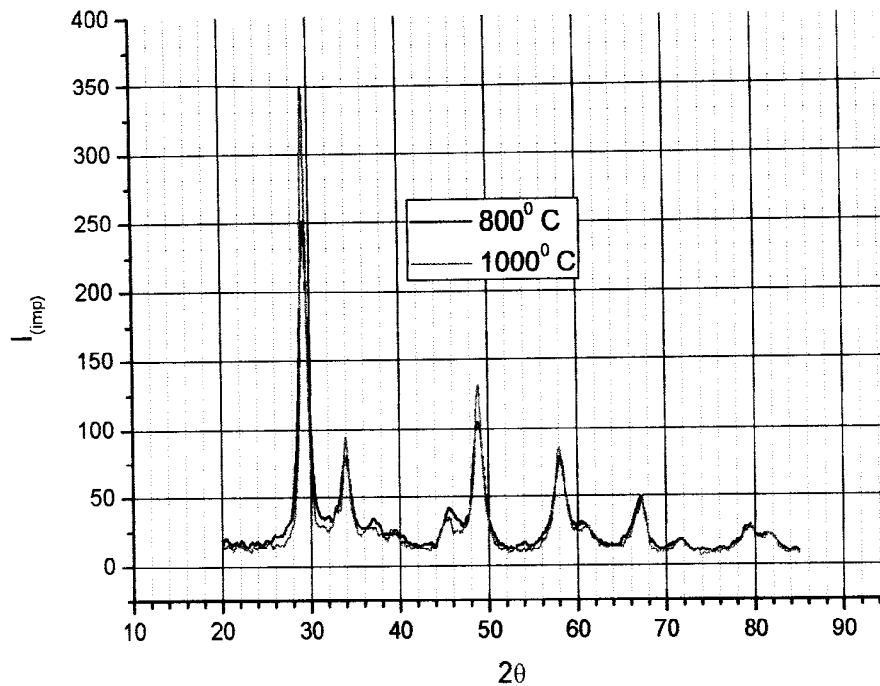


Рис. 3

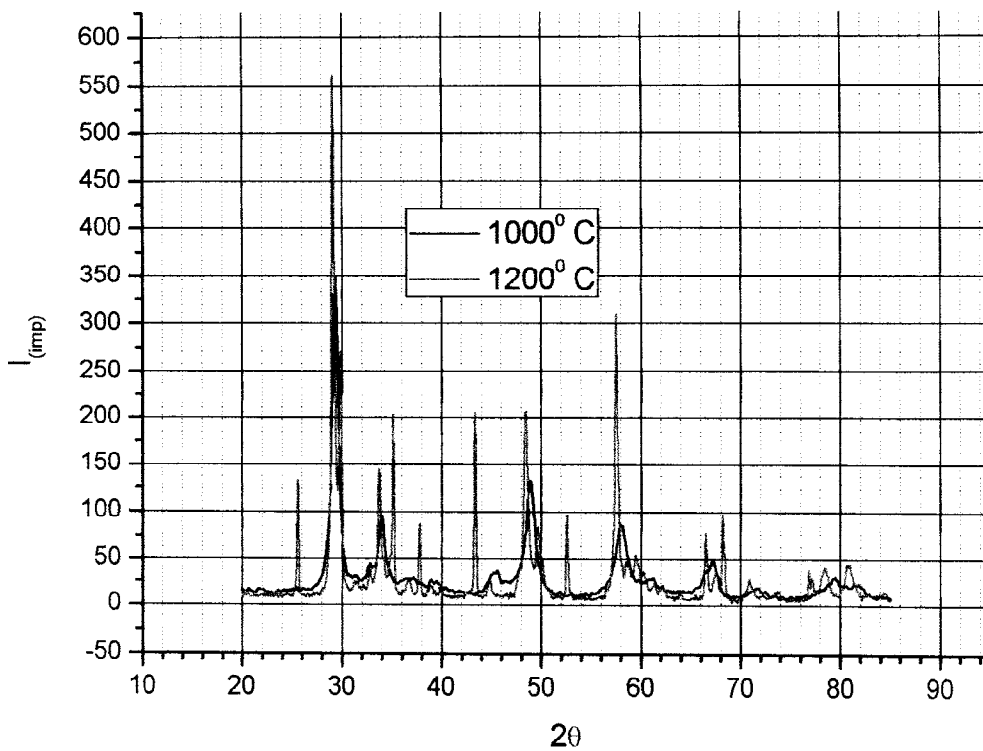


Рис.4