

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 395 337** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

[B01J 21/04 \(2006.01\)](#)[B01J 23/34 \(2006.01\)](#)[B01J 37/025 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 27.12.2018)
Пошлина: учтена за 7 год с 19.12.2014 по 18.12.2015

| | |
|---|---|
| <p>(21)(22) Заявка: 2008150270/04, 18.12.2008</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 18.12.2008</p> <p>(45) Опубликовано: 27.07.2010 Бюл. № 21</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2047354 C1, 10.11.1995. RU 2147927 C1, 27.04.2000. RU 2221642 C2, 20.01.2004. RU 2100068 C1, 27.12.1997. US 7226574 A, 05.06.2007. CN 1879961 A, 20.12.2006. JP 9168738 A, 30.06.1997.</p> <p>Адрес для переписки: 620072, г.Екатеринбург, Сиреневый б-р, 14, кв.41, А.А. Остроушко</p> | <p>(72) Автор(ы): Остроушко Александр Александрович (RU), Русских Ольга Владимировна (RU)</p> <p>(73) Патентообладатель(и): "Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский государственный университет им. А.М. Горького" (RU)</p> |
|---|---|

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА**(57) Реферат:**

Настоящее изобретение относится к области катализа, а именно к способам получения катализаторов для проведения газофазных окислительно-восстановительных реакций. Способ изготовления катализатора на основе сложного оксида со структурой перовскита включает получение металлического носителя заданной конфигурации, нанесение промежуточного слоя оксида алюминия, послойное нанесение каталитического покрытия из водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде солей и водорастворимый полимер, причем при нанесении каталитического покрытия один или нескольких первых слоев наносят из водного раствора соединения марганца и водорастворимого полимера или водного раствора соединения марганца, лантана и водорастворимого полимера, общая удельная масса покрытия сохраняется на постоянном уровне, а после нанесения каждого из слоев проводят обжиг при 873-1173 К в течение 0,5-5 часов. Достижимый технический результат состоит в удешевлении как собственно катализатора, так и способа его изготовления при повышении каталитической активности катализатора. 1 табл.

Настоящее изобретение относится к области катализа, а именно к способам получения катализаторов для проведения газофазных окислительно-восстановительных реакций. Реакции подобного рода проходят, например, при

очистке отходящих газов в промышленности и на транспорте от оксида углерода, оксидов азота и углеводородов.

Существуют способы получения катализаторов, которые могут быть использованы в качестве катодов отпаянных CO_2 лазеров и для очистки газов, например заявка Японии N 58-41674. Способ изготовления катода-катализатора в виде тонкостенного полого цилиндра из сложного оксида со структурой перовскита включает операции синтеза исходного вещества в виде порошка, его формование, спекания для придания заготовке прочности и механической обработки рабочей поверхности.

Известен способ получения катализатора, основанный на формировании на подложке каталитических пленок на основе сложного оксида состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ со структурой перовскита, описанный в статье Остроушко А. А. и др. (Журнал неорганической химии, 1991, т.36, N 1, с.6-9). Каталитические покрытия при этом наносили на металлические подложки из никеля или титана, предварительно нагретые до 450°C . Для послойного нанесения пленок использовали водный раствор нитратов соответствующих металлов, содержащий 0,43 моль/л солевых компонентов в расчете на $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, а также добавки водорастворимых полимеров. Обжиг покрытий проводили при $650-900^\circ\text{C}$ в течение 1,5-8 ч. Недостатком приведенных способов является невысокая эффективная поверхность катализаторов, что уменьшает площадь контакта очищаемых газов с активными каталитическими центрами и степень очистки этих газов.

Наиболее близким к настоящему техническому решению является способ получения катализатора, включающий операции припекания слоя толщиной 0,1-1,5 мм порошка металла крупностью 10-200 мкм к носителю заданной конфигурации в вакууме или защитной среде при температуре, равной 0,7-0,85 температуры плавления металла, в течение 1-5 ч, послойное (2-5 слоев) нанесение оксида алюминия при 723-923 К из водных полимерсодержащих (0,1-1% мас.) растворов солей алюминия (5-10% мас.) путем спрей-пиролиза с промежуточной сушкой слоев в течений 1-5 мин при 373-393 К с дальнейшим обжигом при 873-1073 К в течение 0,5-5 ч и напыление слоев катализатора из водных растворов солей (0,1-10% мас.), содержащих также водорастворимый полимер (0,1-1% мас.) с окончательным их обжигом на воздухе при 873-1173 К в течение 0,5-5 час (см. патент РФ №2047354, опубликован 10.11.1995 года). К недостаткам способа следует отнести сложность изготовления катализатора и недостаточную активность последнего.

Техническая задача настоящего изобретения состоит в получении катализаторов нового типа.

Технический результат состоит в удешевлении как собственно катализатора, так и способа его изготовления при повышении каталитической активности катализатора.

Указанный технический результат получают за счет того, что в способе изготовления катализатора на основе сложного оксида со структурой перовскита, включающем получение металлического носителя заданной конфигурации, нанесение промежуточного слоя оксида алюминия, послойное нанесение каталитического покрытия из водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде солей и водорастворимый полимер, при нанесении каталитического покрытия один или несколько первых слоев наносят из водного раствора соединения марганца и водорастворимого полимера или водного раствора соединения марганца, лантана и водорастворимого полимера, причем общая удельная масса покрытия сохраняется на постоянном уровне, а после нанесения каждого из слоев проводят обжиг при 873-1173 К в течение 0,5-5 часов.

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем. Особый интерес в настоящее время в качестве носителя заданной конфигурации для последующего изготовления катализаторов представляют высокопористые проницаемые ячеистые материалы (ВПЯМ). Известно, что оксиды алюминия широко используются для развития поверхности различного типа блочных катализаторов. Обладающие высокой удельной поверхностью гамма-, дельта-, каппа- и тета- модификации образуются при термообработке гиббсита, бемита, байерита, всех форм гидроксида или оксигидроксида алюминия. Обычно агломераты переходных формы оксида алюминия имеют удельную поверхность от 150 до $300 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержат большое число микро- и макропор с диаметром пор соответственно 2-20 нм и 10-15 мкм. При этом следует отметить возможность регулирования микропористости, удельной поверхности, распределения пор и их объема у слоя оксида алюминия.

Настоящее изобретение основывается также и на следующих принципах. При нанесении одного или нескольких первых слоев при послойном нанесении каталитического покрытия с сохранением его общей удельной массы использование растворов, содержащих соединения марганца приводит к образованию при

последующем взаимодействии со слоем оксида алюминия еще одного промежуточного промотирующего слоя, не включающего дорогостоящих допирующих добавок, например стронция, серебра, которые вводятся в последующие слои. При сохранении на постоянном уровне общей удельной массы покрытия, соответственно, снижаются затраты дорогостоящих материалов при одновременном эффекте увеличения активности получаемого катализатора. Следует отметить также, что допирующие добавки не расходуются на взаимодействие с нижележащими слоями.

Использование для нанесения одного или нескольких первых слоев на подложку раствора нитрата марганца приводит к образованию при термообработке простых оксидных соединений, которые при последующем взаимодействии с оксидом алюминия формируют сложнооксидный промежуточный промотирующий слой алюмомарганцевой шпинели.

Использование для нанесения одного или нескольких первых слоев при послойном нанесении каталитического покрытия раствора, содержащего соединения марганца и лантана в виде нитратов приводит к образованию при термической обработке слоя перовскита, не содержащего дорогостоящих допирующих добавок и взаимодействующий в дальнейшем с оксидом алюминия с возникновением промежуточного промотирующего слоя алюмомарганцевой шпинели. Кроме того, указанный слой перовскита обеспечивает прочное сопряжение с ним последующих перовскитных слоев как изоструктурных материалов.

Следует особо подчеркнуть, что промотирующие слои при определенных условиях носят наноразмерный характер.

ПРИМЕР 1

Для изготовления катализатора взяли высокопористый проницаемый ячеистый материал, состоящий из металлического никеля, полученный путем дублирования поролоновой матрицы (размер ячеек - 2-4 мм) нанесением на нее порошкового никеля из суспензии с последующим термическим удалением полимерной основы и спеканием заготовки в защитной среде. На полученную заготовку из пеноникеля было последовательно нанесено 2 промежуточных слоя оксида алюминия путем ее выдержки в растворе алюмината натрия при 50°C с последующей промывкой в воде, сушкой и термообработкой при 600°C в течение 2 часов. Далее проводили последовательное нанесение 2 промотирующих слоев. Для этого полученный носитель катализатора погружали в раствор, содержащий 10 мас.% нитрата марганца (в виде шестиводного гидрата) и 8 мас.% поливинилового спирта. Носитель для получения каждого из слоев пропитывали по влагоемкости вынимали из раствора, давали излишкам жидкости стечь, затем сушили при комнатной температуре до удаления влаги и проводили обжиг при 923 К 4 часа, затем операции получения промотирующего слоя повторяли. В результате термообработки между оксидом алюминия и возникающими оксидами марганца формировался слой алюмомарганцевой шпинели, служащий промотором основного перовскитного каталитического покрытия. После этого аналогичным образом послойно наносили покрытие из перовскита состава $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, повторяя операции нанесения 2 раза. В рабочем растворе для нанесения, помимо поливинилового спирта, присутствовали нитраты лантана, стронция и марганца, рассчитанные на получение заданного состава с общим содержанием солевых компонентов 10 мас.%. Удельная масса полученного сложнооксидного покрытия составила типичную для данного типа катализаторов величину, равную 6,5% от массы всей композиции, включая носитель. Каталитическую активность изготовленного катализатора тестировали в кварцевом трубчатом реакторе по отношению к реакции окисления монооксида углерода СО в газовой смеси, содержащей 0,2 об.% СО, двукратный избыток воздуха по сравнению со стехиометрическим количеством, необходимым для окисления СО до СО₂, (остальное - азот). Получены результаты, приведенные в таблице 1.

Диаметр каталитических образцов при испытаниях составлял 20 мм, высота 35 мм. Удельная нагрузка на катализатор составляла 1500 ч⁻¹.

| Образец катализатора | Степень конверсии (%) СО в СО ₂ при температуре измерения активности | | | |
|---|---|-------|-------|-------|
| | 60°C | 100°C | 120°C | 170°C |
| Без нанесения промежуточного слоя из соединений марганца | 7 | 20 | 38 | 49 |
| С нанесением промежуточного слоя из соединений марганца | 15 | 36 | 49 | 68 |
| С нанесением промежуточного слоя из соединений марганца и лантана | 18 | 39 | 55 | 84 |

ПРИМЕР 2

Аналогично примеру 1 готовили носитель для катализатора, наносили на него оксид алюминия и сложнооксидные слои. Для нанесения промежуточного промотирующего слоя брали раствор, содержащий нитрат марганца и нитрат лантана, рассчитанные на получение перовскита состава LaMnO_3 , с общим содержанием компонентов (солевых и полимерного) таким же, как в примере 1. Для проводимого аналогичным путем получения последующих слоев каталитического покрытия использовали раствор, включающий нитраты лантана, серебра, марганца, из расчета получения перовскита общего состава $\text{La}_{0,9}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_3$. Протестировав каталитическую активность получили данные, также отраженные в таблице 1 (последняя строка).

Приведенные примеры подтверждают достижимость заявленного технического результата, состоящего в повышении каталитической активности катализатора при одновременном удешевлении как собственно катализатора, так и способа его изготовления.

Формула изобретения

Способ изготовления катализатора на основе сложного оксида со структурой перовскита, включающий получение металлического носителя заданной конфигурации, нанесение промежуточного слоя оксида алюминия, послойное нанесение каталитического покрытия из водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде солей и водорастворимый полимер, отличающийся тем, что при нанесении каталитического покрытия один или нескольких первых слоев наносят из водного раствора соединения марганца и водорастворимого полимера или водного раствора соединения марганца, лантана и водорастворимого полимера, причем общая удельная масса покрытия сохраняется на постоянном уровне, а после нанесения каждого из слоев проводят обжиг при 873-1173 К в течение 0,5-5 ч.

ИЗВЕЩЕНИЯ**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **19.12.2012**

Дата публикации: [20.10.2013](#)

НФ4А Восстановление действия патента

Дата, с которой действие патента восстановлено: **27.06.2014**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **04.06.2014**

Дата публикации: [27.06.2014](#)

РС4А Государственная регистрация перехода исключительного права без заключения договора

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (RU)

Правопреемник:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (RU)

Лицо(а), исключительное право которого(ых) переходит без заключения договора:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М.Горького" (RU)

Дата и номер государственной регистрации перехода исключительного права: **30.10.2014 РП0004276**

Адрес для переписки:

**ГОУ ВПО "Уральский государственный университет им. А.М.Горького", пр-кт Ленина, 51,
г. Екатеринбург, 620000**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **30.10.2014**

Дата публикации: [20.11.2014](#)

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок
пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **19.12.2015**

Дата публикации: [10.08.2016](#)