

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 395 342** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

[B01J 23/755 \(2006.01\)](#)[B01J 23/10 \(2006.01\)](#)[B01J 23/63 \(2006.01\)](#)[B01J 23/64 \(2006.01\)](#)[B01J 23/83 \(2006.01\)](#)[B01J 23/84 \(2006.01\)](#)[B01J 37/02 \(2006.01\)](#)**(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

(21)(22) Заявка: [2008150214/04](#), 18.12.2008(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2008(45) Опубликовано: [27.07.2010](#) Бюл. № 21(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2047354 C1, 10.11.1995. RU
2147927 C1, 27.04.2000. RU 2065325 C1,
20.08.1996. FR 2540006 A1, 03.08.1984. EP
0327177 A1, 09.08.1989.

Адрес для переписки:

620072, г.Екатеринбург, Сиреневый б-р, 14,
кв.41, А.А. Остроушко

(72) Автор(ы):

Остроушко Александр Александрович
(RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГОУ ВПО Уральский государственный
университет им. А.М. Горького (RU)

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

Изобретение относится к области катализа, а именно к способам получения катализаторов для проведения газофазных окислительно-восстановительных реакций. Заявлен способ получения катализатора окислительно-восстановительных газофазных реакций на основе сложных оксидов, включающий формирование на носителе заданной конфигурации покрытия путем послойного нанесения водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде смеси разлагающихся солей и водорастворимый полимер, и последующий отжиг при температуре 873-1173 К в течение 0,5-5 часов, в качестве материала носителя используют никель в виде высокопористого проницаемого ячеистого материала, перед нанесением водного раствора солей на носитель проводят термообработку последнего в атмосфере кислорода или воздуха при температуре 673-1073 К в течение 0,1-6 часов, причем перед термообработкой носителя его кратковременно помещают в водный раствор кислородсодержащей кислоты, образующей термически разлагающиеся соли, и далее кратковременно промывают водой до удаления остатков свободной кислоты. Технический эффект - упрощение технологии получения катализатора и повышение 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.

Известны катализаторы, выполненные из благородного металла, нанесенного на грунтовочное покрытие из оксида алюминия (см. патент РФ № 2029107, опубликован 20.02.1995 г.). Грунтовочное покрытие в свою очередь нанесено на подложку, выполненную из жаропрочного открытоячеистого высокопористого материала. При этом в качестве жаропрочного открытоячеистого высокопористого материала использован кордиерит, нихром, никелид алюминия или нержавеющая сталь с пористостью, равной 85-95%.

Известны катализаторы, выполненные на основе жаропрочного открытоячеистого высокопористого нихрома с каталитической композицией из благородных металлов, нанесенной на грунтовочное покрытие из оксида алюминия (см. патент РФ № 2117169, опубликован 10.08.1998 года). При этом грунтовочное покрытие из оксида алюминия модифицировано оксидом лантана и/или оксидами трех- и/или четырехвалентного церия. В состав катализатора входят драгоценные и редкоземельные металлы, такие как платина, родий и церий.

Наиболее существенным недостатком приведенных выше аналогов является необходимость использования дорогостоящих материалов при одновременной сложности технологии изготовления.

Наиболее близким к настоящему изобретению является способ получения катализатора на основе сложного оксида со структурой перовскита, включающий получение металлического носителя заданной конфигурации, послойное нанесение при 623-723 К водного раствора, содержащего 0,1-10% по массе металлических компонентов сложного оксида в виде солей и водорастворимый полимер, и обжиг при 873-1173 К в течение 0,5-5 ч (см. патент РФ № 2047354, опубликован 10.11.1995 года). В технологическом процессе изготовления катализатора данного типа предварительно получают промежуточный слой, представляющий комбинацию из порошка металла, например титана, никеля и оксида алюминия. При этом сначала металлический порошок крупностью 10-200 мкм наносят в виде свободно насыпанного слоя толщиной 0,1-1,5 мм поочередно на каждую сторону носителя и припекают в течение 1-5 ч в вакууме с остаточным давлением не более $1,3 \cdot 10^{-1}$ Па или в среде инертного газа при температуре 0,7-0,85 температуры плавления соответствующего металла порошка в градусах Кельвина, затем на носитель, нагретый до 723-923 К, методом распыления наносят водный раствор, содержащий соль алюминия в количестве 5-10% по массе и 0,1-1% по массе водорастворимого полимера. После нанесения 2-5 слоев с промежуточной сушкой в течение 1-5 мин на воздухе при 373-393 К проводят обжиг при 873-1073 К в течение 0,5-5 ч. Для нанесения катализатора в растворах разлагающихся солей компонентов сложного оксида содержание водорастворимого полимера берут 0,1-1,0% по массе. Основная цель припекания металлического порошка состоит в развитии удельной поверхности катализатора, приводящем к более интенсивной работе катализатора.

Задача настоящего изобретения заключается в создании более совершенного типа катализатора.

Технический результат настоящего изобретения состоит в упрощении технологии получения катализатора для проведения газофазных окислительно-восстановительных реакций и повышении активности катализатора.

Для достижения указанного технического результата в способе получения катализатора окислительно-восстановительных газофазных реакций на основе сложных оксидов, включающем формирование на носителе заданной конфигурации покрытия путем послойного нанесения водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде смеси разлагающихся солей и водорастворимый полимер, и последующий отжиг при температуре 873-1173 К в течение 0,5-5 часов, в качестве материала носителя используют никель в виде высокопористого проницаемого ячеистого материала, перед нанесением водного раствора солей на носитель проводят термообработку последнего в атмосфере кислорода или воздуха при температуре 673-1073 К в течение 0,1-6 часов, причем перед термообработкой носителя его временно помещают в водный раствор кислородсодержащей кислоты, образующей термически разлагающиеся соли, и далее временно промывают водой до удаления остатков свободной кислоты.

Сущность настоящего изобретения состоит в следующем.

Возможность в значительной мере упростить процесс получения катализатора, увеличить его активность и создать спектр собственно катализаторов, способных быть примененными в различных условиях проведения газофазных реакций, связана с использованием послойного нанесения водного раствора (например, путем спрей-

пиролиза или путем пропитки), содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде смеси разлагающихся солей и водорастворимый полимер. Экспериментально установлена роль поверхности, на которую наносят вышеуказанные компоненты. Прием нанесения на поверхность и закрепления на ней металлического порошка определил, что только развитием поверхности увеличение активности катализатора пояснено быть не может. Значительную роль играют условия формирования кристаллов оксидов и сложных оксидов на шероховатой поверхности. Уже при применении припекания никелевого порошка в ходе исследований установлено, что металлические субстраты обладают ориентирующим действием двоякого рода на кристаллиты сложных оксидов. Наблюдается, например, направленный рост кристаллов, например $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBC), непосредственно на зернах никеля подходящей кристаллографической ориентации, составлявших, например, гранулу субстрата. Помимо этого, ориентация кристаллитов YBC и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$ возникает за счет кривизны поверхности гранул или частиц субстрата. Во втором случае ориентирующее действие практически не зависит от кристаллографии подстилающей поверхности, т.к. аналогичные результаты были получены на различных металлических субстратах. Наличие текстуры в этом случае объясняется нами влиянием следующих факторов. В процессе спрей-пиролиза или термообработки (пиролиза) высушенной на поверхности носителя полимерно-солевой пленки около поверхности подложки возникает газожидкостная атмосфера. В первые моменты времени (напыления или пиролиза) температура возле поверхности остается относительно высокой, что дает большее содержание газовых компонентов. Давление насыщенных паров зависит от кривизны поверхности твердого тела и над выпуклой поверхностью зерен порошка имеет более высокое значение, чем над плоской поверхностью. В этих условиях на металлических зернах возникает больше зародышей сложнооксидной фазы, а сами кристаллиты имеют меньшие размеры и более плотную упаковку. Ориентация кристаллитов по нормали к поверхности зерна носителя объясняется на основе принципа минимизации свободной энергии системы. При этом возникает ось более быстрого роста кристаллитов. Таким образом, возможность развития имеют зародыши с соответствующей ориентацией. Остальные зародыши при этом растворяются, поставляя материал для роста первых. Экспериментально установлено, что собственно поверхность подложки и ее форма проявляют в особо значительной мере повышенные положительные свойства при изготовлении катализаторов с применением в качестве подложки никеля в виде высокопористого проницаемого ячеистого материала (ВПЯМ).

Циклическое понижение температуры подложки при впрыскивании порций аэрозоля в процессе спрей-пиролиза и нагрев перед распылением новой порции раствора (а также нанесение нового слоя растворов с сушкой для реализации нового цикла пиролиза) способствуют дальнейшему формированию кристаллитов. Свежая порция раствора дает новые мелкие кристаллиты, которые за счет своей более высокой поверхностной энергии растворяются, а более крупные, имеющиеся ранее, растут. Этому способствует также наличие при охлаждении или пропитке новой порцией раствора значительной доли жидких компонентов. В соответствии с уравнением Томсона растворимость мелких кристаллов выше по сравнению с крупными в этих же условиях.

Установлено, что в зависимости от исходной поверхности носителя степень ориентированности кристаллитов различна. Это подтверждает изложенные выше соображения: на плоской поверхности фольги направление длинной кристаллографической оси кристаллов было хаотическим. Расположение последних на титановой стружке уже имело тенденцию к упорядочению. Размеры участков с повышенной долей кристаллитов, имевших ориентацию по оси, перпендикулярной поверхности носителя, приблизительно совпадало с размерами следов примененной механической обработки. Последнее показывает возможность использования для получения текстурованных покрытий явления, сходного с графоэпитаксией.

Следует отметить еще раз один из важнейших специфических моментов формирования сложнооксидных покрытий путем пиролиза полимерно-солевых композиций. Возникновение кристаллитов сложнооксидной фазы в ряде случаев возможно за счет кристаллизации аморфного сложного оксида, включающего необходимые компоненты, минуя стадию собственно твердофазного синтеза из исходных или промежуточных оксидов. Такой путь синтеза обеспечивает высокую удельную поверхность и каталитическую активность.

Таким образом, для получения более высокой каталитической активности в настоящем изобретении растворы для создания покрытия наносят на носитель, имеющий рельеф поверхности, обеспечивающий получение оксидного или

сложнооксидного покрытия с преимущественной ориентацией кристаллитов по нормали к указанной поверхности, а также формирование мезо- и микропор, обеспечивающих транспорт реагирующих веществ и продуктов реакции и эффективное осуществление каталитических превращений.

При помещении носителя из никеля в виде ВПЯМ в раствор кислородсодержащей кислоты, в качестве которой может быть использована, например, серная или азотная кислота, проходит не только процесс очистки поверхности, но и образование солей, соответственно сульфатов или нитратов. Возникающие солевые формы, находясь в микропорах поверхности, не успевают раствориться при кратковременной промывке водой для удаления остатков свободной кислоты. Далее при термообработке в атмосфере кислорода или воздуха на поверхности ВПЯМ проходит образование оксидов за счет термического разложения солей. Образованные оксиды при последующем взаимодействии с наносимым раствором при обычных условиях и тем более при отжиге способны образовать промотирующий слой. Механизм промотирующего воздействия связан в том числе с допированием никелем получаемых в качестве каталитического покрытия перовскитов. Помимо этого, образующийся на носителе достаточно плотный оксидный слой обеспечивает хорошее сцепление каталитического покрытия с носителем. Этот же слой хорошо защищает поверхность никеля от дальнейшего окисления в ходе эксплуатации катализатора.

Пример

В качестве носителя каталитической композиции взяли металлический никель в виде высокопористого проницаемого ячеистого материала (пеноникель) со средним диаметром ячеек 2-4 мм и общей пористостью 90%. Заготовку поместили в 20-процентный раствор азотной кислоты на 1 минуту, дали стечь раствору, промыли путем окунания двумя порциями воды для удаления остатков свободной кислоты, высушили на воздухе. После этого провели термообработку носителя при 673 К в течение 3 часов. При термообработке заготовки произошло термическое разложение возникшего на ней нитрата никеля с образованием слоя оксида никеля. Далее проводили послойное нанесение каталитического покрытия методом спрей-пиролиза, распыляя поочередно с двух сторон раствор, содержащий компоненты сложного оксида в виде солей и водорастворимый полимер на заготовку, нагреваемую для нанесения порции раствора до 923 К. При этом в качестве рабочего раствора использовали водный раствор, содержащий нитраты лантана, серебра, марганца, рассчитанные на получение сложного оксида $\text{La}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{MnO}_3$. Общее содержание солей составило 1 мас.%, а поливинилового спирта - 2 мас.%. Процесс повторяли до достижения количества каталитического покрытия 5 мас.% от общей массы полученного катализатора. Окончательную термообработку катализатора проводили при 923 К в течение 4 часов. Полученный катализатор тестировали по окислению этанола, нормального гептана и бензола до CO_2 и воды. Результаты приведены в таблице.

Образец катализатора	Вещество	Степень конверсии (%) при температуре измерения активности			
		483 К	503 К	533 К	573 К
Катализатор без оксидного слоя	Этанол	25	58	83	85
	Гептан	8	21	33	44
	Бензол	2	7	22	41
Катализатор с предварительным получением оксидного слоя	Этанол	44	83	98	99
	Гептан	38	57	89	87
	Бензол	18	37	58	82

В ходе испытаний в кварцевом реакторе задавали следующие условия. Содержание органических веществ в пропускаемых через катализатор газах составляло 5 г/м^3 , удельная нагрузка - 1000 ч^{-1} .

Приведенный пример подтверждает достижимость заявленного технического результата, а именно повышение активности катализатора, полученного по упрощенной технологии.

Формула изобретения

Способ получения катализатора окислительно-восстановительных газофазных реакций на основе сложных оксидов, включающий формирование на носителе заданной конфигурации покрытия путем послойного нанесения водного раствора, содержащего металлические компоненты сложного оксида в виде смеси разлагающихся солей и водорастворимый полимер, и последующий отжиг при

температуре 873-1173 К в течение 0,5-5 ч, отличающийся тем, что в качестве материала носителя используют никель в виде высокопористого проницаемого ячеистого материала, перед нанесением водного раствора солей на носитель проводят термообработку последнего в атмосфере кислорода или воздуха при температуре 673-1073 К в течение 0,1-6 ч, причем перед термообработкой носителя его кратковременно помещают в водный раствор кислородсодержащей кислоты, образующей термически разлагающиеся соли, и далее кратковременно промывают водой до удаления остатков свободной кислоты.

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](#)

NF4А 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](#)