



УКРАЇНА

(19) UA (11) 80762 (13) C2

(51) МПК (2006)

B01J 37/34 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 23/70

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛЮМІНІЙОКСИДНОГО КАТАЛІЗАТОРА

1

(21) а200511914

(22) 12.12.2005

(24) 25.10.2007

(72) МІСНЯНКІН ДМИТРО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, UA

(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA

(56) RU 2169614, 27.06.2001

GB 896314, 16.05.1962

RU 2152255, 10.07.2000

RU 2241541, 10.12.2004

(57) Спосіб одержання алюмінійоксидного
катализатора шляхом анодно-іскрової обробки

2

алюмінію у лужному електроліті в гальваностатичному імпульсному режимі з амплітудною густиною струму 500-1500 А/м² протягом 10-60 хвилин, який відрізняється тим, що після анодно-іскрової обробки осадженням додатково проводять катодну обробку одержаних оксидів в режимі постійного струму при потенціалі електрода +1...-2,5 В протягом 10-60 хвилин при рН розчину 1-7, при цьому анодно-іскрову обробку осадженням ведуть з частотою імпульсів 50-10000 Гц і шпаруватістю 0,2-0,8.

Винахід відноситься до способів одержання катализаторів, зокрема, блочних катализаторів на основі алюміній оксиду, які використовують для окислення окису вуглецю. Блочні катализатори мають низький гідралічний опір і можуть бути використані при високих об'ємних швидкостях газу, при температурах, що не перевищують температуру плавлення сплавів алюмінію (660°C).

Висока активність катализатора досягається певною комбінацією його хімічного складу з високою пористістю та питомою площею поверхні. Наприклад, для різних модифікацій алюміній оксиду остання змінюється з 120-150 м²/г для γ-форми до 1 м²/г для α-Al₂O₃ [Технологія катализаторов / И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжина, В.Е. Сороко / Под ред. И.П. Мухленова. - Л.: Химия, 1989. - 272 с.]. Тому для підвищення активності катализаторів на основі алюміній оксиду необхідно збільшувати вміст у-фази оксиду.

Відомий спосіб одержання катализатора на блоці з алюмінієвої фольги шляхом прожарювання її при температурі 850-920 С в струмі теплового повітря чи кисню протягом 12-15 годин, нанесення проміжного покриття (модифікованого алюміній оксиду із суспензії при кімнатній температурі) та його пропитування в розчинах, які містять іони каталітичне активних металів [Пат. РФ № 2169614,

МКИ В01J37/025 "Способ приготовления катализатора и катализатор для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания", Глазунова Л.Д., Дзисак А.П., Сапрыкина О.Ф., заявка 2000107750/04, заявлено 31.03.2000, опубликовано 27.06.2001]. Отриманий катализатор має велику питому поверхню 120-130 м²/г.

До недоліків відомого способу треба віднести складність технологічного процесу, обумовлену великою кількістю тривалих послідовних операцій, що веде до підвищення вартості катализатора.

Відомий спосіб одержання блочного носія для катализатора окислення окису вуглецю шляхом згортання прямої і гофрованої алюмінієвої стрічки в спіраль Архімеда з наступним анодуванням у 10% розчині щавлевої кислоти, сушінням і термообробкою сотової конструкції в парах соляної кислоти при 600-700°C. У результаті цього основа носія переходить у летучий хлорид алюмінію, а каркас алюміній оксиду залишається [А.с. СССР № 1034762, МКИ В01J37/02, "Способ приготовления носителя для катализатора окисления окиси углерода", Соколовский Д.В., Бундже В.Г., Заботин П.И., Морозова О.И., Пленкова Л.С., заявка 3421858/23-04, заявлено 29.01.82, опубликовано 15.08.1983].

(13) C2

(11) 80762

(19) UA

Недоліком цього способу є використання отрутних випарювань хлористого водню, що веде до забруднення атмосфери і корозії устаткування.

Найбільш близьким до винаходу, що пропонується, по технічній сутності й ефекту, що досягається, є спосіб одержання каталізатора гетерогенного каталізу шляхом анодно-іскрового осадження в лужному електроліті в гальваностатичному режимі при ефективній густині струму $500-4000 \text{ А/м}^2$ на постійному, чи перемінному, чи імпульсному однополярному струмі, чи в режимі потужності, що зменшується, та напрузі на електродах не більш 600 В. При цьому електроліт додатково містить ацетат двовалентного і/або полівалентного металу в кількості, що забезпечує утворення колоїдного розчину при рН електроліту не менше 8 [Пат. РФ № 2241541, МКИ В01J 37/34, "Способ получения оксидных катализаторов", Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Гордиенко П.С., заявка 2003123882/04, заявлено 30.07.2003, опубліковано 10.12.2004]. Спосіб дозволяє отримувати поверхневі шари, що містять до 63% (мас.) каталітичне активного металу групи Mn, Ni, Y, Cu, Pb, Zn, Ti, Al. (прототип)

До недоліків прототипу варто віднести низьку активність каталізатора, яка обумовлена малим вмістом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (до 30%) та зв'язуванням каталітичне активних металів в оксиди.

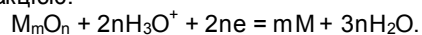
В основу винаходу поставлена задача підвищення активності блочного каталізатора на основі алюміній оксиду шляхом підвищення вмісту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і хімічно незв'язаних каталітичне активних металів.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі отримання каталізатора, який включає анодно-іскрове осадження на носій у лужному електроліті в гальваностатичному імпульсному режимі з амплітудною густиною струму $500-1500 \text{ А/м}^2$ протягом 10-60 хвилин, відповідно до винаходу, після анодно-іскрового осадження проводять катодну обробку носія в режимі постійного струму при потенціалі електрода $+1 \div -2,5$ В протягом 10-60 хвилин при рН розчину 1-7, при цьому анодно-іскрове осадження ведуть з частотою імпульсів 50-10000 Гц і шпаруватістю 0,2-0,8.

Підвищення активності каталізаторів, отриманих способом, що пропонується, пов'язане із збільшенням питомої площі поверхні каталізатору, завдяки росту вмісту фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в оксидному шарі [Технология катализаторов/ И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Б. Сороко/ Под ред. И.П. Мухленова. - Л.: Химия, 1989. - 272 с]. Наші дослідження довели, що таке збільшення вмісту фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відбувається при застосуванні імпульсних режимів високої частоти 50-10000 Гц зі шпаруватістю 0,2-0,8. Під час анодно-іскрової обробки алюмінію, завдяки протіканню струму великої густини ($500-1500 \text{ А/м}^2$), виділяється велика кількість тепла. Тепло, яке виділяється, приводить до фазових переходів в оксидному шарі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фаза α - має меншу каталітично активну поверхню, тому

необхідно добиватись якомога більшого вмісту фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, що і досягається у заявці.

Крім фазового складу оксидного шару на каталітичну активність впливає хімічний склад каталізатора. При анодно-іскровій обробці алюмінію отримують оксиди А1 та окисли металів, сполуки яких знаходяться у розчині. Між тим, найбільшу каталітичну активність мають окисли металів з проміжною валентністю та чисті метали, наприклад Ni, Si [Технология катализаторов/ И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Б. Сороко/ Под ред. И.П. Мухленова. - Л.: Химия, 1989. - 272 с]. Тому у способі, що заявляється, пропонується катодна обробка отриманих оксидних шарів, які здатні відновлюватись в кислих розчинах (рН<7), що відбувається за реакцією:



При такій обробці утворюються оксиди різної валентності та відновлений метал Ni, Cu, що і приводить до росту каталітичної активності, при цьому оксид алюмінію не відновлюється.

В якості носія обрана алюмінієва фольга, яку після обробки звертають у рулон. Така конструкція забезпечує велику об'ємну поверхню, високу газову проникність і теплопровідність.

Спосіб здійснюють таким чином.

Алюмінієвий блок (анод - позитивний електрод) завішують в електроліт на алюмінієвому дроті, який запресований в ізоляцію. Катодом (негативним електродом) служить ванна, що охолоджується. Електроліт перемішується. Процес здійснюється в імпульсному режимі при густині амплітудного струму $500-1500 \text{ А/м}^2$, шпаруватості імпульсів 0,2-0,8, частотах 50-10000 Гц у лужному розчині.

Після оксидування анод промивають дистильованою водою і поміщають в ванну для подальшої обробки. Для відновлення оксидів до металів каталізатор обробляють при зворотній полярності електродів (алюміній - катод, ванна - анод) при потенціалах більш негативних, ніж рівноважний потенціал реакції відновлення відповідного оксиду ($+1 \div -2,5$ В) при рН 1 4-7 протягом 10-60 хвилин.

Нижче наведені конкретні приклади реалізації, що підтверджують можливість здійснення способу, що заявляється.

Приклад 1. Розчин готують роздільним розчиненням ацетату міді, ацетату нікелю і тетраборату натрію в дистильованій воді. Отриманий розчин, утворений зливанням відповідних водяних розчинів, містить: 0,036моль/л ацетату міді, 0,02моль/л ацетату нікелю і 0,1моль/л тетраборату натрію (рН 9,5). В якості аноду використовують сплав алюмінію марки АВ, площею 0,0012 м². Одержання оксиду здійснюють у наступному режимі:

- амплітудна густина струму - 1000 А/м ;
- частота імпульсів - 10000 Гц;
- шпаруватість імпульсів - 0,8;
- тривалість процесу - 30 хвилин;
- температура електроліту - 20°C .

Рентгенофазовий аналіз оксидного шару показав, що при даних параметрах технологічного режиму забезпечується вміст $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 51%.

Приклад 2. Методика приготування розчину, метал, що обробляється, його площа такі ж, як і в прикладі 1. Одержання оксиду здійснюють у наступному режимі:

- амплітудна густина струму - 1000А/м ;
- частота імпульсів - 5000Гц;
- шпаруватість імпульсів - 0,8;
- тривалість процесу - 30 хвилин;
- температура електроліту - 20°C.

Фазовий аналіз показав, що зміна умов процесу забезпечує вміст $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 36%.

Приклад 3. Методика приготування розчину відповідає прикладу 1. В якості аноду використовують шматочки алюмінієвої фольги загальною площею 0,012м². Процес здійснюють у наступному режимі:

- амплітудна густина струму - 1000А/м ;
- частота імпульсів - 500Гц;
- шпаруватість імпульсів - 0,2;
- тривалість процесу - 30 хвилин;
- температура електроліту - 20°C.

Потім отриманий оксидний шар додатково катодно обробляють у кислому розчині (рН = 5) при потенціалі поверхні -1,7 В протягом 20 хвилин.

У результаті отримують оксидний шар з вмістом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 54%. Крім того, у поверхневому шарі завдяки катодній обробці виявляються не окислені іони Си і Ni.

Рентгенофазовий аналіз оксидного шару, отриманого в умовах третього прикладу, показав збільшення вмісту каталітично активної фази $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з 30% у

прототипу до 54% у зразку, який обробляли відповідно до способу, що заявляється.

Таким чином, підвищення вмісту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 25% в порівнянні з прототипом, дозволяє зробити висновок: каталізатори, отримані за способом, що заявляється, можуть застосовуватися для окислення монооксиду вуглецю автомобільних і промислових газових викидів.