(19) **RU** (11) **2 108 860** (13) **C1**

(51) МПК[6] **B 01 J 21/00, 21/08, 33/00, 35/10, 37/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93053631/04, 06.02.1992

(30) Приоритет: 06.02.1991 NL 9100210

(46) Дата публикации: 20.04.1998

(56) Ссылки: EP, 0190883, A2, кл. B 01 J 33/00, 1986.

(86) Заявка PCT:
NL 92/00028 (06.02.92)

(71) Заявитель:
Гастек Н.В. (NL),
Недерландсе Органисати фор Тугепаст-Натурветенс-Хаппелейк Ондерзук ТНО (NL)

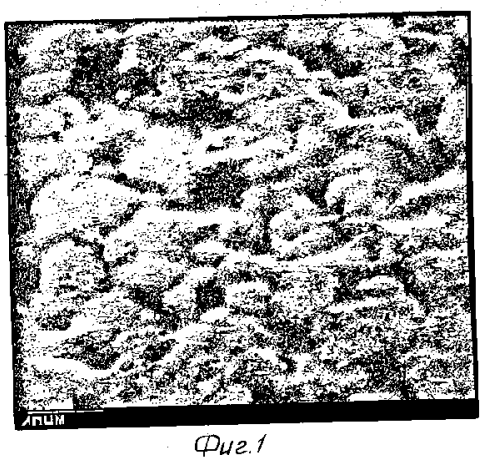
(72) Изобретатель: **Алетта Мулдер[NL], Франсин Ван Лой[NL], Йон Вильхельм Гес[NL]**

(73) Патентообладатель:
Гастек Н.В. (NL),
Недерландсе Органисати фор Тугепаст-Натурветенс-Хаппелейк Ондерзук ТНО (NL)

(54) ПРЕДШЕСТВЕННИК КАТАЛИЗАТОРА ИЛИ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Катализаторная или мембранная система, содержащая теплостойкий высокопористый слой, нанесенный на менее пористый или непористый слой носителя, в особенности на внутреннюю поверхность монолитного или спеченного металлического тела, во внутренние поры α -Al_2O_3, угольного носителя или на поверхность керамической мембраны. Система катализатора может быть изготовлена нанесением раствора подходящего металлоорганического соединения на внутреннюю поверхность слоя носителя и затем преобразованием металлоорганического соединения в оксид. В полученный таким образом высокопристый слой каталитически активный материал может быть введен обычным образом. 2 с. и 7 з.п. ф-лы, 5 ил.



Фиг.1

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1

(19) **RU** (11) **2 108 860** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **B 01 J 21/00, 21/08, 33/00, 35/10, 37/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93053631/04, 06.02.1992

(30) Priority: 06.02.1991 NL 9100210

(46) Date of publication: 20.04.1998

(86) PCT application:
NL 92/00028 (06.02.92)

(71) Applicant:
Gastek N.V. (NL),
Nederlandse Organisati for
Tugepast-Naturvetens-Khappelejk Onderzuk TNO
(NL)

(72) Inventor: Aletta Mulder[NL],
Fransin Van Loj[NL], Jon Vil'khel'm Ges[NL]

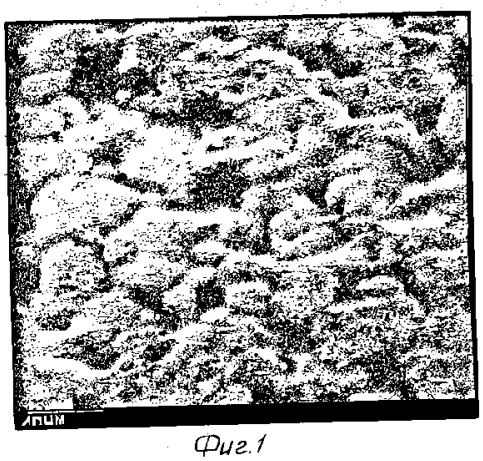
(73) Proprietor:
Gastek N.V. (NL),
Nederlandse Organisati for
Tugepast-Naturvetens-Khappelejk Onderzuk TNO
(NL)

(54) PRECURSOR OF CATALYST OR CERAMIC MEMBRANE AND METHOD OF PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: catalyst production. SUBSTANCE: catalyst or membrane system is provided containing heat-resistant high porous layer applied onto less porous carrier layer, especially onto internal surface of a monolith or caked metallic body, into internal pores of alpha-alumina, carbon carrier, or onto surface of ceramic membrane. Catalyst system can be prepared by way of applying solution of an appropriate organometallic compound onto internal surface of carrier layer followed by converting organometallic compound into corresponding oxide. Catalytically active material may further be introduced into thus obtained high-porous layer by a conventional way. EFFECT: improved preparation procedure.

9 cl



Фиг.1

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1

Изобретение относится к высокопрочным пористым системам и касается предшественника катализатора или мембраны, каталитической или мембранной системы, а также способа их получения.

Во все увеличивающемся числе каталитических процессов используются катализаторы, которые состоят из монолитов, содержащих каталитически-активные материалы, нанесенные на их поверхности.

Наиболее известно применение монолитов для каталитической очистки выхлопных газов моторных транспортных средств и для каталитической очистки дымовых газов. При этом применяют в особенности монолиты, изготовленные из керамических материалов, и каналы в этом керамическом материале обычно имеют сотовую структуру. В особенности при селективном каталитическом восстановлении оксидов азота в дымовых газах аммиаком используются в общем случае керамические монолиты.

Трудно наносить каталитический материал на стенки внутренних каналов в монолитах желаемым образом и в желательном количестве.

Так как каталитическая активность пропорциональна активной поверхности на единицу объема катализатора, желательны от малого до очень малого размеры частиц активного каталитического материала. Это в особенности относится к использованию драгоценных металлов, так как при их использовании желательно иметь максимальное количество атомов металла на поверхности внутренних каналов, также ввиду высокой стоимости материала.

При температурах, при которых катализаторы проходят термообработку, малые частицы большинства активных материалов быстро спекаются. Это приводит к сильному снижению активной поверхности и соответственно каталитической активности. Чтобы избежать этого, каталитически активный компонент обычно наносят на так называемый носитель, т.е. термостабильный высокопористый твердый материал, который обычно сам каталитической активности не имеет.

Известными носителями являются оксид алюминия, оксид кремния и активированный уголь. Каталитически активные частицы наносят на носитель таким образом, что они не находятся во взаимном контакте. Таким нанесением каталитически активных частиц в общем случае предотвращается спекание этих частиц.

При нанесении каталитически активных компонентов на поверхность каналов в монолитах приготавливают суспензию частиц носителя, содержащих катализатор, в подходящей жидкости. Затем погружают монолит в эту суспензию, после чего дают суспензии стечь с монолита.

Изучение приготовленных таким образом катализаторов показывает, что распределение содержащих катализатор частиц носителя по поверхности внутренних каналов монолита далеко не однородно.

Также оказалось, что плотность содержащих катализатор частиц носителя, находящихся на поверхности, часто мала. Это является большим недостатком, потому что высокая плотность равномерно распределенных частиц по этой поверхности является решающей для получения достаточно высокой каталитической активности.

Известны методы нанесения каталитически активных компонентов на внутреннюю поверхность реакторных элементов, состоящих из спеченного металла. По одному из наиболее подходящих из этих методов регулируют вязкость суспензий, содержащих катализатор частиц носителя, при высыхании суспензий.

Хотя таким образом получают сравнительно хорошие результаты, но не удается получить достаточно плотное и равномерное распределение содержащих катализатор частиц носителя по внутренней поверхности. Чтобы получить хороший тепловой контакт частиц катализатора на носителе с металлом, частицы носителя должны быть в тесном контакте с металлом. При нанесении содержащих катализатор частиц по известному уровню техники невозможно должным образом управлять этим контактом с металлом.

Известен способ получения предшественника катализатора, а также каталитической системы путем нанесения раствора металлоорганического соединения, в частности, полисилоксана на поверхность носителя с последующим удалением растворителя. прокаливанием, нанесением каталитически активного компонента (см. EP 0190883, кл. B 01 J 33/00, 1986). В пунктах 1, 9, 10, 11 формулы определена молекулярная масса используемого полисилоксана, количество наносимого диоксида кремния, структурные характеристики, качественный состав наносимого каталитически активного компонента.

Объектом изобретения является способ получения предшественника катализатора или мембраны, содержащего термостойкий непрерывный высокопористый слой, нанесенный на менее пористый или непористый слой носителя, путем пропитки носителя раствором металлоорганического соединения, удаления растворителя сушкой на воздухе, превращения металлоорганического соединения в соответствующий оксид путем термообработки в окисляющей среде, отличающийся тем, что пропитки используют неводный раствор металлоорганического соединения.

Другим объектом изобретения является каталитическая система, содержащая термостабильный высокопористый слой, нанесенный на (в особенности) внутреннюю поверхность монолита или спеченной металлической массы или такая система, в которой имеется равномерное и очень плотное распределение каталитически активного материала в высокопористом слое.

Такой катализатор имеет не только преимущество необычно высокого и равномерного распределения каталитически активного материала в высокопористом слое, но также имеет преимущество отличного теплового контакта каталитически активных (металлических) частиц со стенкой реактора.

По способу изобретения химический состав высокопористого слоя покрытия может меняться в широких пределах.

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1

Так, например, могут быть при желании добавлены другие вещества в раствор металлоорганического соединения, предпочтительно в виде соединения или раствора, смешивающегося с раствором металлоорганического соединения.

По предпочтительно используемому способу предшественник катализатора по изобретению приготовляют посредством распределения раствора подходящего металлоорганического соединения - в особенности бора, кремния, титана, циркония, церия, скандия или иттрия - на (внутренней) поверхности, удаления растворителя высушиванием и затем превращения металлоорганического соединения в соответствующий оксид в окислительной среде.

Металлоорганическое соединение, предпочтительно используемое для этого - это полисилоксан.

По способу изобретения металлоорганическое соединение, в частности полисилоксановое соединение, выгодно растворить в безводном растворителе, например в этилацетате, ксилоле или н-октане. Затем пропитывают раствором массу носителя, предпочтительно после отсоса воздуха из подлежащей пропитке массы.

Затем пропитанную таким образом массу сушат на воздухе, предпочтительно при 60 °С, после чего температуру постепенно повышают, в частности со скоростью 5°С в минуту, до 400°С и выдерживают при этой температуре по меньшей мере 3 часа, после чего ее медленно охлаждают, в частности со скоростью 5°С в минуту, до комнатной температуры.

Металлоорганическое соединение, в частности, полисилоксановое, при обработке окисляется, и высокопористый слой оксида металла, в частности, двуокиси кремния остается на пористой или непористой поверхности носителя.

Способ по изобретению обеспечивает отличное связывание металлоорганического слоя, в частности полисилоксанового с (внутренней) поверхностью металлической массы носителя, и частично, как следствие этого после термического окисления этого слоя дает отлично связанный высокопористый оксидный слой.

Это обеспечивает требуемый отвод тепла от нанесенных затем частиц каталитического металла к стенке реактора.

Способ по изобретению приводит к очень плотному и однородному слою оксидов, в частности слоев оксида кремния, нанесенных на поверхности носителя; эти слои добавочно имеют высокодоступную поверхность. Измерение по методу БЭТ показало, что слой кремнезема, нанесенный по способу изобретения, имеет удельную поверхность более 200 $м^2/г$.

Мелкопористые керамические слои наносят внутрь или на поверхность грубопористых подслоев.

Мелкопористый слой наносят по методу "золь-гель" на поверхность жидкости, несмешивающейся с жидкостью золя и имеющей плотность, превышающую плотность жидкости золя.

Поверхность несмешиваемой жидкости может быть внесена в поры грубопористого подслоя; таким образом (чрезвычайно) мелкопористый слой осаждается в порах грубопористого подслоя.

Когда несмешиваемая жидкость заполняет поры грубопористого подслоя полностью, образуется мелкопористый слой на грубопористом подслое. Как с керамическими, так и с металлическими грубопористыми подслоями получаются хорошие мембраны с использованием описанного способа.

В этой связи предпочтительны в особенности (чрезвычайно) мелкопористые слои малой толщины, потому что это ведет к высокой скорости разделения на мембранах. Однако при использовании способа по изобретению получаются еще лучше результаты.

Как сказано выше, (чрезвычайно) мелкопористые слои можно наносить на грубопористые подслои, используя способ по изобретению с получением систем, пригодных для использования в качестве керамических мембран. В этом случае высоковязкий раствор полисилоксана, в частности, силиконового каучука, предпочтительно наносят на пористый подслой. Вязкость раствора регулируют так, что силиконовый каучук лишь незначительно проникают в поры грубопористого подслоя.

Соответственно по предпочтительному варианту этого способа поры грубопористого подслоя полностью или частично заполняются водой. Затем раствор силиконового каучука сравнительно малой вязкости распределяется по поверхности грубопористого подслоя.

Контактируя с водой, силиконовый каучук вулканизируется. Если поры частично заполнены водой, в порах образуется желаемый тонкий слой тонкопористого материала.

Как сказано выше, система по изобретению имеет то преимущество, что независимо от пространственной структуры носителя может быть получено очень плотное и однородное распределение каталитически активных частиц в высокопористом слое, нанесенном на носитель, причем каталитически активные частицы также находятся в хорошем тепловом контакте с массой носителя.

Таким образом, полученные катализаторы имеют свойства, которые превосходят свойства известных катализаторов. Вследствие того, что в сравнительно большом количестве каталитических реакций металл носителя сам проявляет значительные каталитические свойства, то преимуществом изобретения является отсутствие этой проблемы, потому что (внутренняя) поверхность носителя полностью покрыта плотным слоем оксида металла.

При использовании твердых катализаторов, теплопроводность катализатора и механические свойства частиц катализатора могут быть часто улучшены использованием низкопористых частиц носителя. Очень подходящим материалом носителя служит оксид алюминия с удельной поверхностью 10 $м^2/г$ или менее.

Малая величина поверхности альфа-окиси алюминия является большим недостатком, так как она очень ограничивает каталитическую активность. В системах по

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1

изобретению эта проблема не возникает, потому что в этих системах плотный однородный слой оксида металла, в частности оксида кремния, удельная поверхность которого гораздо выше, чем удельная поверхность оксида алюминия, нанесен во внутренние поры оксида алюминия (альфа-окись алюминия).

Когда затем каталитически активный материал, в частности каталитически активные металлические частицы, вводят в поры этого оксида кремния используя один из многих методов, подходящих для этой цели, получают катализатор, имеющий хорошую теплопроводность альфа-алюмоокисных носителей, но с удивительно большей активностью.

По одному из вариантов изобретения целевой продукт не содержит металлического носителя, но находится на угольном носителе. Хотя механическая прочность угля при высоких температурах отличная, уголь быстро вступает в реакцию с кислородом и паром при высокой температуре.

По этой причине несмотря на указанные высокие качества уголь почти никогда не используется при повышенных температурах в качестве носителя катализатора.

В целевых продуктах по изобретению уголь может с успехом использоваться в качестве носителя, так как в результате того, что оксид металла в особенности двуокись кремния, покрывает его сплошным слоем, который является плотным и прочно связанным с поверхностью, то получается химически инертный носитель с отличной теплопроводностью.

Способ по изобретению и системы, получаемые по этому способу, имеют ряд преимуществ. Вязкость наносимого металлоорганического слоя, в особенности полисилоксанового, оказалась столь высокой или так регулируемой соответствующим выбором и концентрацией растворителя, что после пропитки и при последующей сушке миграции раствора не наблюдается.

В общем миграция раствора приведет к неравномерности распределения этого раствора по внутренней поверхности покрываемого тела и таким образом к последующей неравномерности покрытия оксидным слоем, что в конечном счете даст неравномерное покрытие каталитически активным компонентом.

Из предшественника катализатора по изобретению можно приготовить готовые катализаторы, используя подходящий метод для нанесения каталитически активного материала в поры оксидного слоя.

Пример 1. Для изготовления керамической мембраны раствор силиконового каучука в этилацетате (80 г/л) наносили на грубопористый металлический подслой.

Поры подслоя были временно наполнены жидкостью, имеющей плотность выше раствора силиконового каучука (вода или 1,1,1-трихлорэтан). Когда эта жидкость наполнила поры грубопористого подслоя, на металлическую поверхность выливали отмеренное количество (80 мл) силиконового раствора.

Раствор с малой вязкостью растекался по металлической поверхности и образовывал ровный слой.

Растворитель удаляли испарением и, если поры были заполнены трихлорэтаном, он растворялся в нем, и силиконовый каучук реагировал при контакте с водой (паром). Затем металлорганическое соединение превращалось в двуокись кремния в окислительной среде, когда температура была повышена до 400°С со скоростью 5 °С/мин, и выдерживалась при этой температуре в течение 3 ч.

Изображение под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) показывает керамическую мембрану, изготовленную по этому способу. Отверстия или трещины в мембране могут быть устранены либо повторением процесса, либо посредством химического осаждения из пара (ХОП) и подобными технологическими процессами.

На фиг. 1 и 2 изображены фотоснимки, показывающие при различном увеличении изображения со сканирующего электронного микроскопа тонкопористого слой, образованного таким образом двуокиси кремния из силиконового каучука на грубопористом металлическом подслое.

Размеры пор в слое кремнезема имели приблизительно величину 4 нм.

Пример 2. Раствор силиконового каучука большой вязкости, использованный согласно примеру 1 (600 г в 1 л этилацетата), распределялся по грубопористой металлической поверхности с помощью оборудования используемого при производстве фотопленок. После реагирования этого непрерывного слоя на воздухе следовали способу примера 1.

Пример 3. Тонкопористые слои на грубопористых подслоях, изготовляемые по примерам 1 и 2, модифицировали различным образом и для различных целей.

Поры полученной таким образом керамической мембраны уменьшали далее, используя процесс золь-гель.

Для этой цели наносили очень тонкий верхний слой на поверхность с использованием катализируемого кислотой золя кремнезема, полученный из тетраэтилортосиликата (ТЭОС) по способу, описанному в примере 1, и давали ему превратиться в гель.

На фиг. 3 и 4 изображены фотоснимки, показывающие при различных усилениях изображение СЭМ тонкопористого слоя кремнезема, полученного по примеру 2, на который нанесен чрезвычайно тонкий верхний слой с использованием описанного процесса золь-гель.

Поры тонкопористых керамических слоев, нанесенных на грубопористый подслой по примерам 1 и 2, могли быть увеличены гидротермической обработкой получаемых мембран.

Пример 4. Керамические слои на грубопористом подслое, полученные по способу примеров 1-3, снабжали каталитически активными компонентами посредством пропитывания или однородного нанесения осаждением раствора предшественника каталитически активного компонента.

После прокаливания полученной мембраны оказалось, что она обладает как разделительной, так и каталитической активностью.

Примеры 5 и 6. Используя процесс примера 1, изготовляли каталитически

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1

активную мембрану. В растворе, содержащем 14 г силиконового каучука в 125 мл этилацетата, растворили 2,20 г ацетилацетоната церия (пример 5) и 1,70 г ацетилацетоната никеля (пример 6).

После ультразвуковой обработки раствора его наносили на тот же грубопористый металлический подслой, как описано в примере 1.

Материал окисляли при 550 °С на воздухе. Каталитическая мембрана имела высокое содержание каталитически активного материала или предшественника, которые были равномерно распределены на высокопористом слое кремнезема.

Пример 7. Цилиндрическая стеклянная трубка длиной 15 см со стеклянным краном на одном конце и зажимом на другом конце была заполнена 5 г пористого спеченного металла. Эта масса спеченного металла имела поверхность по БЭТ менее 1 $м^2$/г.

Стеклянная трубка была соединена с водяным струйный насосом и кран трубки был открыт, чтобы удалить насколько возможно воздух из пор пористой массы. После откачки пористого тела в течение 1 ч. кран стеклянной трубки был закрыт без протечки воздуха в трубку.

Раствор силиконового каучука в этилацетате (130 г/л) вводили в шприц. Затем 20 мл этого раствора было впрыснуто через зажим в стеклянную трубку, содержащую металлическую массу. В результате вакуума в стеклянной трубке раствор всасывался в поры металла. Через 1 мин зажим удаляли со стеклянной трубки. Из стеклянной трубки была извлечена металлическая масса с избытком раствора силиконового каучука. Избыток раствора удаляли промывкой, после которой пористую массу сушили на воздухе при 25°С в течение 2 дней, затем пористую металлическую массу сушили на воздухе при 6е5°С в течение двух дней. Затем образец нагревали до 400°С со скоростью 5°С в минуту.

После прокаливания при 400 °С в течение 3 ч. образец охладили до 20°С со скоростью 5 °С в минуту.

Удельная поверхность по БЭТ после прокаливания была всего примерно 8 м ^{2}/г суммарно, что примерно соответствует удельной поверхности двуокиси кремния 200 $м^2$/г, а толщина нанесенного слоя двуокиси кремния оказалась примерно 1 мкм.

На фиг. 5 изображен фотоснимок, показывающий внутреннюю сторону носителя со слоем двуокиси, нанесенным на нее.

Полученный предшественник катализатора пропитан, как в примере 4 раствором комплексного соединения медь-ЭДТК в воде при концентрации 100 г/л.

После регенерации и окисления, проведенных обычным образом при температуре примерно 550°С, был получен отличный медный катализатор на носителе.

Пример 8. Пористая масса из спеченного металла была пропитана раствором органического титана в изопропаноле. Для этого использовался раствор триэтаноламинтитаната в изопропаноле (1:3 по объему) или раствора этилацето-ацетата титаната шелата в изопропаноле (1:3 по объему).

После пропитки материал сушился 60 ч. при комнатной температуре на воздухе. Затем температура была повышена до 450°С со скоростью 5°С в минуту и материал выдерживался при этой температуре в течение 3 ч. Затем материал охлаждался со скоростью 5°С в минуту.

Сканирующий электронный микроскоп показал, что поверхность материала была покрыта сплошным слоем, имеющим толщину примерно 500 нм.

Если начальным материалом был пористый спеченный металл, на который был осажден слой двуокиси кремния, то на пористый слой двуокиси кремния можно осадить слой двуокиси титана.

Формула изобретения:

1. Способ получения предшественника катализатора или керамической мембраны, содержащего термостойкий непрерывный высокопористый слой, нанесенный на менее пористый или непористый слой носителя, путем пропитки носителя раствором металлоорганического соединения, удаление растворителя сушкой на воздухе, превращение металлоорганического соединения в соответствующий оксид путем термообработки в окисляющей среде, отличающийся тем, что для пропитки используют неводный раствор металлоорганического соединения.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что химический состав высокопористого слоя дополнительно модифицируют добавлением соединений или растворов, смешиваемых с раствором металлоорганического соединения, например, таких, как алкоксиды металлов или ацетилацетонаты металлов.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что в качестве металлоорганического соединения используют полисилоксан.

4. Способ по пп.1 - 3, отличающийся тем, что раствор полисилоксана с малой вязкостью наносят на поверхность менее пористого или непористого слоя носителя, поры которого частично или полностью заполнены жидкостью, имеющей плотность выше, чем у раствора полисилоксана, предпочтительно водой.

5. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем, что термостойкий высокопористый слой наносят на внутреннюю поверхность монолита или массы спеченного металла.

6. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем, что термостойкий высокопористый слой наносят во внутренние поры альфа - Al_2O_3.

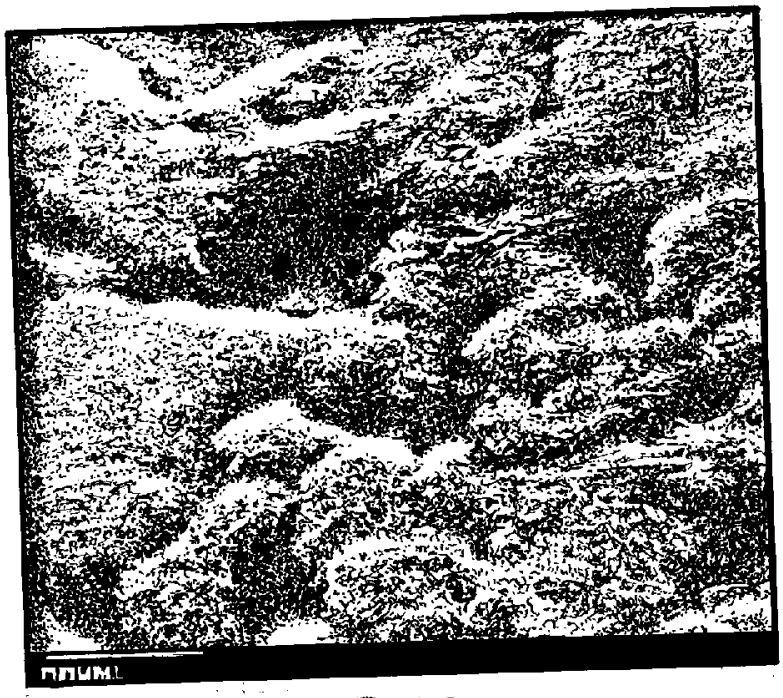
7. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем, что термостойкий высокопористый слой наносят на поверхность или в поры угольного носителя.

8. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что неводный раствор металлоорганического соединения наносят на внутреннюю или внешнюю поверхность пористого слоя носителя.

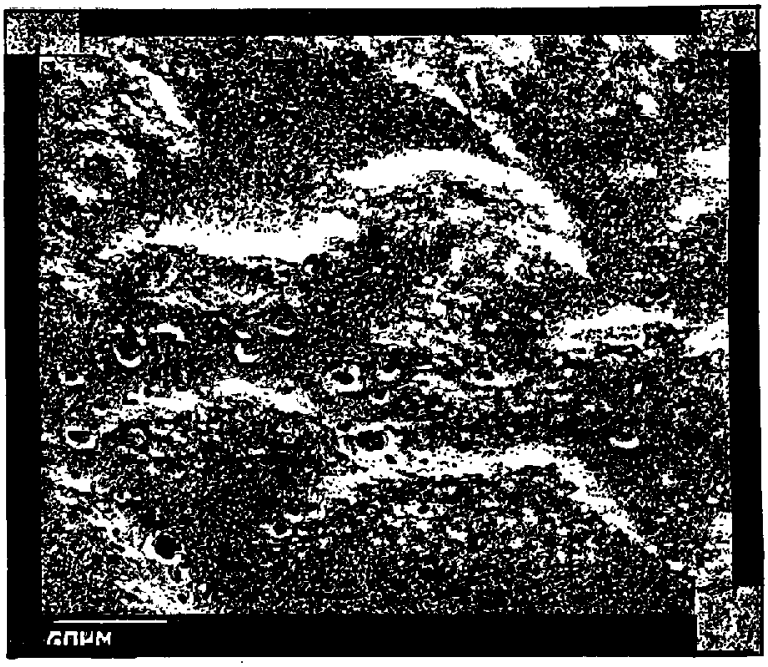
9. Предшественник катализатора или керамической мембраны, полученный способом по пп.1 - 8.

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1



Фиг.2



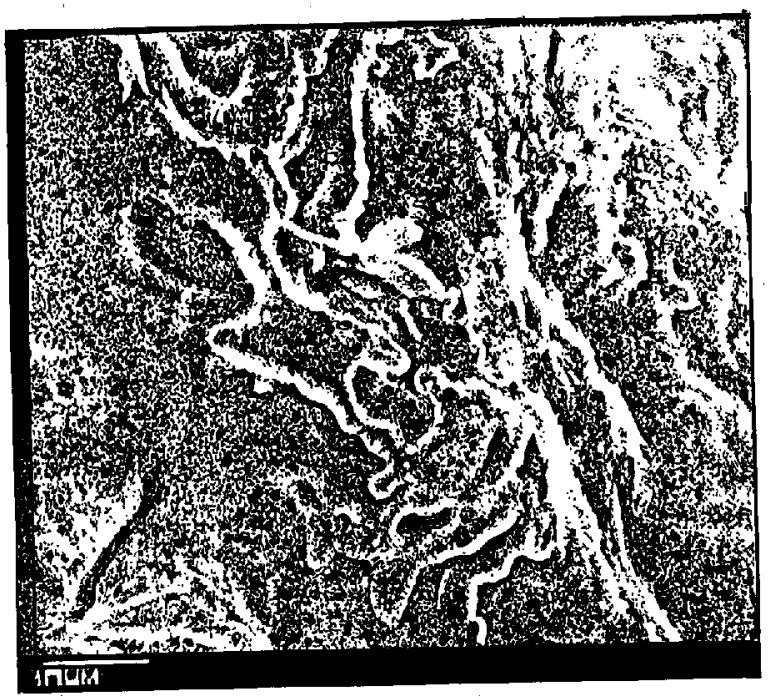
Фиг.3

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1



Фиг.4



Фиг.5

RU 2108860 C1

RU 2108860 C1