



(51) МПК

B01J 37/025 (2006.01)*B01J 23/83* (2006.01)*B01J 23/85* (2006.01)*B01J 21/02* (2006.01)*B01D 53/94* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009138705/04, 19.10.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.10.2009

(45) Опубликовано: 10.05.2011 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2259879 C2, 10.09.2005. RU 2279311
C2, 10.07.2006. RU 2199388 C2, 27.02.2003. WO
2007/093593 A1, 23.08.2007. US 6387338 B1,
14.05.2002.

Адрес для переписки:

191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49,
ФГУП "ЦНИИ КМ "ПРОМЕТЕЙ"

(72) Автор(ы):

Виноградова Татьяна Сергеевна (RU),
Тараканова Татьяна Андреевна (RU),
Фармаковский Борис Владимирович (RU),
Улин Игорь Всеволодович (RU),
Шолкин Сергей Евгеньевич (RU),
Юрков Максим Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное унитарное
предприятие "Центральный научно-
исследовательский институт
конструкционных материалов
"ПРОМЕТЕЙ" (ФГУП "ЦНИИ КМ
"ПРОМЕТЕЙ") (RU),
Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности и
торговли Российской Федерации
(Минпромторг России) (RU)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области общего и специального катализа, в частности к способам получения катализаторов окисления оксида углерода и углеводородов, и может найти свое применение в системах снижения токсичности отходящих газов различных технологических процессов, где выбрасываемый в атмосферу газ содержит вредные органические вещества и оксид углерода. Описан способ изготовления каталитического композиционного покрытия, включающий получение каталитически активного слоя на металлическом носителе путем плазменного напыления на металлический носитель порошковой композиции. Нанесение адгезионного слоя производят путем напыления порошковой

композиции, содержащий, мас. %: алюминий 3-5, гидроксид алюминия - остальное; нанесение пористого каталитического слоя, производят путем напыления порошковой композиции, содержащий, мас. %: алюминий 3-5, оксид хрома 2-5, оксид вольфрама 0,8-1,2, оксиды церия, лантана, неодима в сумме 1,8-2,2, оксид меди - 2-3, гидроксид алюминия - остальное; затем ионно-плазменным методом с использованием двух испарителей наносят слой активатора, содержащий, мас. %: оксид меди 27-34, оксид хрома - 66-73. Технический результат - более высокая прочность сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, более низкая температура зажигания с сохранением высокой каталитической активности. 4 з.п. ф-лы, 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 37/025 (2006.01)**B01J 23/83** (2006.01)**B01J 23/85** (2006.01)**B01J 21/02** (2006.01)**B01D 53/94** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009138705/04, 19.10.2009**(24) Effective date for property rights:
19.10.2009

Priority:

(22) Date of filing: **19.10.2009**(45) Date of publication: **10.05.2011 Bull. 13**

Mail address:

**191015, Sankt-Peterburg, ul. Shpalernaja, 49,
FGUP "TsNII KM "PROMETEJ"**

(72) Inventor(s):

**Vinogradova Tat'jana Sergeevna (RU),
Tarakanova Tat'jana Andreevna (RU),
Farmakovskij Boris Vladimirovich (RU),
Ulin Igor' Vsevolodovich (RU),
Sholkin Sergej Evgen'evich (RU),
Jurkov Maksim Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatie "Tsentral'nyj nauchno-
issledovatel'skij institut konstruktsionnykh
materialov "PROMETEJ" (FGUP "TsNII KM
"PROMETEJ") (RU),
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli Rossijskoj Federatsii (Minpromtorg
Rossii) (RU)****(54) METHOD OF MAKING CATALYTIC COMPOSITE COATING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to general or special catalysis, particularly to methods of producing catalysts for oxidising carbon oxide and hydrocarbons and can be used in systems for reducing toxicity of exhaust gases from various technological processes, where gas released into the atmosphere contains harmful organic substances and carbon oxide. Described is a method of producing a catalytic composite coating, involving obtaining a catalytically active layer on a metal carrier via plasma sputtering of a powdered composition onto a metal carrier. An adhesion layer is deposited by sputtering a powdered composition containing the

following in wt %: aluminium 3-5, aluminium hydroxide - the rest; a porous catalyst layer is deposited by sputtering a powdered composition containing the following in wt %: aluminium 3-5, chromium oxide 2-5, tungsten oxide 0.8-1.2, oxides of cerium, lanthanum, neodymium in total of 1.8-2.2, copper oxide 2-3, aluminium oxide - the rest; an activator layer is then deposited via a ion-plasma technique using two evaporators, where the said layer contains the following in wt %: copper oxide 27-34, chromium oxide 66-73.

EFFECT: higher strength of adhesion of the catalyst layer to the metal carrier, lower ignition temperature while retaining high catalytic activity.

5 cl, 3 tbl

Изобретение относится к области общего и специального катализа, в частности к способам получения катализаторов окисления оксида углерода и углеводородов. Изобретение может найти свое применение в системах снижения токсичности отходящих газов различных технологических процессов, где выбрасываемый в

атмосферу газ содержит вредные органические вещества и оксид углерода. Высокое качество работы систем снижения токсичности вредных выбросов обеспечивается механически прочными, высокоэффективными каталитическими материалами. Наиболее перспективными, с этой точки зрения, являются каталитические материалы на металлических носителях.

Свойства катализаторов очистки от оксидов углерода и углеводородов могут быть улучшены путем модифицирования различными компонентами. Способ приготовления этих катализаторов может быть различным: смешение, пропитка, раздельное или совместное нанесение компонентов.

Известен катализатор для глубокого окисления органических соединений и оксида углерода в газовых выбросах, включающий соединения хрома, меди, алюминия, по крайней мере одно соединение элемента из группы: кремний, магний, титан, цирконий, церий. Соотношение компонентов (в пересчете на оксиды), мас. %: оксид хрома - 5-25; оксид меди - 5-25; по крайней мере одно соединение элемента из группы: кремний, магний, титан, цирконий, церий - 2-45; оксид алюминия - остальное. [RU 2199388 C2, опубл. 21.02.2003].

Недостатком данного способа получения катализатора является многостадийность и усложненность технологии его получения, большие энергозатраты, связанные с проявлением гранул, сушкой и прокаливанием.

Известны сложные оксидные катализаторы окисления оксида углерода и углеводородов и способы их получения, включая создание каталитического покрытия на пористых инертных носителях, предусматривающие создание каталитической композиции и последующее нанесение ее на пористую основу различными методами [RU 2279311 C2, опубл. 10.07.2006].

Наиболее близким техническим решением является способ изготовления каталитического элемента [RU 2259879 C2, опубл. 10.09.2005], который включает в себя получение каталитически активного слоя путем плазменного напыления с линейной скоростью 100-150 м/мин на металлический носитель порошковой композиции, содержащей, мас. %: алюминий 3-5, оксид хрома 2-5, оксид вольфрама 0,8-1,2, оксиды церия, лантана, неодима в сумме 1,8-2,2, гидроксид алюминия - остальное; двухступенчатую термообработку при температуре 350-400°C металлического носителя с напыленным слоем с выдержкой в пределах 0,5 ч с последующим нагревом до 550-700°C и выдержкой 1,5-2,0 ч, формирование сотовой структуры в виде продольных каналов за счет гофрирования металлического носителя с нанесенным каталитически активным слоем и последующим сворачиванием.

Недостатком известного способа получения катализатора является:

1. Недостаточно высокая активность катализатора в процессе окисления углеводородов и оксида углерода при низких температурах (300-500°C), высокая температура зажигания, обусловленные крупно кристаллической структурой каталитического материала, полученного плазменным напылением с использованием стандартных плазмотронов.

2. Недостаточно высокая прочность сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, обусловленная разностью коэффициента термического расширения, полученного при нанесении порошковой композиции на стали, не

содержащие алюминий.

3. Недостаточная толщина каталитического слоя (50-70 мкм), обусловленная возможностью выкрашивания покрытия при последующей гофрировке материала.

Техническим результатом изобретения является получение композиционного каталитического материала на металлическом носителе, отличающегося более высокой прочностью сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, более низкой температурой зажигания с сохранением высокой каталитической активностью.

Технический результат достигается за счет того, что в способе изготовления каталитического композиционного покрытия получение каталитически активного слоя на металлическом носителе осуществляют путем плазменного напыления порошковой композиции с использованием двух дозаторов. Перед нанесением каталитически активного слоя наносят адгезионный слой путем напыления порошковой композиции, содержащей, мас. %: алюминий 3-10, гидрооксид алюминия - остальное. Порошковая композиция для нанесения каталитически активного слоя дополнительно содержит оксид меди при следующем содержании компонентов, мас. %: алюминий 3-5, оксид хрома 2-5, оксид вольфрама 0,8-1,2, оксиды церия, лантана, неодима в сумме 1,8-2,2, оксид меди - 2-3, гидрооксид алюминия - остальное. Затем ионно-плазменным методом с использованием двух испарителей наносят слой активатора, содержащей, мас. %: оксид меди 27-34, оксид хрома - 66-73. При нанесении слоя активатора наносят сначала хром, затем медь.

Нанесение порошковой композиции производят на расстоянии 15-50 мм от подложки. Толщину каталитически активного слоя устанавливают в пределах 30-100 мкм. Толщину третьего слоя активатора устанавливают в пределах 4-6 мкм.

Для блочных нейтрализаторов отработавших газов, содержащих оксид углерода и углеводороды, в качестве металлического носителя используют нихромовые стали, например марки X15Ю5 и X18Ю5, наличие в составе подложки около 5% алюминия значительно облегчает образование адгезионного слоя при плазменном напылении. В реакторах сложной формы с этой же целью используются термостойкие сплавы X20H80, 07X18H10T с рабочей температурой до 1000-1100°C, отсутствие алюминия в составе сплава отрицательно влияет на адгезию в процессе напыления.

Предварительное нанесение адгезионного слоя и использование в качестве металла-связки алюминия дает возможность получать каталитическое композиционное покрытие на различных марках сталей и сплавов в широком диапазоне их составов.

Содержание алюминия непосредственно влияет на адгезию, пористость, толщину адгезионного слоя. При содержании алюминия менее 3 мас. % толщина напыленного слоя не превышает 5 мкм и коэффициент использования порошка не превышает 10%. При содержании алюминия более 10 мас. %, в виду избыточного содержания алюминия, толщина адгезионного слоя составляет более 20 мкм, что снижает термическую прочность всего покрытия в целом.

Нанесение пористого каталитического слоя дает возможность получать пористое каталитически активное покрытие на основе термостабилизированных низкотемпературных оксидов алюминия.

Для катализаторов окисления оксида углерода и углеводородов различного состава лучшим носителем является гамма оксид алюминия, обладающий структурой дефектной шпинели. В связи с этим, в предлагаемом способе изготовления каталитического композиционного покрытия используется гидрооксид алюминия, который при напылении и разложении в плазменной струе дает возможность

получать покрытия различной пористости на основе гамма оксида алюминия.

По своим окислительно-восстановительным свойствам хром является одним из лучших катализаторов глубокого окисления углеводородов и оксида углерода.

5 В соответствии с электронной теорией подбора компонентов для смешанных оксидных катализаторов низкотемпературного окисления оксида углерода исходные оксиды должны принадлежать к полупроводникам с различным типом проводимости, как следствие этого, должно происходить увеличение каталитической активности по сравнению с активностью исходных материалов.

10 Внесение в качестве дополнительного компонента порошковой композиции меди необходимо для создания системы активаторов окисления оксида углерода и углеводородов «медь-хром-алюминий».

15 При содержании меди в порошковой композиции для микроплазменного нанесения пористого каталитического слоя, менее 1,0 мас.% наблюдается низкая каталитическая активность. При содержании меди более 3,0 мас.% увеличивается взаимодействие оксида меди с оксидом алюминия и уменьшается термическая устойчивость катализатора.

20 Проведенные экспериментальные исследования по разработке различных способов получения каталитических материалов показали, что каталитические системы, полученные методами вакуумного испарения, включая магнетронное и ионно-плазменное напыление, имеют значительно более низкую температуру зажигания и, как следствие, более высокую каталитическую активность в реакции окисления оксида углерода, сравнимую с активностью драгметаллов, что связано с образованием аморфных и микрокристаллических структуры покрытия в результате напыления.

25 Это позволяет избежать при эксплуатации нежелательного прогрева катализатора до 600-700°C, при котором может происходить спекание катализатора и взаимодействие оксидов с носителем с образованием новых менее активных соединений - алюмината меди, хромата одновалентной меди, твердого раствора оксида хрома в оксиде алюминия.

30 Эффективность алюмомедно-хромового катализатора, термостабилизированного добавками редкоземельных элементов и переходных металлов, определяется химическим и фазовым составом поверхностного слоя.

35 В предлагаемом способе изготовления каталитического композиционного покрытия нами был выбран для нанесения слоя активатора ионно-плазменный метод.

40 Очередность нанесения компонентов оксидных каталитических материалов имеет большое значение. Для снижения проникновения активных компонентов в глубину носителя и осаждения их на основных центрах оксида алюминия в предлагаемом способе изготовления каталитического композиционного покрытия предлагается послойное нанесение сначала хрома, затем меди при использовании двух испарителей. При наличии на поверхности меди степень очистки от угарного газа увеличивается.

45 При содержании оксида меди менее 27 мас.% наблюдается повышение температуры зажигания, связанное с недостаточным количеством активатора на поверхности материала. При содержании оксида меди более 34 мас.% наблюдается изменение цвета покрытия, снижение каталитической активности.

50 При содержании хрома менее 66 мас.% наблюдается образование промежуточным малоэффективных соединений. При содержании хрома более 73 мас.% наблюдается снижение прочности покрытия.

Существенными отличительными признаками способа изготовления каталитического композиционного покрытия является нанесение адгезионный слой

напылением порошковой композиции, содержащей, мас. %: алюминий 3-10, гидроксид алюминия - остальное, которое дает возможность получать каталитическое композиционное покрытие на различных марках сталей и сплавов в широком диапазоне их составов, и использование ионно-плазменного метода напыления с использованием двух испарителей слоя активатора, содержащего, мас. %: оксид меди 27-34, оксид хрома - 66-73.

Такая совокупность средств достижения цели позволяет получить положительный эффект, который состоит в получении композиционного каталитического материала на металлическом носителе, отличающегося более высокой прочностью сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, более низкой температурой зажигания с сохранением высокой каталитической активностью.

Технико-экономическая эффективность предлагаемого изобретения выражается в повышении долговечности и эффективности работы систем снижения токсичности отходящих газов технологических процессов, снижении энергозатрат и себестоимости экологических мероприятий.

Пример конкретного выполнения

Предлагаемый способ опробован на специализированном участке ЦНИИ КМ "Прометей".

В лабораторных условиях были приготовлены порошковые композиции составов, представленных в таблице 1 и 2. На опытной экспериментальной установке плазменного нанесения адгезионного слоя с использованием первого дозатора, затем с использованием второго дозатора нанесен каталитически активный слой, затем ионно-плазменным методом с использованием двух испарителей нанесен слой активатора. Размер образцов 100×100 мм, материал - сталь X15Ю5 толщиной 50 мкм, сталь X20H80 толщиной 200 мкм.

Физико-химические свойства полученного катализатора определяли следующими способами:

- содержание элементов определяли атомно-адсорбционным методом;
- удельную поверхность измеряли методом БЭТ по тепловой десорбции азота, используя образцы, размером 30×90 мм, нанесенные на сталь марки X15Ю5;
- адгезионную прочность определяли путем загиба фольги с напыленным слоем на стержень диаметром 5 мм и исследования под микроскопом на предмет обнаружения трещин и отслоений.

Испытания каталитической активности образцов проводились в кварцевом проточном реакторе. Активность каталитических элементов проверяли в реакции каталитического окисления оксида углерода кислородом воздуха в диапазоне температур от 200 до 500°C в кварцевом проточном реакторе. Расход реакционной смеси 0,5 дм³/мин.

Составы порошковых композиций			Таблица 1
№ п/п	Содержание компонентов порошковой композиции для нанесения адгезионного слоя (мас. %)		
	Алюминий	Гидроксид алюминия	
1	3	97	
2	6	94	
3	10	90	

Таблица 2

№ п/п	Содержание компонентов порошковой композиции для нанесения пористого каталитически активного слоя (мас.%)					
	Алюминий	Оксид меди	Оксиды церия, лантана, неодима (в сумме)	Оксид хрома	Оксид вольфрама	Гидрооксид алюминия
4	3,0	2,0	1,8	2,0	1,2	90,0
5	4,0	2,5	2,0	3,6	1,0	89,4
6	5,0	3,0	2,2	5,0	0,8	89,0

Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, полученный композиционный каталитический материал на металлическом носителе, имеет более высокую прочность сцепления каталитического слоя с металлическим носителем, более низкую температуру зажигания с сохранением высокой каталитической активностью.

Таблица 3							
Результаты испытаний образцов каталитических композиционных покрытий							
Свойства каталитических композиционных покрытий, полученных известным (2) и предлагаемым (1) способом							
Способ	Номер состава	Свойства каталитического элемента					
		Марка стали металлич. носителя	Прочность сцепления, кг/мм ²	Открытая пористость, %	Удельная поверхность, м ² /г	Каталит. активность, %	Температура 50% превращения
	Нанесение адгезионного слоя						
Предлагаемый	1*)	X15Ю5	0,45	5	5,7	Не изм.	Не изм.
		X20H10T	0,48	8	4,3	Не изм.	Не изм.
	2*)	X15Ю5	0,47	8	2,4	Не изм.	Не изм.
		X20H10T	0,55	4	2,8	Не изм.	Не изм.
	3*)	X15Ю5	0,47	3	3,5	Не изм.	Не изм.
		X20H10T	0,57	5	5,0	Не изм.	Не изм.
	Нанесение пористого каталитического слоя						
	4	X15Ю5	Не изм.	30	28	75	180
		X20H10T	Не изм.	32	31	80	196
	5	X15Ю5	Не изм.	29	35	82	205
		X20H10T	Не изм.	35	36	80	220
	6	X15Ю5	Не изм.	33	33	84	210
		X20H10T	Не изм.	36	35	85	180
Известный	-	X15Ю5	0,19	20-22	18-20	60-75	380
		X20H10T	0,10	-	-	-	-
Примечание: 1 - в таблице приведены усредненные значения по трем образцам на точку.							

Примечание: 1 - в таблице приведены усредненные значения по трем образцам на точку.

Формула изобретения

1. Способ изготовления каталитического композиционного покрытия, включающий получение каталитически активного слоя путем плазменного напыления с использованием двух дозаторов на металлический носитель порошковой композиции, содержащей, мас. %: алюминий 3-5, оксид хрома 2-5, оксид вольфрама 0,8-1,2, оксиды церия, лантана, неодима в сумме 1,8-2,2, оксид меди 2-3, гидрооксид алюминия остальное, отличающийся тем, что перед нанесением каталитически активного слоя наносят адгезионный слой напылением порошковой композиции, содержащей, мас. %: алюминий 3-10, гидрооксид алюминия остальное, а последующий каталитически активный слой наносят порошковой композицией, содержащей, мас. %: алюминий 3-5, оксид хрома 2-5, оксид вольфрама 0,8-1,2, оксиды церия, лантана, неодима в сумме 1,8-2,2, оксид меди 2-3, гидрооксид алюминия, остальное; затем ионно-плазменным методом с использованием двух испарителей наносят слой активатора, содержащий, мас. %: оксид меди 27-34, оксид хрома 66-73.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при нанесении слоя активатора наносят

сначала хром, затем медь.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что нанесение порошковой композиции производят на расстоянии 15-50 мм от подложки.

5 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что толщину каталитически активного слоя устанавливают в пределах 30-100 мкм.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что толщину третьего слоя активатора устанавливают в пределах 4-6 мкм.

10

15

20

25

30

35

40

45

50