

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **016985**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2012.08.30

(21) Номер заявки
200970119

(22) Дата подачи заявки
2007.07.11

(51) Int. Cl. **B01J 21/04** (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
C01B 13/14 (2006.01)
C01F 7/00 (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ
МЕТАЛЛОВ**

(31) **10 2006 032 452.8**

(32) **2006.07.13**

(33) **DE**

(43) **2009.06.30**

(86) **PCT/EP2007/006158**

(87) **WO 2008/006565 2008.01.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЗЮД-ХЕМИ АГ (DE)

(72) Изобретатель:
**Вёлк Ханс-Йорг, Бургфельс Гёц,
Полиер Зигфрид (DE)**

(74) Представитель:
**Новоселова С.В., Липатова И.И.,
Рыбаков В.М., Дощечкина В.В.,
Хмара М.В. (RU)**

(56) **WO-A-02/072471**
WO-A-2006/027270

G.P. VISSOKOV: "Voltammetric and X-ray diffraction analysis of the early stages of the thermal crystallization of mixed Cu, Mn oxides", BULGARIAN CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 34, no. 3/4, 2002, pages 310-320, XP009090479, page 310

JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, 8(4), 252-259 CODEN: JSSEFS; ISSN: 1432-8488, 2004, XP002454040, page 252 - 255; table 4

EP-A-1142830

DE-A1-10109892

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения нанокристаллических частиц оксидов металлов, включающему в себя стадии: а) подачи исходного соединения в реакционную камеру с помощью текучей среды-носителя; б) пульсирующей термической обработки исходного соединения в зоне обработки; в) формирования нанокристаллических частиц оксидов металлов; г) удаления нанокристаллических частиц оксидов металлов, полученных на стадиях б) и в), из реактора, причем исходное соединение подается в реакционную камеру в форме раствора, взвеси, суспензии или в твердом агрегатном состоянии. Настоящее изобретение также относится к каталитическому материалу, полученному с использованием способа согласно настоящему изобретению, в частности к каталитическому материалу для использования в процессе получения метанола из монооксида углерода и водорода.

B1**016985****016985****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения нанокристаллических частиц оксидов металлов, а также к нанокристаллическим оксидам металлов, полученным с использованием способа согласно настоящему изобретению, и к их применению в качестве катализаторов, в частности - для получения метанола из монооксида углерода и водорода.

Предшествующий уровень техники

Оксиды металлов, в частности - смеси оксидов металлов, находят широкое применение, например, в керамических изделиях, добавках к полимерам, наполнителях, пигментах, реактивных покрытиях, катализаторах и т.д.

В частности, оксиды металлов применяются в качестве катализаторов, например в области катализаторов для нейтрализации выхлопных газов в автомобилях, при производстве фотокатализаторов, например диоксид титана или примесные оксиды титана, и для получения оксидных катализаторов, в частности для получения метанола. При этом на качество конечных катализаторов в значительной степени влияет процесс кальцинирования исходных материалов с целью получения катализаторов во время осуществления способа их получения.

На целенаправленное регулирование процесса кристаллизации может оказать влияние состав эдукта (или эдуктов). Важным фактором при этом является величина кристаллического зерна у различных каталитических систем (R. Schlogl et al., *Angewandte Chemie* 116, 1628-1637 (2004)).

Все чаще при этом рассматриваются так называемые "нанокристаллические" порошки, несмотря на зачастую еще не решенные проблемы с их получением.

Нанокристаллические порошкообразные оксиды до сих пор обычно получали посредством химического синтеза, механическими способами или так называемыми термофизическими способами. В случае перовскитов при использовании стандартных способов удается получить, например, значения БЭТ-поверхности (удельной поверхности, определяемой по адсорбции азота), равные 2-10 м²/г.

В характерном случае нанокристаллический порошок получают посредством химического синтеза, начиная от так называемых соединений-предшественников, с использованием химических реакций, например посредством осаждения гидроксидов, с использованием синтеза через гидролиз металлоорганических соединений или гидротермическим способом. При этом окончательную структуру нанокристаллита в характерном случае получают только после кальцинирования.

Механические способы получения обычно характеризуются интенсивным размалыванием неомогенных частиц до гомогенных частиц, что часто приводит к нежелательной трансформации фаз, вплоть до получения аморфных частиц из-за давления, оказываемого на частицы.

Недостатком является то, что образующиеся при этом частицы не имеют однородного гранулометрического состава. Кроме того, существует опасность износа дробильных установок и, соответственно, загрязнения продуктов, что является особенно большим недостатком в области технологии получения катализаторов.

Термофизические способы, описанные, например, в публикации международной заявки WO 2004/005184, основаны на передаче тепловой энергии твердым, жидким или газообразным исходным соединениям. Эта международная заявка посвящена, в частности, так называемому способу плазменного пиролитического распыления (ППР), в котором исходные вещества распыляют и разлагают в пламени гремучего газа. Характерным техническим применением является получение диоксида кремния, в ходе которого летучие соединения кремния распыляют в пламени гремучего газа.

Также для синтеза нанокристаллических частиц используют так называемый способ плазменного синтеза, в котором исходные вещества испаряют в плазме с температурой до 6000 К. Другими стандартными способами являются, например, способы химического осаждения из газовой фазы (CVD-способы), в которых в реакцию вступают газообразные эдукты, хотя при этом обычно не образуются порошкообразные оксиды.

Однако указанные способы, соответствующие предшествующему уровню техники, обладают недостатками, связанными с наличием слишком широкого распределения частиц по размеру, с нежелательной агломерацией частиц друг с другом или с неполными фазовыми превращениями.

Поэтому задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы обеспечить способ получения нанокристаллического порошка с как можно более мономодальным распределением частиц по размерам, который не обладал бы указанными недостатками предшествующего уровня техники, в частности нежелательными фазовыми превращениями, обеспечивал бы регулируемый размер нанокристаллических частиц и позволял бы получать частицы со специфической внутренней поверхностью и определенной кристаллической структурой.

Сущность изобретения

Согласно настоящему изобретению эта задача решена за счет разработки способа получения нанокристаллических частиц оксидов металлов, включающего в себя стадии:

- а) подачи исходного соединения в реакционную камеру с помощью текучей среды-носителя;
- б) воздействия на исходное соединение в зоне обработки посредством пульсирующей термической

обработки пульсирующего потока (также называемой "пульсирующей термической обработкой");
в) формирования нанокристаллических частиц оксидов металлов;
г) удаления нанокристаллических частиц оксидов металлов, полученных на стадиях б) и в), из реактора,
причем исходное соединение подают в реакционную камеру в форме раствора, взвеси, суспензии или в твердом состоянии.

Неожиданно было обнаружено, что способ можно осуществлять при относительно низких температурах - от 240 до 740°C, особо предпочтительно от 240 до 600°C, в других вариантах от 340 до 680°C. В следующих специальных формах осуществления настоящего изобретения (прямая подача порошка) температура была менее 300°C. До сих пор из предшествующего уровня техники были известны предпочтительные температуры, составлявшие более 700°C, и даже до 1400°C.

Совершенно неожиданно было обнаружено, что в способе согласно настоящему изобретению можно целенаправленно управлять процессом кристаллизации, в частности регулировать размер кристаллита и распределение по размеру пор в соответствующих оксидах металлов. На это можно оказывать дополнительное положительное влияние посредством изменения времени пребывания в пламени или температуры реактора. Благодаря пульсирующей термической обработке предотвращается агломерация образующихся нанокристаллических частиц. В характерном случае нанокристаллические частицы немедленно транспортируются потоком горячего газа в более холодную зону, где образуются нанокристаллиты с диаметрами менее 20 нм.

В случае нанокристаллитов, полученных согласно настоящему изобретению, это приводит к заметному увеличению БЭТ-поверхностей. Например, можно упомянуть группу перовскитов, которые при использовании стандартных способов синтеза нанокристаллических перовскитов имеют БЭТ-поверхность порядка 2-10 м²/г, тогда как способ согласно настоящему изобретению позволяет получить нанокристаллиты перовскитов с БЭТ-поверхностью в диапазоне 100-200 м²/г. Далее при использовании три-вторичного бутилата алюминия в качестве исходного соединения удается получить γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью 40-150 м²/г при размере частиц 20-40 нм. Муллит, полученный согласно настоящему изобретению, имел значение БЭТ-поверхности, равное 12-14 м²/г, при значении D₅₀, равном 2 мкм.

В общих чертах, другие существенные достоинства способа согласно настоящему изобретению состоят, например, в том, что суспензии обычно можно кальцинировать без дополнительных стадий фильтрации и/или сушки или без добавления дополнительных растворителей в течение очень коротких периодов времени, в характерном случае - в пределах нескольких миллисекунд, при относительно низких температурах по сравнению с предшествующим уровнем техники. Образующиеся нанокристаллиты имеют значительно большую БЭТ-поверхность, что в случае каталитически активных материалов приводит к получению катализаторов с повышенной химической активностью, улучшенной конверсией и селективностью. Благодаря примерно одинаковому времени пребывания всех частиц в полученном согласно настоящему способу гомогенном температурном поле образуется в высокой степени гомогенный конечный продукт с узким мономодальным распределением частиц по размеру.

Установка для осуществления способа согласно настоящему изобретению с целью получения такого мономодального нанокристаллического порошка оксида металла известна, например, из патентного документа DE 10109892 A1. В отличие от описанных в этом документе установки и способа, представляемый в данной работе способ не требует стадии предварительного испарения, в ходе которой исходные вещества подогреваются до температуры испарения.

В характерном случае материалы, из которых будут получены порошкообразные оксиды металлов согласно настоящему изобретению, с помощью текучей среды-носителя, в частности газа-носителя, предпочтительно инертного газа-носителя, например - азота и т.п., подаются непосредственно в так называемую реакционную камеру, точнее говоря в камеру сгорания. К реакционной камере со стороны выпуска присоединена резонансная трубка с заметно меньшим поперечным сечением потока по сравнению с реакционной камерой. Дно камеры сгорания оборудовано несколькими клапанами для подачи воздуха, необходимого для сгорания, в камеру сгорания. Аэродинамические клапаны при этом так аэрогидродинамически и акустически согласованы с камерой сгорания и геометрией резонансной трубки, что возникающие в камере сгорания волны давления гомогенного "беспламенного" температурного поля в виде пульсаций распространяются преимущественно в резонансной трубке. Образуется так называемый "резонатор Гельмгольца" с пульсирующим потоком с частотой пульсаций в диапазоне от 10 до 150 Гц, предпочтительно от 30 до 110 Гц.

Подача материала в реакционную камеру в характерном случае осуществляется с помощью инжектора, или подходящего двойного сопла, или дозатора производства компании Schenk.

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность получения мономодального нанокристаллического порошкообразного оксида посредством прямой подачи. Неожиданно оказалось, что порошкообразные оксиды также можно подавать непосредственно в камеру сгорания, без необходимости отфильтровывать образующиеся кристаллические материалы. Кроме того, способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность использования при получении оксидов металлов со-

гласно настоящему изобретению более низких температур, по сравнению с температурами, используемыми согласно предшествующему уровню техники, так что исключается теоретически возможное снижение поверхности образующихся продуктов за счет использования очень высоких температур ($< 1000^{\circ}\text{C}$). Кроме того, в случае использования растворов солей металлов исключается дополнительная стадия осаждения, так что эти соли могут быть кальцинированы прямо в реакторе.

Текущей средой-носителем предпочтительно является газ-носитель, например воздух, азот или смеси воздуха и азота. Естественно, что альтернативно в качестве текущей среды могут быть использованы жидкость или исходные вещества, уже содержащиеся в растворе. Вид текущей среды оказывает особое влияние на время пребывания в зоне обработки. Так, например, согласно настоящему изобретению можно использовать также суспензии и взвеси трудно растворимых соединений, таких как сульфаты, оксиды, нитриды и т.п.

Предпочтительно исходное соединение подается в реакционную камеру в распыленной форме, так что в области зоны обработки обеспечивается тонкодисперсное распределение.

Достоинством является то, что можно использовать различные исходные соединения, в частности - соединения, которые отличаются друг от друга, для получения сложных оксидов металлов или смешанных оксидов. Это является особым преимуществом, если необходимо получить сложные каталитические системы, основанные на синергизме различных оксидов металлов.

Благодаря регулированию пульсаций (регулярные или нерегулярные, а также разные длительности и амплитуды пульсирующей термической обработки) и времени пребывания исходного соединения (или соединений) в зоне обработки (в характерном случае - от 200 мс до 2 с) можно также оказать определяющее влияние на размеры кристаллита. Характерные размеры кристаллита составляют 5-100 нм при частотах пульсаций от 30 до 110 Гц.

После термической обработки полученные нанокристаллические оксиды металлов, если это возможно, немедленно переносятся текущей средой-носителем в более холодную зону реакционной камеры, чтобы они могли осесть в более холодной зоне и их можно было удалить. Выход способа согласно настоящему изобретению составляет почти 100%, так как образующийся продукт можно полностью извлечь из реактора.

Как уже указано ранее, неожиданно было обнаружено, что в качестве исходных веществ можно использовать находящиеся в твердой форме оксиды, которые согласно настоящему изобретению преобразуются в нанокристаллические частицы в результате последующей пульсирующей температурной обработки. Это очень выгодно открывает особенно широкую область применения способа согласно настоящему изобретению, поскольку не требуется выбирать специфические исходные соединения, например - с точки зрения их растворимости, испарения, которые можно было бы использовать. Также существует возможность, что в предпочтительных последующих формах осуществления способа согласно настоящему изобретению в качестве исходных соединений будут использованы растворимые соединения металлов. При этом особенно легко могут быть использованы легкодоступные исходные соединения, такие как нитраты, хлориды, ацетаты и тому подобные соли металлов или переходных металлов.

Неожиданно было обнаружено, что термическую обработку можно производить при температурах от 240 до 700°C , что имеет преимущество перед ранее известными способами термического разложения, которые обычно осуществляли при температурах выше 1000°C . Кроме того, снижается опасность реакций разложения и побочных реакций, которые могут привести к загрязнению продукта, а также при осуществлении способа согласно настоящему изобретению более благоприятным является энергетический баланс, так как меньше расход энергии.

В характерном случае способ осуществляют при давлении в диапазоне от 15 до 40 бар.

Задача настоящего изобретения, кроме способа согласно настоящему изобретению, решена за счет материала, являющегося нанокристаллическим оксидом металла, который получен с использованием способа согласно настоящему изобретению. Было обнаружено, что материал, являющийся нанокристаллическим оксидом металла, предпочтительно имеет размер кристаллита в диапазоне от 5 нанометров до 100 мкм, предпочтительно от 10 нанометров до 10 мкм, особо предпочтительно от 10 до 100 нм, что, как уже указано ранее, может быть отрегулировано за счет пульсаций термической обработки.

В особо предпочтительных формах осуществления настоящего изобретения кристаллический материал согласно настоящему изобретению, являющийся оксидом металла, является смешанным оксидом, состоящим из оксидов меди, цинка и алюминия или оксидов меди, марганца и алюминия, который предпочтительно находит применение в качестве катализатора при синтезе метанола из СО и водорода. Другими предпочтительными оксидами металлов являются нелегированные и легированные примесями пировскиты, шпинели и другие многокомпонентные системы.

Способ согласно настоящему изобретению будет более подробно разъяснен с использованием приведенных ниже примеров осуществления изобретения. Используемая установка в значительной степени соответствует установке, описанной в заявке на патент DE 10109892, с отличием, состоящим в том, что установка, использованная для осуществления способа согласно настоящему изобретению, не содержит испарителя, используемого на предварительной стадии.

Описание примеров осуществления изобретения

Общая информация

Вариант 1. Прямая подача в реакционную камеру порошка, высушенного распылением

Подача материала в форме высушенного распылением порошка, состоящего из оксидов металлов, осуществлялась с помощью дозатора производства компании Schenk. Время пребывания порошка в реакторе составляло 510-700 мс. Была выбрана скорость подачи, примерно равная 10 кг в час. Температуры лежали в диапазоне между 245 и 265°C.

Вариант 2. Подача суспензий

Из двух фильтровальных осадков исходного продукта были приготовлены водные суспензии (доля твердого вещества была равна 30%), и эти суспензии были распылены в камеру сгорания реактора через двойное сопло. Способ был осуществлен при температурах от 460 до 680°C.

Суспензии перед подачей в пространство реактора отделяли от нерастворившихся остаточных веществ при помощи сита.

Вариант 3. Распыление раствора.

Водный раствор (с концентрацией около 40%) формиата Cu-Zn-Al (альтернативно - формиата Cu-Mn-Al) распыляли в камеру сгорания через специальное сопло. При этом для осуществления способа согласно настоящему изобретению был выбран диапазон температур от 350 до 450°C. Впоследствии было обнаружено, что можно использовать и меньшие концентрации соответствующего раствора (от 10 до 30%). БЭТ-поверхность материала лежала в диапазоне от 60 (смешанный оксид Cu/Mn/Al) до 70 м²/г (смешанный оксид Cu/Zn/Al). В случае смешанных оксидов Cu/Zn/Al, полученных стандартным "влажным химическим" способом, БЭТ-поверхность составляла 15-35 м²/г. Распределение пор по размерам в материале согласно настоящему изобретению показано в табл. 1.

Во всех вариантах был получен аморфный нанокристаллический мономодальный материал.

Таблица 1. Распределение пор по размеру в смешанном оксиде Cu/Zn/Al согласно настоящему изобретению (БЭТ-поверхность: 70 м²/г)

Радиус пор (нм)	Распределение объема пор в %
7500-875	0,83
875-40	9,42
40-7	67,27
7-3,7	22,48

Как видно из табл. 1, полученный продукт демонстрирует почти мономодальное распределение радиусов пор, при этом большая часть радиусов пор лежит в диапазоне от 40 до 7 нм.

Пример 1.

За счет использования различных исходных веществ можно получить также различные свойства порошков, например различные БЭТ-поверхности и различные размеры частиц нанокристаллических порошков, полученных с использованием способа согласно настоящему изобретению.

В табл. 2 показаны свойства порошка оксида алюминия, полученного из различных исходных материалов.

Таблица 2. Свойства порошков Al₂O₃ при использовании различных исходных веществ

Исходное вещество	Суммарная формула	Удельная поверхность	Дифракция рентгеновских лучей Корунд D = 2,088 Å	Размер частиц
		м ² /г	циклы/с	нм
Al-алкоксид	Al(C ₄ H ₉ O) ₃	53	33	0,5-50
Al-хлорид	AlCl ₃	81	3	5-100
Al-нитрат	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	17	56	5-75
«Псевдо»-бёмит	AlO(OH)*H ₂ O	11	286	300-500
Гиббсит	Al(OH) ₃	26	419	60-100
Оксид Al	Al ₂ O ₃	55	12	30-50

Свойства нанокристаллических порошков различных оксидов металлов, полученных с использованием способа согласно настоящему изобретению, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства различных нанокристаллических порошков

Продукт	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
Размер частиц (нм)	5...50	5...75	50...100	10...50	10...50
Морфология	Сферические	Сферические	Сферические	Сферические	Полые сферические
Кристаллическая фаза	Рутил 80% Анатас 20%	γ-α-Al ₂ O ₃	Цинкит	Смешанные фазы -- тетрагональная/ моноклинная	Тетрагональная
Удельная поверхность (БЭТ) (м ² /г)	25	50...150	19	14	10

Значения БЭТ для продуктов, приведенных в табл. 2, которые были получены стандартным способом (влажное химическое осаждение и кальцинирование), оказались следующими:

TiO₂: 15-17 м²/г

Al₂O₃: 30-40 м²/г

ZnO: 1,0-1,5 м²/г

ZnO₂: 1-1,8 м²/г

ZnO₂/Y₂O₃: 0,5-1,5 м²/г

Отсюда видно, что при использовании способа согласно настоящему изобретению можно получить оксиды с особенно большой БЭТ-поверхностью.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения нанокристаллических частиц оксидов металлов, включающий следующие стадии:

- подача исходного соединения в реакционную камеру с помощью текучей среды-носителя;
- термическая обработка пульсирующего потока исходного соединения в зоне обработки при температуре в диапазоне от 240 до 600°C в течение от 200 мс до 2 с;
- формирование нанокристаллических частиц оксидов металлов;
- удаление нанокристаллических частиц оксидов металлов, полученных на стадиях б) и в), из реактора,

отличающийся тем, что исходное соединение подают в реакционную камеру в форме раствора, взвеси, суспензии или в твердом агрегатном состоянии.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что текучая среда-носитель представляет собой газ.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что исходное соединение подают в реакционную камеру в распыленном виде.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что используют одно исходное соединение или несколько исходных соединений, которые являются одинаковыми или отличаются друг от друга.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что пульсация пульсирующего потока происходит регулярно или нерегулярно.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что после осуществления термической обработки в зоне обработки полученные нанокристаллические частицы оксидов металлов переносят в более холодную зону реакционной камеры.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве исходного вещества используют оксид металла.

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве исходного вещества используют растворимое соединение металла.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что его осуществляют при давлении в диапазоне от 15 до 40 бар.

10. Нанокристаллический материал, являющийся оксидом металла, получаемый способом по любому из предшествующих пп.1-9 и имеющий мономодальное распределение частиц по размерам, причем размер его кристаллита лежит в диапазоне от 10 нм до 10 мкм, отличающийся тем, что он содержит оксиды меди, цинка и алюминия или оксиды меди, марганца и алюминия.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2