



(19) **KG** (11) **1938** (13) **C1**
(51) **B01J 37/03** (2016.01)

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ И
ИННОВАЦИЙ ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя (владельца)

(21) 20160042.1

(22) 18.05.2016

(46) 28.02.2017. Бюл. № 2

(71) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Виноградов В. В.; Токарев А. В.; Тузова О. Л.; Виноградов Н. В. (KG)

(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(56) Патент RU 2271250, кл. B01J 37/02, 23/75, 21/00, C07C 1/04, 2006

(54) Способ получения катализаторов поверхностного типа

(57) Изобретение относится к области химической промышленности и может использоваться для изготовления каталитически активных поверхностей для катализаторов поверхностного типа.

Задачей изобретения является разработка способа получения катализаторов поверхностного типа, позволяющего полностью устранить диффузионную пористую поверхность и наносить каталитически активный металл на сформированные на носителе углеродные частицы.

Поставленная задача решается в способе получения катализаторов поверхностного типа методом обмена нанораспределенного углерода на переходные металлы, где путем соосаждения гуминовых кислот с кремнегелем и последующей термообработкой создают наноразмерные углеродные частицы, при обработке которых нитратами переходных металлов с нагревом происходит замена углерода на металл-катализатор.

1 н. п. ф., 3 пр.

Изобретение относится к области химической промышленности и может использоваться для изготовления каталитически активных поверхностей для катализаторов поверхностного типа.

Катализаторы, работающие по принципу наличия каталитических центров на поверхности носителя и не имеющие каталитических свойств в порах, имеют ограниченное применение в промышленности ввиду слабых каталитических свойств на единицу веса. В качестве модельного исследования каталитических свойств веществ, катализаторы поверхностного типа изучены весьма незначительно. Направленное создание на поверхности носителя равномерно распределённых каталитических центров позволит наиболее эффективно использовать дорогие металлические и металло-оксидные катализаторы платиновой группы и группы редких и рассеянных элементов.

Прототипом изобретения являются катализаторы корочкового типа, в которых содержится каталитически активный металл, расположенный исключительно в тонком внешнем слое частиц катализатора. По сравнению с традиционными катализаторами, в которых каталитически активный металл равномерно распределен по всей массе катализатора, корочковые катализаторы имеют малую длину диффузии, то есть, они обладают низким диффузионным сопротивлением. Получение корочковых металлических катализаторов (патент RU 2271250, кл. B01J 37/02, 23/75, 21/00, C07C 1/04, 2006) включает следующие стадии: нанесение суспензии, в состав которой входит разбавитель с каталитически активным металлом и тугоплавким оксидом на поверхность носителя с образованием влажного покрытия; удаление лишней суспензии; сушка и прокаливание носителя с нанесённой суспензией. Корочковый металлический катализатор, который можно получить указанным способом, был проверен при получении углеводородов из синез-газа.

Катализаторы поверхностного типа, как и корочковые катализаторы, имеют такие же преимущества над традиционными катализаторами, но отличаются способом формирования каталитически активных центров, значительно меньшей длиной диффузии и низкой поверхностной пористостью.

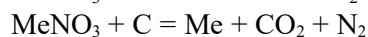
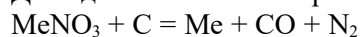
Недостатком корочковых катализаторов является наличие диффузионных пор на поверхности, которые невозможно устранить ввиду технологии процесса нанесения суспензии разбавителя с включённым тугоплавким оксидом и металлом.

Задачей изобретения является разработка способа получения катализаторов поверхностного типа, позволяющего полностью устранить диффузионную пористую поверхность и наносить каталитически активный металл на сформированные на носителе углеродные частицы.

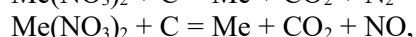
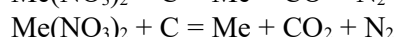
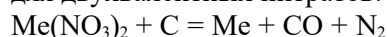
Поставленная задача решается в способе получения катализаторов поверхностного типа методом обмена нанораспределённого углерода на переходные металлы, где путем соосаждения гуминовых кислот с кремнегелем и последующей термообработкой создают наноразмерные углеродные частицы, при обработке которых нитратами переходных металлов с нагревом происходит замена углерода на металл-катализатор.

Сущность предложенного способа получения катализаторов поверхностного типа состоит в том, что в неорганическую (в частности силикатную) матрицу внедряют наноразмерный углерод методом химического соосаждения, термического выжигания органических компонентов или использованием природных материалов с нанораспределённым углеродом. При последующем размоле монолитного материала площадь поверхности с нанораспределённым углеродом увеличивается до приемлемых для практического применения размеров. После создания на поверхности носителя (минерала) зон с нанораспределённым углеродом следует стадия обмена поверхностного углерода на переходные металлы. В результате воздействия нитрата переходного металла на углеродсодержащую часть поверхности происходит частичное выжигание поверхностного углерода за счёт окислительно-восстановительной реакции и выделение металла. Таким образом, формируются нанораспределённые участки, состоящие из переходного металла. Обмен углерода на переходный металл идет путем восстановления нитрата до металлического состояния в соответствии с реакционной формулой.

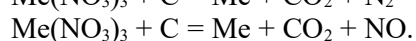
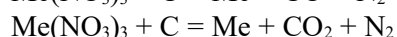
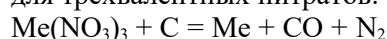
Для одновалентных нитратов:



для двухвалентных нитратов:



для трехвалентных нитратов:



Установлено, что при нанесении каталитического слоя на подложку методом обмена углерода на металл или оксид металла в качестве катализатора работают каталитические центры. Расход ценного металла, работающего в качестве катализатора, при этом значительно снижается.

Разработана методика термического обмена углерода на металл, модифицированная методика с предварительной сорбцией нитрата металла с последующим термическим разложением и методика, повышающая активность и сорбцию металлов методом предварительного частичного окисления углерода в оксиде кремния, также с последующим термическим разложением нитратов металлов.

Синтезированы искусственные катализаторы поверхностного типа и разработана концепция создания наноразмерных каталитических центров на твёрдых поверхностях методами обмена наноразмерного углерода. Таким образом, удалось достичь максимального использования каталитических свойств металла на единицу массы, что особенно ценно для драгоценных и редких переходных элементов.

Экспериментально проверена каталитическая активность катализаторов при замене углерода на серебро, палладий, железо. Использование в качестве каталитического слоя никеля, кобальта и меди вызвало осложнения в связи с необходимостью подборов температурных

режимов сорбции и разложения нитратов на поверхности носителя. Тем не менее, каталитические свойства на никеле, кобальте и меди были отмечены в экспериментах.

Отмечено, что каталитические свойства катализаторов поверхностного типа на единицу массы меньше, чем у катализаторов с сильно развитой поверхностью. Устойчивость каталитической поверхности лучше, чем у катализаторов с развитой поверхностью.

Основным преимуществом катализаторов поверхностного типа является упрощённый доступ веществ к каталитическим центрам, повышение скорости отвода и притока тепловой энергии при реакциях, идущих с большим эндо - или термоэффектом. В отличие от катализаторов с развитой поверхностью, в данном случае большую роль играют не диффузионные, а конвекционные процессы при тепло - и массообмене. В катализаторах поверхностного типа уменьшается степень разложения продуктов реакций, снижаются побочные процессы за счёт уменьшения времени взаимодействия, которое велико в капиллярах классических катализаторов.

Полученные катализаторы могут при определённой модификации поверхности носителей применяться в качестве каталитически активного агента для различного типа процессов промышленной переработки неф-техимического и других типов сырья.

Способ получения катализатора поверхностного типа более подробно описывается с помощью следующих ниже примеров:

Пример 1.

100 мл раствора силиката натрия с $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и концентрацией 10 % смешивали с 13 мл 1 % раствора гуминовой кислоты в 0,1-нормальном NaOH , полученную смесь добавляли в 82 мл 11,8 % азотной кислоты. После осаждения кремнегель с соосаждённой гуминовой кислотой отмывают проточной водой от нитрата натрия до отсутствия нитрат-ионов. После сушки при 105 °C кремнегель прокаливают при 900 °C в инертной атмосфере азота или аргона в течение трёх часов. При этом до 400 °C происходит термодеструкция гуминовой кислоты до углерода. При 900 °C кремнегель теряет пористость за счёт спекания. В результате получается матрица безпористого оксида кремния с равномерно распределённым наноразмерным углеродом. После размолла до размеров 0,125-1 мм порошок обрабатывают 0,5 % раствором нитрата серебра, просушивают и прогревают до 230 °C в течение 30 минут. После отмывки от избытка нитрата серебра и последующего просушивания катализатор готов к применению.

Содержание серебра 0,03 %.

Пример 2.

100 г раствора силиката натрия с $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и концентрацией 40 % смешивают с 200 мл раствора 0,9 г гуминовой кислоты в 0,1-нормальном NaOH и полученную смесь добавляют в 100 мл 5,4 % серной кислоты. После осаждения кремнегель с соосаждённой гуминовой кислотой отмывают проточной водой от сульфата натрия до отсутствия сульфат-ионов. После сушки при 105 °C кремнегель прокаливают при 1100 °C в течение 60 минут в инертной защитной засыпке из древесного угля. Далее обработка шла по примеру 1.

При этом содержание серебра составляет 0,05 %.

Пример 3.

100 мл раствора 0,9 г гуминовой кислоты в 0,2-нормальном NaOH нейтрализовали 100 мл 0,2-нормальным HCl и через 20 минут, после формирования осадка гуминовой кислоты, добавляли к 100 г раствора силиката натрия с $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и концентрацией 40 %, перемешивали и полученную смесь добавляли в 100 мл 5,4 % серной кислоты. После высаживания кремнегель с соосаждённой гуминовой кислотой отмывался проточной водой от сульфата натрия до отсутствия сульфат-ионов. После сушки при 105 °C кремнегель прокаливали при 1100 °C в инертной атмосфере азота или аргона в течение 30 минут. Далее обработка шла по примеру 1.

При этом содержание серебра составляет 0,07 %.

Предложенный способ формирования каталитического слоя на поверхности носителя выгодно отличается от ранее известных тем, что на поверхности предварительно формируются наноразмерные углеродные частицы, которые затем обмениваются на каталитически активный металл. Это позволяет использовать дорогие металлсодержащие компоненты в минимальных количествах. В корочковых катализаторах глубина диффузионного слоя, соответственно и каталитического слоя, значительно больше, чем в сформированном по предлагаемой технологии. Так как углерод распределён в объёме носителя, то существует возможность полного восстановления свойств катализатора при завершении срока его службы методом снятия части поверхностного слоя с последующей заменой углеродных наночастиц на металл-катализатор.

Разработка катализаторов по данной методике значительно удешевляет их производство за счёт уменьшения расхода металлов на единицу каталитически активной площади. Создание катализаторов предложенного типа на основе природных материалов и разработка теории изготовления их искусственных аналогов с использованием технологии “трёх э” (экономическая выгода, энергосбережение, экологическая чистота), позволит выйти на мировой рынок с научной теорией и конкретными инновационными практическими разработками.

Использование катализаторов поверхностного типа более эффективно, чем корочковые и классические катализаторы, поможет решению проблем теплообмена в реакторах, уменьшит скорость деградации и упростит процесс регенерации каталитических поверхностей, благодаря улучшенному доступу реагентов к каталитическим центрам.

Формула изобретения

Способ получения катализаторов поверхностного типа методом обмена нано-распределённого углерода на переходные металлы, отличающийся тем, что путем соосаждения гуминовых кислот с кремнегелем и последующей термообработкой создают наноразмерные углеродные частицы, при обработке которых нитратами переходных металлов с нагревом происходит замена углерода на металл-катализатор.

Выпущено отделом подготовки материалов

Государственная служба интеллектуальной собственности и инноваций при Правительстве Кыргызской Республики,
720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41; факс: (312) 68 17 03