



(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 100 067**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **B 01 J 21/04, 21/06, 23/10,
23/84, B 01 D 53/62, 53/72// (B 01
J 23/10, 103:54)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96108773/04, 06.05.1996

(46) Дата публикации: 27.12.1997

(56) Ссылки: 1. Попова Н.М., Кайгалтырова К.Ж. Сравнительные испытания промышленных катализаторов очистки газов в реакции окисления окиси углерода // В кн.: Каталитическая очистка газов. - Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1981, ч.1, с.93 - 100. 2. US, патент, 4337026, кл. В 01 J 21/04, 1982. 3. SU, авторское свидетельство, 992080, кл. В 01 J 21/00, 1983. 4. US, патент, 4290923, кл. В 01 J 23/10, 1981. 5. D.M.Hatch, H.T.Stokes. Classification of octahedral titling phases in the perovskitelike A_2BX_4 structure // Phys. Rev. 1987, В 35, N 16, 8509-8516. 6. Сыч А.М. и др. Область осуществления фаз $A_2B_2O_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой в сечении $Pg_2Ti_2O_7$ - $Zn_2Ti_2O_7$ // Укр.хим.журнал 7 - 1988, т. 54, N 8, с.805. 7. US, патент, 4748149, кл. В 01 J 23/02, 1988. 8. SU, авторское свидетельство, 1641416, кл. В 01 J 23/10, 1991. 9. Иванова А.С., Мороз Э.М. Влияние способа получения, природы активного компонента и носителя на свойства M-Ce-Zr-O (M=Cr, Fe, Co)-катализаторов полного окисления углеводородов // Кинетика и катализ 7 - 1995, т.36, N 1, с.127. 10. S.F.Tikhov, V.A.Sadykov, E.A.Pack, O.N.Kimlhai, E.M.Moroz, V.P.Jvanov, G.N.Kustova, G.M.Alikina. The influence of the geenesis on Catalytic and Phisicocheneical Properties of Mn Zanthanides" // In.: Heterogeneous Catalysis. Proc. VII Jut.Symp., Bourgas., Bulgaria, (I.Petrov et al.). - 1991. v.2, 423 - 428. 11. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Т.3, Химия переходных элементов. - М.: Мир, 1969. 500 с. 12. FR, патент, 2106636, кл. В 01 J 23/10, 1971. 13. SU, авторское свидетельство, 789155, кл. В 01 J 33/00, 1980. 14. Баканин А.П., Мартыненко В.В., Гаоду А.М., Дегтярева Э.В. Теплоизоляционные стекловолокнистые материалы и изделия. Огнеупоры. - 1984, N 1, с.37 - 43. 15. Химический и фазовый анализ алюминиевого сырья и неметаллических полезных ископаемых. - М.: Недра, 1983, 180 с. 16. Поповский В.В., Сазонов В.А., Чермошенцева Г.К., Панарина Т.Л., Елисеева Л.Ф. Сравнительные испытания катализаторов

(71) Заявитель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

(72) Изобретатель: Тихов С.Ф.,
Исупова Л.А., Садыков В.А., Розовский
А.Я., Лунин В.В.

(73) Патентообладатель:
Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН

RU 2 100 067 C1

RU 2 100 067 C1

(54) КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Предложен катализатор окисления вредных выбросов, сжигания топлив и других углеродсодержащих веществ на основе смешанных оксидов редкоземельных и переходных элементов со структурой перовскита, содержащий дополнительно структурообразующую керамику на основе оксидов циркония; оксидов циркония и алюминия; оксидов циркония, алюминия и

кремния. Катализатор может также содержать дополнительно либо оксиды переходных элементов 4 периода, либо оксиды редкоземельных элементов, либо одновременно и те, и другие оксиды, отличающиеся от перовскита своей структурой. Катализатор отличается высокой термостабильностью и трещиностойкостью при перегревах. 3 с. и 9 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2100067 C1

RU 2100067 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 100 067** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **B 01 J 21/04, 21/06, 23/10, 23/84, B 01 D 53/62, 53/72//(B 01 J 23/10, 103:54)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96108773/04, 06.05.1996

(46) Date of publication: 27.12.1997

(71) Applicant:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN

(72) Inventor: Tikhov S.F.,
Isupova L.A., Sadykov V.A., Rozovskij
A.Ja., Lunin V.V.

(73) Proprietor:
Institut kataliza im.G.K.Boreskova SO RAN

(54) **CATALYST FOR OXIDIZING CARBON AND HYDROCARBONS (VERSIONS)**

(57) Abstract:

FIELD: oxidation catalysts. SUBSTANCE: alkali-earth and transitional element oxide-based catalyst is provided to oxidize hazardous emissions from combustion of fuels and other carbon-containing substances. Catalyst has perovskite structure and is supplemented by structure-forming ceramics based on zirconium oxide, zirconium and

aluminum oxides, or zirconium, aluminum, and silicon oxides. Catalyst may also be supplemented by IV period transitional element oxides, or by alkali- earth element oxides, or by both, their structure being different from that of perovskite. EFFECT: increased heat resistance and crack resistance on superheating. 12 cl, 3 tbl

RU 2 1 0 0 0 6 7 C 1

RU 2 1 0 0 0 6 7 C 1

Изобретение относится к области технической химии, катализаторам окисления CO, углеводородов и других веществ отходящих газов промышленных производств, а также к катализаторам, предназначенным для сжигания топлив. Известно, что для высокотемпературных каталитических процессов окисления возможны перегревы до 1000°C и более, что существенно превышает усредненные величины температур процессов. Перегревы вызывают спекание и дезактивацию катализаторов. В наибольшей степени устойчивы к перегревам катализаторы, содержащие платиновые металлы типа Pt, Pd [1]. Однако, платиновые металлы слишком дороги. Кроме того, использование платиновых металлов на керамических носителях осложняется тем, что спекание носителя может приводить к блокированию частиц платинового металла.

Наиболее близки к платиновым металлам по устойчивости к перегревам катализаторы на основе смешанных оксидов переходных и редкоземельных элементов со структурой перовскита типа $A_xB_yO_z$ [2-4] где А катион редкоземельного элемента, координированный 12 анионами кислорода, В катион переходного элемента, координированный 6 анионами кислорода, О анион кислорода. Структурный тип перовскитов включает как идеальную кубическую структуру типа ABO_3 , так и искаженные перовскитоподобные, орторомбические и ромбоэдрические структуры, перовскитоподобные структуры типа ABO_4 и типа A_2BO_4 [5] и другие [6]. Особенности структуры перовскита обеспечивают повышенную устойчивость воздействию высокой температуры. Так, в [2] использовали монолитную двухкомпонентную композицию, включающую активный оксид со структурой перовскита, содержащий переходные и щелочноземельные элементы типа Cr, Ni, Mn, Fe, Sr, Ca в позиции В, и другой перовскит, способный образовывать механически прочную керамику, содержащий в позиции А элементы из группы La и Sr; в позиции В элементы группы Al и Cr. Конкретные составы в формуле данного изобретения не указаны, однако, в примерах описана система, содержащая 75 моль. $LaAlO_3$ и 25 моль. $LaCrO_3$.

Во многих случаях в катализаторы на основе оксидов со структурой перовскитов добавляют щелочноземельные [3, 4] и даже щелочные [3,4,7] элементы. Так в [7] выбранном в качестве прототипа, используют перовскитный катализатор общей формулы $AA'B'O_3$, в которой А представляет смесь редкоземельных элементов (РЗЭ), А' представляет по меньшей мере один элемент из группы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов (РЗЭ), имеющих валентность и ионный радиус, отличный от элементов в позиции А, В представляет переходный металл (ПМ), в основном 4 периода. Атомное отношение суммы РЗЭ к сумме ПМ меняется от 0,9-1,0 к 1,0-1,1.

Катализатор по прототипу обладает рядом недостатков. Во-первых, наличие щелочных металлов приводит к снижению активности катализаторов на основе оксидов со структурой перовскитов [10] во-вторых, оксиды щелочноземельных металлов, не

говоря уж о щелочных, достаточно хорошо взаимодействуют с водой, особенно при высоких температурах, что может приводить к коррозии и рассыпанию катализатора.

Задача, на решение которой направлено данное изобретение связана с повышением устойчивости к коррозии, трещиностойкости при сохранении высокой активности перовскитов. Задача решается путем использования перовскитов, не содержащих щелочных и щелочноземельных металлов, но содержащих в качестве структурообразующей добавки оксид циркония.

Катализаторы окисления на основе перовскитов, которые содержат оксиды циркония, известны. Так в [8] в примерах для сравнения приведен катализатор, состава $Ce_{1,20}Cr_{0,80}Zr_{2,00}O_x$, содержащий (в пересчете на стехиометрические оксиды), мас. ZrO_2 45,2; $CeCrO_4$ 44,1; CeO_2 10,7. Аналогично, в [9] описаны примеры смешанных оксидов, состава $Ce_{1,21-1,27}M_{0,41-1,03}Zr_{1,70-2,27}O_x$, где М Cr, Fe, Co. В пересчете на стехиометрические оксиды данный катализатор содержит, мас. ZrO_2 40,4-53,0 • $Ce[Fe, Co, Cr]O_4$ 20,5-51,6 • CeO_2 8,0-26,5.

Однако, гораздо эффективнее использование перовскитсодержащих композиций с меньшим содержанием ZrO_2 , получаемых путем склеивания порошкообразных перовскитов связующими на основе ZrO_2 типа $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. При этом, в отличие от вышеупомянутых примеров [8,9] получаются достаточно прочные и активные монолиты. Дополнительное введение в катализатор оксида циркония в виде порошкообразного оксида, либо оксидных волокон также оправдано, поскольку оксид циркония повышает трещиностойкость при периодическом повышении и понижении температуры катализаторов. Поэтому, предлагаемый в данном патенте 1 вариант катализатора, по сравнению с [8,9] содержит большее количество перовскита (в вышеуказанных терминах) и меньше оксида циркония: 99,5-79,2 и 0,5-20,8 мас. соответственно.

Кроме связующих на основе оксида циркония для получения прочных катализаторов на основе перовскитов с развитой удельной поверхностью в предлагаемом изобретении, используют соединения на основе оксида алюминия. Так, в прототипе [8] описан катализатор, получаемый пропиткой растворами γ - и α -модификаций оксида алюминия и содержащий (в пересчете на стехиометрические оксиды, вес. Al_2O_3 89,4 90,5; композиция с перовскитоподобной структурой пирохлора состава $Ce_{1,20-1,46}Cr_{0,51-0,83}Zr_{1,98-2,03}O_x$ 9,5-10,6 мас. то есть содержание оксида циркония в катализаторе составляет 4,1-5,4 вес. а перовскитов плюс оксидов РЗЭ 4,1-6,5 мас. Данные катализаторы вследствие большого содержания оксида алюминия не могут быть очень устойчивы к коррозии, кроме того длительное пребывание в реакционной среде при высоких температурах приводит к взаимодействию активного компонента с носителем, разрушению перовскитоподобной структуры пирохлора и дезактивации

катализатора. Поэтому, в предлагаемом катализаторе (2 вариант) содержание оксида алюминия в катализаторе составляет 0,3-39,9 мас. при содержании перовскитов 56,7-98,0 мас. оксид циркония остальное. Это достигается за счет того, что катализатор получают склеиванием порошкообразных перовскитов связующими, содержащими соединения на основе ZrO_2 и Al_2O_3 , способствуя повышению активности и стабильности катализатора.

Для повышения механической прочности перовскитсодержащих монолитов возможно также дополнительное введение в их состав соединений на основе оксида кремния. Поэтому, предлагаемый катализатор окисления (3 вариант) дополнительно к оксидам циркония и алюминия содержит оксид кремния в количестве 0,6-27,4 мас. при содержании оксида циркония 0,4-20,1 мас. оксида алюминия 0,6-35,9 мас. перовскит остальное.

Предлагаемый катализатор (варианты 1-3) кроме стехиометрических перовскитов и оксидов циркония, или оксидов циркония и оксидов алюминия, или оксидов циркония, алюминия и кремния дополнительно содержит оксиды ПМ (ОПМ) или оксиды РЗЭ (ОРЗЭ) в различных количествах. Кроме того катализатор дополнительно содержит ОПМ и ОРЗЭ одновременно в различных количествах. При этом, ОПМ и ОРЗЭ в виде ультрадисперсных частиц индивидуальных и смешанных оксидов равномерно распределены в монолитном катализаторе и имеют структуру, отличную от структуры перовскита. Для ОРЗЭ наиболее типична структура полупроводников, для ОПМ может быть структура типа NaCl, тенорита, шпинели, корунда и т. п. В качестве оксида со структурой перовскита рассматриваются смешанные оксиды, содержащие редкоземельные и переходные элементы. Термин "редкоземельные элементы" используется в широком смысле, включая в него элементы периодической таблицы как группы IIb (например, Y, La), так и 4f-элементы (например, Ce, Pr, Nd и т.п.) или "лантаноиды". Аналогично, под термином "переходные элементы" подразумевают 3d элементы IV периода периодической таблицы [11]. Под термином "оксид циркония" подразумевают оксид циркония (II), имеющий моноклинную, тетрагональную либо кубическую модификацию.

Таким образом, предлагаемый катализатор на основе оксидов со структурой перовскита отличается от прототипа наличием структурообразующих компонентов в виде оксидов циркония, алюминия, кремния. От аналогов, содержащих оксидные соединения редкоземельных, переходных элементов и циркония, предлагаемый катализатор отличается либо большей концентрацией оксидных соединений редкоземельных и переходных элементов и меньшей оксида циркония (вариант 1); либо меньшим содержанием оксида алюминия (вариант 2) либо наличием дополнительного компонента в составе катализатора оксида кремния (вариант 3).

Катализаторы готовят в две стадии. На первой стадии изготавливают ультрадисперсные порошки (УДП) перовскитов, ОПМ, ОРЗЭ, оксида циркония в

виде индивидуальных оксидов или смесей. На второй УДП смешивают со связующими на основе оксидов алюминия, кремния, циркония получают пасты, которые формуют, а полученные формы сушат и прокаливают. Перовскиты получают диспергированием под давлением пневмоцентрической форсункой в плазмохимический реактор растворов солей нитратов ПМ и РЗЭ аналогично [12]. Продукт отделяют от газа на фильтре. ОПМ или их смеси получают термическим разложением смесей нитратов соответствующих элементов при 900°C. Оксид хрома получают термическим разложением гидроксида хрома при 900°C. Гидроксид хрома получают осаждением из раствора азотнокислого хрома раствором аммиака. ОРЗЭ или их смеси получали термическим разложением нитратов соответствующих элементов при 900°C. Оксид циркония получают терморазложением $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ при температурах 900-1300°C.

Полученные порошки перовскитов, ОПМ, ОРЗЭ, оксида циркония смешивают со связующими на основе оксида циркония, оксида кремния и оксида алюминия, в качестве которых используют как смешанные оксиды, так и механические смеси соединений, дающие при терморазложении оксид циркония, оксид кремния, оксид алюминия или смешанные оксиды:

1) раствор азотнокислого цирконила состава $ZrO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

2) Раствор оксинитрата алюминия состава $Al_n(OH)_mNO_3$, где n 1-3, m 2-3; получаемый по методике [13]

3) Псевдобемит формулы $AlO(OH)$, получаемый из технического гидроксида алюминия методом термохимической активации технического гидрата глинозема (ГОСТ 11841-76) в сушилке с кипящим слоем (продукт ТХА).

4) Каолин.

5) Аэросил марки А-300 (ГОСТ 14922-77).

6) Керамическое алюмосиликатное волокно типа МКРР-130 [14]

Для получения паст в порошки добавляют 10% уксусной кислоты, поверхностно активные вещества (ПАВ) типа этиленгликоля, глицерина и т.п. воды. Перемешивание проводят в шнековом смесителе в течение 30-40 мин до получения однородной пластической массы. Формование гранул, колец или сотовых структур проводят методом экструзии. Затем образцы провяливают при комнатной температуре 48 ч, сушат при 120°C 4 ч и прокаливают при 900°C на воздухе 2 ч.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Вариант 1.

Пример 1-1. Раствор азотнокислых солей РЗЭ и марганца с атомным отношением катионов La:Ce:Nd:Pr:Y 0,25:0,5:0,15:0,08:0,02:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично описанному выше. Полученный порошок смешивают с раствором азотнокислого цирконила, добавляют воды до влажности 21%. Остальное аналогично описанному выше. Состав катализатора, мас. перовскит ($La_{0,25}Ce_{0,5}Nd_{0,15}Pr_{0,08}Y_{0,02}MnO_{3,5}$) 98,7; ZrO_2 1,3.

Пример 1-2. Раствор азотнокислых солей РЗЭ и марганца с атомным отношением

катионов La: Ce:Nd:Pr:Y:Mn 0,25:0,5:0,15:0,08:0,02:2 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. Полученный порошок смешивают с раствором азотнокислого циркония, добавляют воды до влажности 21%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{MnO}_{3,5}$) 75,0; ОПМ (Mn_2O_4) 23,5; ZrO_2 1,5.

Пример 1-3. Раствор азотнокислых солей РЗЭ и марганца с атомным отношением катионов La:Ce:Nd:Pr:Y:Mn 0,25:0,5:0,15:0,03:0,02:0,5 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. Полученный порошок смешивают с раствором азотнокислого циркония, добавляют воды до влажности 30%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{MnO}_{3,5}$) 59,4; ОРЗЭ ($\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,5}$) 40,1; ZrO_2 0,5.

Пример 1-4. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением катионов La: Mn 1: 1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют порошок оксида циркония, раствор азотнокислого циркония, воды до общей влажности 28%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 93,9; ZrO_2 6,1.

Пример 1-5. Раствор азотнокислых солей лантана и кобальта с атомным отношением катионов La: Co 1:0,9 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют порошок оксида циркония, раствор азотнокислого циркония до общей влажности 24%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaCoO_3) 89,9; ОРЗЭ (La_2O_3) 7,0; ZrO_2 3,1.

Пример 1-6. Раствор азотнокислых солей церия, кобальта и марганца с атомным отношением катионов Ce: Co: Mn 0,9:0,3:0,7 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют порошок оксида циркония и раствор азотнокислого циркония до общей влажности 19%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{CeCo}_0,3\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$) 76,6; ОПМ (CoMn_2O_4) 2,6; ZrO_2 20,8.

Пример 1-7. Раствор азотнокислых солей РЗЭ и ПМ с атомным отношением катионов La: Ce: Co:Mn 0,1:0,9:0,1:0,9 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют раствор азотнокислого циркония до общей влажности 25%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_{3,9}$) 99,5; ZrO_2 0,5.

Пример 1-8. Раствор азотнокислых солей лантана и ПМ с атомным отношением катионов La:Co:Mn 1:0,9:0,1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют раствор азотнокислого циркония до общей влажности 30%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{LaCo}_0,9\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$) 98,4; ZrO_2 1,6.

Пример 1-9. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением

катионов 1: 1 обрабатывают в дуговой плазме при пониженной на 10% мощности плазматрона по сравнению с примером 1-1. К полученному порошку добавляют раствор азотнокислого циркония до общей влажности 25%. Остальное - аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 88,4; ОРЗЭ (La_2O_3) 6,8; ОПМ (Mn_2O_4) 3,1; ZrO_2 1,7.

Пример 1-10. Раствор азотнокислых солей с атомным отношением катионов La: Ce: Nd:Pr:Y:Cu:Mn 0,25:0,5:0,15:0,12:0,08:0,3:0,7 обрабатывают в дуговой плазме при пониженной на 20% мощности плазматрона по сравнению с примером 1-1. К полученному порошку добавляют раствор азотнокислого циркония до общей влажности 29%. Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{3,5}$) 59,7; ОРЗЭ ($\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,5}$) 27,2; ОПМ (CuMn_2O_4) 12,5; ZrO_2 0,6.

Вариант 2.

Пример 2-1. Аналогичен примеру 1-1. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно вводят ОНА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{MnO}_{3,5}$) 98,4; ZrO_2 1,2; Al_2O_3 0,4.

Пример 2-1. Аналогичен примеру 2-2. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно вводят продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{MnO}_{3,5}$) 71,4; ОПМ (Mn_2O_4) 22,4; ZrO_2 1,4; Al_2O_3 4,8.

Пример 2-3. Аналогичен примеру 1-3. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{MnO}_{3,5}$) 55,2; ОРЗЭ ($\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,5}$) 37,3; ZrO_2 0,4; Al_2O_3 7,1.

Пример 2-4. Аналогичен примеру 1-4. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 85,6; ZrO_2 5,6; Al_2O_3 8,8.

Пример 2-5. Аналогичен примеру 1-5. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит (LaCoO_3) 73,1; ОРЗЭ (La_2O_3) 5,5; ZrO_2 2,5; Al_2O_3 18,9.

Пример 2-6. Аналогичен примеру 1-6. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{CeCo}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4$) 73,1; ОПМ (CoMn_2O_4) 2,5; ZrO_2 19,8; Al_2O_3 4,6.

Пример 2-7. Аналогичен примеру 1-7. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_{3,9}$) 59,8; ZrO_2 0,3; Al_2O_3 39,9.

Пример 2-8. Аналогичен примеру 1-8. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{LaCo}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$) 88,7; ZrO_2 1,4; Al_2O_3 9,9.

Пример 2-9. Аналогичен примеру 1-9. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 79,8; ОРЗЭ (La_2O_3) 6,0; ОПМ (Mn_3O_4) 2,8; ZrO_2 1,5; Al_2O_3 9,9.

Пример 2-10. Аналогичен примеру 1-10. Отличие состоит в том, что в пасту дополнительно добавляют продукт ТХА. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{Cu}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_{3,5}$) 56,7; ОРЗЭ ($\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,5}$) 25,8; ОПМ (CuMn_2O_4) 11,9; ZrO_2 0,6; Al_2O_3 5,0.

Вариант 3.

Пример 3-1. Раствор азотнокислых солей лантана и никеля с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Ni}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют раствор азотнокислого цирконила, ОНА, каолин, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 32,4% Остальное - аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaNiO_3) 98,0; ZrO_2 0,4; Al_2O_3 1,0; SiO_2 0,6.

Пример 3-2. Раствор азотнокислых солей РЗЭ и кобальта с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Ce}:\text{Nd}:\text{Pr}:\text{Y}:\text{Co}$ 0,25:0,5:0,15:0,08:0,02:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют керамическое волокно, продукт ТХА, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 28,4% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,25}\text{Ce}_{0,5}\text{Nd}_{0,15}\text{Pr}_{0,08}\text{Y}_{0,02}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{3,25}$) 60,4; ZrO_2 1,5; Al_2O_3 35,9; SiO_2 2,2.

Пример 3-3. Раствор азотнокислых солей церия и кобальта обрабатывают в плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляли Co_3O_4 , продукт ТХА, керамическое волокно, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 23,7% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (CeCoO_4) 55,8; Co_3O_4 1,6; ZrO_2 1,8; Al_2O_3 35,84; SiO_2 5,0.

Пример 3-4. Раствор азотнокислых солей лантана, кобальта, хрома с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Co}:\text{Cr}$ 1:0,3:0,7 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют CoCr_2O_4 , продукт ТХА, каолин, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 23,8% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{LaCo}_{0,3}\text{Cr}_{0,7}\text{O}_3$) 45,9; CoCr_2O_4 30,6; ZrO_2 1,4; Al_2O_3 15,7; SiO_2 6,4.

Пример 3-5. Раствор азотнокислых солей лантана, церия, кобальта, марганца с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Ce}:\text{Co}:\text{Mn}$ 0,7:0,3:0,4:0,6 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют $\text{Co}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, смесь оксидов РЗЭ, продукт ТХА, каолин, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 20,9% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{3,15}$) 25,1; $\text{Co}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ 16,2; $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,5}$ 26,3; ZrO_2 1,6;

Al_2O_3 23,6; SiO_2 6,8.

Пример 3-6. Раствор азотнокислых солей церия и кобальта с атомным отношением катионов $\text{Ce}:\text{Co}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют Co_3O_4 и CeO_2 , продукт ТХА, каолин, оксид циркония, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 21,9% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaCoO_3) 41,6; Co_3O_4 8,1; CeO_2 17,3; Al_2O_3 23,8; SiO_2 6,7.

Пример 3-7. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Mn}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют Mn_3O_4 , продукт ТХА, каолин, оксид циркония, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 23,8% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 57,7; Mn_3O_4 2,8; La_2O_3 5,9; ZrO_2 2,4; Al_2O_3 23,6; SiO_2 6,7.

Пример 3-8. Раствор азотнокислых солей лантана, марганца и меди с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Mn}:\text{Cu}$ 1:0,5:0,5 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют La_2O_3 , продукт ТХА, каолин, оксид циркония, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 24,1% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{3,5}$) 41,2; La_2O_3 19,4; ZrO_2 20,1; Al_2O_3 8,6; SiO_2 10,7.

Пример 3-9. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Mn}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют CeO_2 , ОНА, каолин, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 22,6% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 61,2; CeO_2 12,4; ZrO_2 1,8; Al_2O_3 5,0; SiO_2 19,7.

Пример 3-10. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Mn}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют Mn_3O_4 , продукт ТХА, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 19,3% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 43,1; Mn_3O_4 13,5; ZrO_2 2,2; Al_2O_3 17,4; SiO_2 23,8.

Пример 3-11. Раствор азотнокислых солей лантана и марганца с атомным отношением катионов $\text{La}:\text{Mn}$ 1:1 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют ОРЗЭ, ОНА, аэросил, раствор азотнокислого цирконила, воды, уксусной кислоты, ПАВ до общей влажности 28,5% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит (LaMnO_3) 67,2; $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{1,0}\text{Nd}_{0,3}\text{Pr}_{0,16}\text{Y}_{0,04}\text{O}_{3,05}$ 1,8; ZrO_2 2,1; Al_2O_3 2,6; SiO_2 26,3.

Пример 3-12. Раствор азотнокислых солей лантана, церия, кобальта и марганца с

атомным отношением катионов La:Ce:Co:Mn 0,5:0,5:0,5:0,5 обрабатывают в дуговой плазме аналогично примеру 1-1. К полученному порошку добавляют ОНА, керамическое волокно, оксид циркония, воды, уксусной кислоты до общей влажности 25,5% Остальное аналогично примеру 1-1. Состав катализатора, мас. перовскит ($\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3,25}$) 66,9; ZrO_2 5,1; Al_2O_3 0,6; SiO_2 27,4.

Анализ на содержание переходных элементов, алюминия и кремния, циркония, редкоземельных элементов проводят методами атомно-адсорбционной спектрофотометрии и пламенной фотометрии. Наличие фаз перовскита, оксида циркония, ОПМ или ОРЗЭ в катализаторе определяют рентгенофазовым анализом либо методом ИК-спектроскопии колебаний решетки [7] Содержание оксида алюминия, оксида кремния и оксида циркония определяют из данных по содержанию алюминия, кремния и циркония. Содержание ОРЗЭ определяют методом селективного растворения [15] и пересчитывают на стехиометрические оксиды типа La_2O_3 , CeO_2 и т. п. либо смешанные оксиды РЗЭ. Содержание перовскитов в катализаторе рассчитывают из оставшихся РЗЭ с учетом стехиометрии перовскитов типа ABO_3 , ABO_4 , A_2BO_4 , данных о типе решетки и природе переходного металла. Содержание в катализаторе ОПМ рассчитывают по балансу с учетом как стехиометрии оксидов типа Mn_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 и т.п. так и данных фазового анализа.

Активность определяют для фракции 1 2 мм безградиентными методами [16] Активность в реакции окисления СО определяют по температуре достижения заданной степени превращения для навески катализатора 1 г и скорости подачи смеси, содержащей 1 об. СО в воздухе, 10 л/ч. Активность в реакции окисления бутана оценивают по скорости окисления (мл C_4H_{10} /г с), измеренной при 400°C , начальной концентрации бутана 0,5 об. стационарной 0,2 об. в воздухе. Стационарной концентрации достигают варьированием навески катализатора и скорости подачи смеси. Механическую прочность гранул катализатора определяли аналогично [16] Результаты испытаний катализатора, представленные в табл. 1 3 показывают, что получаемые монолиты имеют достаточную прочность при удовлетворительной активности в реакциях глубокого окисления.

Формула изобретения:

1. Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов на основе оксидов со структурой перовскитов, в состав которых входят редкоземельные элементы или их смеси и переходные элементы или их смеси, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксид циркония, при этом состав катализатора отвечает формуле, мас.

ZrO_2 0,5 20,8

Перовскит Остальное

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов (ОПМ) в количестве 2,6 23,5 мас.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем,

что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов (ОРЗЭ) в количестве 7,0 40,1 мас.

5 4. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов и индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов в количестве, мас.

ОПМ 3,1 12,5

ОРЗЭ 6,8 27,2

10 5. Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов на основе оксидов со структурой перовскитов, в состав которых входят редкоземельные элементы, или их смеси и переходные элементы, или их смеси, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит оксид циркония и оксид алюминия, при этом состав катализатора отвечает формуле, мас.

ZrO_2 0,3 19,8

20 Al_2O_3 0,3 39,9

Перовскит Остальное

25 6. Катализатор по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов в количестве 2,5 - 22,4 мас.

30 7. Катализатор по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов в количестве 5,5 37,3 мас.

35 8. Катализатор по п.5, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов и индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов в количестве, мас.

ОПМ 2,8 11,9

ОРЗЭ 6,0 25,8

40 9. Катализатор окисления оксида углерода и углеводородов на основе оксидов со структурой перовскитов, в состав которых входят редкоземельные элементы или их смеси и переходные элементы или их смеси, отличающийся тем, что катализатор дополнительно содержит оксид циркония, оксид алюминия и соединения на основе оксида кремния, при этом состав катализатора отвечает формуле, мас.

SiO_2 0,6 27,4

Al_2O_3 0,6 35,9

ZrO_2 0,4 20,1

50 Перовскит Остальное

10. Катализатор по п.9, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов в количестве 1,6 - 30,6 мас.

55 11. Катализатор по п.9, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов в количестве 1,8 19,4 мас.

60 12. Катализатор по п.9, отличающийся тем, что он дополнительно содержит индивидуальные или смешанные оксиды переходных металлов и индивидуальные или смешанные оксиды редкоземельных элементов в количестве, мас.

ОПМ 2,8 16,2

ОРЗЭ 5,9 26,3х

Таблица 1

Состав и свойства катализатора, содержащего перовскиты и оксид циркония (вариант 1).

№	Состав мас. %				Прочность, МПа	Активность		
	перовскит	ОПМ	ОРЗ	ZrO ₂		Т(°С)достижения степ. превр-я СО		Скорость ок-я бутана W 10 ² , мл/гс
						25%	75%	
1-1	98,7	–	–	1,3	2,6	167	240	3,5
1-2	75,0	23,5	–	1,5	2,7	159	223	4,9
1-3	59,4	–	40,1	0,5	1,6	285	292	1,7
1-4	93,9	–	–	6,1	5,1	171	253	3,2
1-5	89,9	–	7,0	3,1	2,8	212	289	1,1
1-6	76,6	2,6	–	20,8	4,7	142	181	1,7
1-7	99,5	–	–	0,5	1,5	135	189	1,6
1-8	98,4	–	–	1,6	2,8	155	194	0,9
1-9	88,4	3,1	6,8	1,7	3,9	138	179	1,9
1-10	59,7	12,5	27,2	0,6	1,9	125	162	2,3

Таблица 2

Состав и свойства катализатора, содержащего перовскит, оксид циркония и оксид алюминия (вариант 2).

№	Состав мас. %					Прочность, МПа	Активность		
	перовскит	ОПМ	ОРЗ	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		Т(°С)достижения степ. превр-я СО		Скорость ок-я бутана W 10 ² , мл/гс
							25%	75%	
2-1	98,4	–	–	1,3	0,3	1,8	170	244	3,3
2-2	71,4	22,4	–	1,4	4,8	2,9	162	227	4,5
2-3	55,2	–	37,3	0,4	7,1	3,8	165	238	4,1
2-4	85,6	–	–	5,6	8,8	5,2	175	256	2,9
2-5	73,1	–	5,5	2,5	18,9	6,4	215	297	0,8
2-6	73,1	2,5	–	19,8	4,6	4,2	147	189	1,4
2-7	59,8	–	–	0,3	39,9	6,6	140	193	1,3
2-8	88,7	–	–	1,4	9,9	4,6	156	201	0,6
2-9	79,8	2,8	6,0	1,5	9,9	4,0	139	183	1,6
2-10	56,7	11,9	25,8	0,6	5,0	2,8	128	173	2,1

RU 2100067 C1

RU 2100067 C1

Таблица 3

Состав и свойства катализатора, содержащего перовскит, оксид циркония, оксид алюминия и оксид кремния (вариант 3).

No	Состав мас. %						Прочность, МПа	Активность		
	перовскит	ОГМ	ОРЗ	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃		Т(°С) достижения степ. превр-я СО		Скорость ок-я бутана W10 ² , мл/гс
								25%	75%	
3-1	98,0	–	–	0,4	0,6	1,0	1,1	228	287	2,0
3-2	60,4	–	–	1,5	2,2	35,9	2,5	154	186	1,1
3-3	55,8	1,6	–	1,8	5,0	35,8	2,6	149	195	1,3
3-4	45,9	30,6	–	1,4	6,4	15,9	3,6	237	381	1,2
3-5	25,1	16,2	26,3	1,6	6,8	23,6	4,7	187	248	0,6
3-6	41,6	8,1	17,3	2,5	6,7	23,8	4,4	172	232	0,6
3-7	57,7	2,8	5,9	2,4	6,7	23,6	4,6	177	238	0,7
3-8	41,2	–	19,4	20,1	10,7	8,6	4,2	169	240	0,8
3-9	61,2	–	12,3	1,8	19,7	5,1	4,5	182	243	0,5
3-10	43,1	13,5	–	2,2	23,8	17,4	7,1	207	304	0,7
3-11	67,2	–	1,8	2,1	26,3	2,6	3,4	305	509	0,2
3-12	66,9	–	–	5,1	27,4	0,6	3,8	298	497	0,3

RU 2100067 C1

RU 2100067 C1