



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

B01J 23/42 (2006.01)*B01J 23/44* (2006.01)*B01J 23/46* (2006.01)*B01J 32/00* (2006.01)*B01J 37/02* (2006.01)*B01D 53/62* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21), (22) Заявка: **2006125307/04**, **13.07.2006**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.07.2006(45) Опубликовано: **10.12.2007** Бюл. № **34**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2063804 C1**, **20.07.1996**. **RU 2191070**
C1, **20.10.2002**. **US 2003203813**, **30.10.2003**. **CA**
2311848, **04.12.2000**.

Адрес для переписки:

443086, г.Самара, Московское ш., **34а**, СГАУ,
патентный отдел

(72) Автор(ы):

Гребнев Вениамин Владимирович (RU),
Мальчиков Геннадий Данилович (RU),
Голубев Олег Николаевич (RU),
Фесик Елена Валерьевна (RU),
Тупикова Елена Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Гребнев Вениамин Владимирович (RU),
Мальчиков Геннадий Данилович (RU)**(54) КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области защиты окружающей среды от токсичных компонентов отходящих газов, а именно к катализатору, способу приготовления катализатора для окислительной очистки газов от углеводородов и монооксида углерода. Описан катализатор с носителем из оксидированной нержавеющей стали, содержащий

рутения в количестве 0,05-0,15 мас.% или рутений в том же количестве в сочетании с одним из металлов: платина или палладий в количестве, не превышающем 0,05 мас.%, и способ приготовления катализатора. Технический результат - высокая степень очистки газов от углеводородов при высокой механической прочности и низкой стоимости катализатора. 2 н.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 23/42 (2006.01)**B01J 23/44** (2006.01)**B01J 23/46** (2006.01)**B01J 32/00** (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)**B01D 53/62** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006125307/04, 13.07.2006**(24) Effective date for property rights: **13.07.2006**(45) Date of publication: **10.12.2007 Bull. 34**

Mail address:

**443086, g.Samara, Moskovskoe sh., 34a, SGAU,
patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Grebnev Veniamin Vladimirovich (RU),
Mal'chikov Gennadij Danilovich (RU),
Golubev Oleg Nikolaevich (RU),
Fesik Elena Valer'evna (RU),
Tupikova Elena Nikolaevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Grebnev Veniamin Vladimirovich (RU),
Mal'chikov Gennadij Danilovich (RU)**

(54) **CATALYST FOR OXIDATIVE TREATMENT OF GASES AND A METHOD FOR PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: gas treatment catalysts.

SUBSTANCE: invention concerns environmental protection area and aims at neutralizing toxic components of emission gases and, more specifically, related to a method of preparing catalyst for oxidative treatment of gases polluted by hydrocarbons and carbon monoxide. Invention provides catalyst supported by

stainless steel containing 0.05-0.15 wt % ruthenium or ruthenium in the same quantity combined with platinum or palladium in quantity not exceeding 0.05 wt %. Catalyst preparation method is also described.

EFFECT: increased degree of removal of hydrocarbons, increased strength of catalyst, and reduced price of catalyst.

2 cl, 2 tbl

Изобретение относится к области защиты окружающей среды от токсичных компонентов отходящих газов, а именно к катализатору, способу приготовления катализатора для окислительной очистки газов от углеводородов и монооксида углерода.

5 Применение в катализаторах глубокого окисления углеводородов и монооксида углерода благородных металлов, таких как платина и палладий [Попова Н.М. Катализаторы
очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. С.47-54; Алхазов
Т.Г., Марголис Л.Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.:
Химия, 1985. С.192; Химическая технология. 2001. №3. С.9-17], обеспечивает высокую
10 активность при довольно низких температурах (250-400°C), термостабильность и
значительный срок службы катализатора. Существенным недостатком этих катализаторов
является высокая стоимость, определяемая стоимостью входящих в их состав
дорогостоящих платины и палладия.

Известны катализаторы, содержащие рутений или сочетание рутения и платины, с
алюмооксидным [RU, патент №2001111013, кл. B01D 53/62, B 01 J 23/38, 20.05.2003] или
15 графитоподобным углеродным носителем [RU, патент №2191070, кл. B01J 23/40, 23/46,
21/18, 37/02, B01D 53/62, C01B 31/20, 20.10.2002] для очистки водородсодержащих газов
от оксида углерода.

Применение этих катализаторов ограничено одним технологическим процессом
окислительной очистки газов.

20 Наиболее близким к предлагаемому является катализатор для окисления
углеводородсодержащих газов, содержащий платину на носителе, представляющем собой
оксидированную нержавеющую сталь, при соотношении компонентов, мас. %: Pt 0,02-0,11,
носитель остальное [RU, патент №2063804, кл. B01J 23/89, 37/03]. Катализатор
благодаря использованию металлического носителя обладает механической прочностью и
25 проявляет высокую активность в процессах полного окисления углеводородов при
температурах 250-400°C.

Недостаток катализатора в том, что он содержит дорогостоящую платину, что
значительно увеличивает его стоимость.

30 Наиболее близким к предлагаемому является способ приготовления катализатора для
окисления углеводородсодержащих газов [RU, патент №2063804, кл. B01J 23/89, 37/03],
закрывающийся в том, что металлический носитель, представляющий собой дробленую
стружку из нержавеющей стали, предварительно оксидируют, а затем наносят платину
путем погружения носителя в водный раствор, содержащий $4,5 \cdot 10^{-4}$ - $6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л
35 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и 0,005 моль/л гидроксида калия, при температуре 170-210°C в замкнутом
объеме в течение 150-180 мин и отношении сыпного объема носителя к объему
раствора, равном 1:13-1:14.

Способ не может быть использован для приготовления предлагаемого катализатора.
Недостаток его в использовании химического соединения дорогостоящей платины, что
40 значительно увеличивает стоимость получаемого катализатора.

В основу изобретения положена задача разработки катализатора с металлическим
носителем для окислительной очистки газов и способа его приготовления, обеспечивающих
высокую степень очистки при низких температурах, высокую механическую прочность и
низкую стоимость катализатора.

45 Задача решается тем, что в предлагаемом катализаторе, включающем благородный
металл и оксидированную нержавеющую сталь, новым является то, что катализатор
содержит рутений в количестве 0,05-0,15 мас. % или рутений в том же количестве в
сочетании с одним из металлов: платина или палладий в количестве, не превышающем
0,05 мас. %.

50 В способе приготовления катализатора окислительной очистки газов путем погружения
предварительно оксидированной нержавеющей стали в водный раствор, содержащий 0,005
моль/л гидроксида калия и аммиачный комплекс платинового металла и находящийся в
замкнутом объеме при температуре 170-210°C на 150-180 мин, новым является то, что
используемый водный раствор содержит один из аммиачных комплексов рутения,

например $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ или $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$, или вместе с комплексом рутения содержит комплекс одного из металлов: платины, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, или палладия, например $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Концентрации комплексов и соотношение насыпного объема носителя к объему раствора обеспечивают требуемое содержание платиновых металлов в катализаторе.

Способ приготовления катализатора осуществляется следующим образом. Носитель в виде дробленой стружки из нержавеющей стали марки X18H10T или X12H10T предварительно оксидируют. Способ оксидирования нержавеющей стали соответствует прототипу [RU, патент №2063804, кл. B01J 23/89, 37/03].

Оксидированную нержавеющую сталь помещают в кварцевый или фторопластовый автоклав с водным раствором, содержащим 0,005 моль/л гидроксида калия и один из аммиачных комплексов рутения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ или $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$. Для получения биметаллических рутений-платиновых или рутений-палладиевых катализаторов в раствор дополнительно вводят аммиачный комплекс платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ или палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ соответственно. Концентрации комплексов указаны в табл.1. Отношение насыпного объема носителя к объему раствора равно 1:10-1:11. Раствор продувают в течение 20-30 мин аргоном или азотом для удаления из системы молекулярного кислорода, после чего автоклав герметизируют. Процесс ведут при температуре 180-200°C в течение 150-180 мин в автоклаве при перемешивании. По окончании процесса готовый катализатор вынимают из раствора, промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе при комнатной температуре. Удаление кислорода из системы является обязательным условием получения качественных покрытий, так как в его присутствии при термолизе наряду с металлическими рутением, платиной и палладием образуются их малорастворимые соединения переменного состава. Указанные интервалы продолжительности и температуры процесса, концентрация гидроксида калия в растворе являются условиями полного выделения платиновых металлов из растворов их аммиачных комплексов и сохранения носителя. Они определены экспериментально.

Конкретные примеры приготовления катализаторов приведены в табл.1.

Испытания приготовленных образцов проводили на газохроматографической установке: микромодульный изотермический реактор (объем реакционной зоны катализа 1,5-3,5 см³) с диффузионной ячейкой ввода газоуглеводородной смеси, прибор хроматограф ЛХМ-80 (стальная насадочная колонка 2 м × 3 мм, заполненная Chromaton N-super с НФ 5% SE-30, температура колонок 70°C, газ-носитель - азот). В качестве сырья использовали н-гексан. Условия проведения процесса: 1,5-3,5 см³ испытуемого контакта помещали в реактор, температура реакции - в интервале 300-500°C, скорость подачи сырьевой паровоздушной смеси 250 мл/мин, концентрация н-гексана в исходной паровоздушной смеси составляла 2-3,5 г/м³. Степень окисления н-гексана рассчитывали как соотношение высот пиков углеводорода на хроматограмме до и после реакции окисления и выражали в %.

Результаты испытаний приготовленных катализаторов в процессе окисления н-гексана приведены в табл.2.

Исходя из данных табл.2, можно сказать, что катализаторы, полученные по описанному выше способу, являются активными в процессах полного окисления углеводородов (н-гексан) при температуре 300-500°C и по активности не уступают катализатору прототипа.

Стоимость предлагаемого катализатора окислительной очистки газов с носителем из оксидированной нержавеющей стали снижается по сравнению с платиновым катализатором прототипа благодаря частичной или полной замене дорогостоящих платины и палладия на более дешевый рутений, при этом сохраняется высокая степень очистки газов от углеводородов и высокая механическая прочность катализатора.

Таблица 1					
Результаты нанесения рутения и рутения совместно с платиной или палладием на оксидированную нержавеющую сталь					
Образец	Содержание, мас. %			Концентрация в растворе, моль/л	
	Ru	Pt	Pd	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ комплекса рутения

1	0,05	-	-	-	-	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ ; 1,6·10 ⁻³
2	0,12	-	-	-	-	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ ; 2,9·10 ⁻³
3	0,07	-	-	-	-	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 4,7·10 ⁻⁴
4	0,15	-	-	-	-	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 1,1·10 ⁻³
5	0,06	0,04	-	8,7·10 ⁻⁴	-	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 5,6·10 ⁻⁴
6	0,13	0,01	-	2,5·10 ⁻⁴	-	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 9,5·10 ⁻⁴
7	0,14	0,03	-	4,0·10 ⁻⁴	-	[Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ ; 3,0·10 ⁻³
8	0,05		0,05		1,5·10 ⁻³	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 5,4·10 ⁻⁴
9	0,15		0,03		1,0·10 ⁻³	[Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ ; 1,1·10 ⁻³
прототип	-	0,053		6,0·10 ⁻⁴	-	-

Таблица 2

Результаты полного окисления н-гексана на катализаторах

Образец	Содержание, мас. %			Степень превращения, % при температуре, °C		
	Ru	Pt	Pd	300	400	500
1	0,05	-	-	71,7	99,2	99,5
2	0,12	-	-	76,4	98,7	99,3
3	0,07	-	-	71,4	98,8	99,4
4	0,15	-	-	97,8	98,9	99,3
5	0,06	0,04	-	94,7	98,9	98,9
6	0,13	0,01	-	97,8	98,9	99,2
7	0,14	0,03	-	90,9	99,3	99,5
8	0,05	-	0,05	92,9	98,8	99,4
9	0,15	-	0,03	86,6	99,1	99,2
прототип	-	0,053	-	99,4	99,7	-

Формула изобретения

1. Катализатор окислительной очистки газов, содержащий металл платиновой группы и окисленную нержавеющую сталь, отличающийся тем, что катализатор содержит рутений в количестве 0,05-0,15 мас. % или рутений в том же количестве в сочетании с одним из металлов: платина или палладий в количестве, не превышающем 0,05 мас. %.

2. Способ приготовления катализатора окислительной очистки газов путем погружения предварительно окисленной нержавеющей стали в водный раствор, содержащий 0,005 моль/л гидроксида калия и аммиачный комплекс платинового металла, и находящийся в замкнутом объеме при температуре 180-200°C, на 150-180 мин, отличающийся тем, что предварительно окисленную нержавеющую сталь погружают в раствор одного из аммиачных комплексов рутения, или в раствор комплекса рутения и аммиачного комплекса одного из металлов: платины или палладия, концентрацией и соотношением насыпного объема носителя к объему раствора, обеспечивающими получение катализатора по п. 1.