

Изобретение относится к каталитической химии, в частности к катализаторам восстановления оксидов азота, и может быть использовано при изготовлении катализаторов для обезвреживания газовых выбросов малотоннажных производств и транспортных средств.

Известен способ получения катализатора очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания [1], заключающийся в пропитке носителя или его смешении с суспензией оксидов, гидроксидов или карбонатов металлов с последующей сушкой, обработкой соединением благородного металла и активированием в водородсодержащем газе при температуре до 1050°C.

Недостатком данной технологии является трудоемкость производства катализатора, высокая температура процесса синтеза и его достаточно высокая стоимость.

Известен также способ получения катализатора восстановления оксидов азота [2] на основе неблагородных металлов, заключающийся в нанесении слоя частиц микронного размера смеси Al_2O_3 с CeO_2 на металлический или керамический носитель и его пропитке CuO с возможными добавками оксидов Cr , Mn , Sn , Se . Процесс приготовления этого катализатора отличается многоступенчатостью и включает операции упаривания, сушки, прокаливания. Химический способ получения катализатора не позволяет получать хорошо сцепленные с носителем осадки, содержащие равномерно распределенные по фазе катализатора активные добавки.

Наиболее близким по технической сущности является способ металлизации пористого кремния в условиях контроля режима электроосаждения, который может быть использован для создания контактов кремний-металл [3]. Сущность этого способа заключается в катодном выделении металлов (Cu , Cd , Ni , Au) в объеме предварительно специальным образом анодно сформированных пористых слоев кремния.

К недостаткам этого метода следует отнести то, что при традиционных режимах и составах электролита осаждаемый металл концентрируется в основном в приповерхностной области слоя пористого кремния. Кроме того, при электроосаждении используются инертные аноды, что приводит к постоянному снижению концентрации ионов осаждаемого металла в электролите и необходимости непрерывной корректировки последнего. В связи с этим режим электроосаждения нельзя рассматривать как стационарный, вследствие чего отсутствует возможность управлять составом осаждаемого покрытия и электрохимически получать сплавы металлов. В то время как наибольшую каталитическую активность следует ожидать именно от сплавов в сравнении с индивидуальными металлами.

Задачей изобретения является упрощение и снижение трудозатрат при электрохимическом получении металлоксидных каталитических пленок, не содержащих драгоценных и редких металлов, на неэлектропроводном носителе.

Технический результат обеспечивается тем, что, в отличие от известного способа получения [3], заключающегося в катодном выделении металла (Cu , Ni , Cd , Au) в режиме $i \cong 0,9i_{пр}^0$ и $C_0 = const$, где i - катодный ток, $i_{пр}^0$ - предельный ток в исходном растворе, C_0 - исходная концентрация, с нерастворимым анодом (Pt -сетка) на подложке анодно сформированного пористого кремниевого подслоя ($\delta = 20$ мкм, степень пористости 50%) с высоким содержанием контактного металла, в предлагаемом методе каталитически активные металлоксидные сплавы на основе неблагородных металлов (Cu , Ni , Fe) получают на носителе переменного состава типа $nAl_2O_3 \cdot xSiO_2$ электрохимическим способом, причем носитель пропитывают лакозащитной суспензией, вязкость которой составляет 14-16 с, пористость носителя 50-70%, электроосаждение ведут из простых электролитов с растворимым анодом при значениях тока $i \leq i_{пр}^0$.

Процесс производства катализатора ведут следующим образом.

Керамический носитель пропитывают суспензией для создания электропроводного слоя, причем пропитку осуществляют на высоту не более 1 мм по высоте носителя, для чего вязкость суспензии подбирают в соответствии с пористостью носителя и сушат 0,5 ч при температуре 120-140°C, а затем электролитически осаждают каталитически активные пленки в режиме $i \leq i_{пр}^0$ и $C_0 = const$ с нерастворимым анодом. Используемый носитель имеет следующие характеристики: пористость 50-70%, диаметр пор 0,5-5-10 мкм, толщина пластины 5-10 мм. Перед нанесением электропроводного слоя пластины подвергают обезжириванию в слабощелочном растворе состава, г/л: $NaOH$ - 40-50, Na_2CO_3 - 50-80 в течение 5-10 мин.

Процесс испытания катализатора осуществляли на лабораторной установке, включающей реактор, компрессор для продувки газа-носителя, расходомеры, блок измерения температуры в зоне предварительного подогрева и в реакционной зоне, а также систему контроля отходящих газов. Аналитический контроль содержания оксидов азота в выходящих газах осуществляли с помощью ионоселективного электрода типа ЭМ- NO_3 -0.1. В качестве газа-носителя использовали воздух, который подавали на вход реактора в зону предварительного подогрева газовой смеси со скоростью 0,015 м³/ч. Туда же направляли поток оксидов азота со скоростью 0,0015 м³/ч и газ-восстановитель (аммиак или водород) со скоростью 0,005 м³/ч. Оптимальное соотношение NO_x и газа-восстановителя составляло 1:3,5-4. Три потока смешивались в зоне предварительного подогрева реактора и нагревались до температуры 250-300°C. Из зоны предварительного подогрева газы поступали в зону реакции, где температуру поддерживали в пределах 300-350°C, далее газы поступали в аналитическую систему, где осуществлялся их контроль на содержание оксидов азота.

В предложенном нами способе получения катализатора электрохимическим методом синтезированы каталитически активные металлоксидные сплавы состава общей формулой Me_xO_y , где Me - Cu , Ni , Fe . на неэлектропроводном материале. Данный метод обеспечивает варьирование состава и толщины каталитически активных пленок за счет изменения режима электролиза с растворимым анодом: плотности тока, времени обработки, рН электролита и его состава. Получены катализаторы, состав которых изменяется (в пересчете на металл) в пределах: $Cu-Ni$ сплав: Cu - 15-65%, Ni - 65-15%; $Cu-Fe$ - сплав: Cu - 10-60%, Fe - 70-20%; $Ni-Fe$ сплав: Ni - 10-70%, Fe - 70-10%. Катализатор имеет достаточную механическую прочность и адгезию к подложке, равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя. Толщина активного слоя обеспечивает повышение селективности катализатора.

Оптимальные соотношения компонентов катализатора при объемной скорости газового потока $0,005 \text{ м}^3/\text{ч}$ и соотношении газа-восстановителя и NO_x 1:3,5-4 представлены в табл. 1.

Пример. Получение Cu-Ni катализатора:

керамический носитель обезжиривают в слабощелочном растворе состава, г/л: NaOH - 40-50, Na_2CO_3 - 50-80 при температуре $60-70^\circ\text{C}$ 5-10 мин. Промывают горячей ($60-80^\circ\text{C}$) и холодной ($18-25^\circ\text{C}$) водой и сушат на воздухе до полного удаления влаги. Высушенный носитель пропитывают путем окунания в лакозажевую суспензию на время до 30 с. После удаления излишка суспензии их сушат при температуре $120-140^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч. Вязкость суспензии подбирают в соответствии с пористостью носителя. Следующей операцией является осаждение сплава из электролита состава, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 160-320, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 200-220, NiCl - 20-30 при температуре $18-25^\circ\text{C}$, плотность тока $7-10 \text{ А/дм}^2$, время электролиза - 20-30 мин., анод - Ni.

Сравнительные характеристики предлагаемого способа получения металлоксидных сплавов и способа прототипа представлены в табл. 2. Согласно данным табл. 2 в предлагаемом методе металлоксидные каталитические пленки получают из простых электролитов на диэлектрических носителях, изготовленных промышленным способом в отличие от прототипа, где в качестве полупроводникового носителя используется специально формируемый слой пористого кремния с высоким содержанием контактного металла, а осаждение ведется из сложных электролитов, требующих корректировки, т. к. используется нерастворимый анод.

Известны способы электролитического получения металлических покрытий на проводящих носителях с целью защиты последних от коррозионного разрушения либо придания им декоративного внешнего вида, при этом электроосаждение ведут из простых электролитов с растворимым анодом [4].

Кроме того, известны химические методы получения функциональных покрытий и каталитически активных пленок на неэлектропроводном носителе [5, 6].

Не известен способ электролитического получения металлоксидных, не содержащих благородных или редких металлов каталитически активных сплавов на неэлектропроводном носителе переменного состава типа $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$, который может быть использован для производства катализатора восстановления оксидов азота, по источникам как отечественной, так и зарубежной литературы.

Таблица 1

	Ni-Cu	Cu-Fe	Fe-Ni
Соотношение компонентов	Cu - 35-45%, Ni - 45-35%	Cu - 25-30%, Fe - 50-55%	Ni - 30%, Fe - 40%
Интервал температур	250-300°C	270-350°C	290-350°C
Степень восстановления	90%	90%	85%

Сравнительные характеристики предлагаемого катализатора и катализатора прототипа

Сравниваемые параметры	Катализатор	
	Предлагаемый	Прототип
Носитель	Изготавливается промышленным способом. Толщина 5–10 мм, пористость 50–70%, диаметр пор $0,5-5 \cdot 10^{-4}$ м.	Анодноформированный слой пористого кремния. Толщина 20 мкм, степень пористости – 50%, диаметр микропор $0,5-5 \cdot 10^{-8}$ м.
Активный слой	Металлоксидные сплавы общей формулой Me_xO_y , где Me – Cu, Ni, Fe	Металл – Cu, Ni, Cd, Au
Состав электролитов	Водные растворы сульфатов и хлоридов соответствующих металлов (Cu, Ni, Fe)	Водно-спиртовые растворы (15-20 об. % C_2H_5OH) хлоридов, нитратов, сульфатов натрия или аммония (1 моль/л) с добавками соответствующих солей металлов (Cu, Cd, Ni). При золочении – цитратный электролит
Ток Анод	$I \leq I_{пр}^0$ Растворимый (Ni, Fe)	$I \cong 0,9 I_{пр}^0$ Нерастворимый (Pt-сетка)
Время электролиза	10–20 мин	До 3 ч