



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38475 (13) U  
(51) МПК (2006)  
B01J 23/74МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ ТА СО НА ОСНОВІ ГАЛЬВАНІЧНИХ СПЛАВІВ ВОЛЬФРАМУ З КОБАЛЬТОМ АБО НІКЕЛЕМ

1

2

(21) u200810206

(22) 08.08.2008

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) БАЙРАЧНА ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, UA, ВЕДЬ  
МАРИНА ВІТАЛІЇВНА, UA, САХНЕНКО МИКОЛА  
ДМИТРОВИЧ, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA(57) Каталізатор окиснення вуглеводнів та СО на основі гальванічних сплавів вольфраму з кобальтом або нікелем, що містить неблагородні метали, який **відрізняється** тим, що каталітичне покриття отримують одноетапно водним електролізом, а співвідношення компонентів кобальту або нікелю та вольфраму становить 65...80/20...35 (мас. %).

Корисна модель стосується технології нанесених каталізаторів на металічній основі, що проявляють активність у гетерогенних окисно-відновних реакціях, наприклад, безполум'яного окиснення бензолу, та може бути використана для окиснення вуглеводнів та монооксиду вуглецю, зокрема, у складі токсичних викидів автотранспорту та промислових підприємств.

Традиційні конвертори шкідливих емісій створюють на основі металів платинової групи - платини, паладію та родію, що обумовлено винятковими каталітичними властивостями означених елементів. Застосування таких нейтралізаторів дозволяє значно зменшити вміст оксидів нітрогену та вуглецю, а також неспалених вуглеводнів у викидах, проте дефіцитність та надзвичайно висока собівартість платинидів, безповоротні втрати дорогоцінних компонентів внаслідок виносу у ході експлуатації змушують шукати нові, відносно доступні та дешеві, каталітично-активні матеріали для захисту навколишнього середовища. Вельми перспективними у цьому сенсі вбачаються бінарні сплави на основі  $d^{4-8}$  металів, один з яких має вакантні, а інший - заповнені  $d$ -орбітали [1]. До числа таких систем належать сплави вольфраму з кобальтом або нікелем. До того ж, останнім часом спостерігається тенденція до використання металевих носіїв при створенні каталітичних нейтралізаторів, оскільки такі системи, у порівнянні, наприклад, з традиційними керамічними, вигідно відрізняються високою механічною міцністю, пластичністю та теплопровідністю, що разом забезпечує краще

терморегулювання, а отже - запобігає перегріву каталізатору та, як наслідок, його виходу з ладу.

Відомо високоефективний каталітичний нейтралізатор, що складається з внутрішнього та зовнішнього шарів на інертному носіїві та містить метали платинової групи - платину на внутрішньому та платину і родій на зовнішньому шарі [2]. До недоліків такого конвертору можна віднести наявність благородних металів у його складі, що є причиною високої вартості, а також складну технологію виготовлення, що передбачає етапи сушки, кальцинування, занурення у розчин попередника платини, нанесення зовнішнього шару, тощо.

Відомо також каталізатор для комплексної очистки газових викидів, який містить купрум (II) оксид (4,20...5,80мас. %), мангану (IV) оксид (1,80...2,20мас. %), аморфні оксиди молібдену  $MoO_3$  (4,50...5,20мас. %), ванадію  $V_2O_5$  (7,04...15,80мас. %), та фосфору  $P_2O_5$  (2,76...3,10мас. %), нанесені на активний оксид алюмінію (решта) [3]. Незважаючи на ефективність такого матеріалу, зазначимо, що його недоліками, на наш погляд, можна вважати складність виготовлення каталітичної системи внаслідок її багатоконпонентності. Крім того, невирішеними залишаються питання рівномірного розподілу активного шару по поверхні носія та ступінь зчеплення активного матеріалу з основою.

Відомо найближчий за технічною сутністю, обраний за прототип, каталізатор окиснення СО, що як активний матеріал містить сполуки золота. Спосіб виготовлення такого каталізатору включає стадії сушки, обробки матеріалу підкладки на основі

(19) UA (11) 38475 (13) U

заліза окиснюючим розчином та прожарювання. При цьому як окиснюючий розчин використовують сіль  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , яка при нагріванні до  $400^\circ\text{C}$  повністю дисоціює та випаровується з поверхні. Для нанесення на підкладку золота готують гідрозоль  $\text{Au}$  з середнім розміром частинок  $5,0\text{...}5,2\text{nm}$  концентрацією  $0,1\text{...}1,0\text{г}$  металу на  $2\text{л}$  води, який обробляють попередньо ультразвуком потужністю  $2\text{...}10\text{Вт/см}^2$  протягом  $10\text{...}15\text{хв}$ . На окиснену поверхню основи наносять гідрозоль, після чого носій підлягає сушці та прожарюванню при  $400^\circ\text{C}$  на повітрі.

Очевидно, що, незважаючи на таку незаперечну перевагу цього каталізатору як металічна основа, до його недоліків можна віднести як наявність дорогіших металів у його складі, так і надто велику кількість технологічних операцій та задіяної апаратури при його виготовленні.

В основу корисної моделі, що пропонується, поставлено задачу розробки високоефективного активного матеріалу для каталітичних нейтралізаторів, що забезпечує високий ступінь очищення газових викидів, насамперед, від монооксиду вуглецю, а також відрізняється простотою виготовлення, підвищеним ресурсом при експлуатації та одночасно не містить платинидів.

Поставлену задачу вирішують тим, що каталітичне покриття отримують одноетапно водним електролізом, а співвідношення компонентів кобальту або нікелю до вольфраму становить  $65\text{...}80/20\text{...}35$  (мас. %).

Приклад. Пропонований каталізатор  $\text{Co-W}$  або  $\text{Ni-W}$ , що містить  $30\text{мас. \%}$  вольфраму, одержують електролізом в імпульсному режимі для забезпечення рівномірності розподілу покриття по поверхні, заданої морфології, високого рівня адгезії до матеріалу носія та досягнення дрібнокристалічності осаду. Параметри електролізу: шпаруватість  $11$ , частота слідування імпульсів струму  $45$ , амплітуда густини катодного струму  $15\text{А/дм}^2$ . Осадження ведуть при температурі  $60^\circ\text{C}$  з електроліту складу, моль/дм<sup>3</sup>: кобальту сульфату  $0,1$ ; натрію вольфрамату  $0,25$ ; кислоти лимонної  $0,3$ ; кислоти

боратної  $0,4$ . Вміст компонентів у сплаві регулюють варіюванням рН середовища. Для досягнення частки вольфраму в осаді близько  $30\text{мас. \%}$  встановлюють значення кислотності розчину  $6,0\pm 0,1$  додаванням гідроксиду натрію. Як основу для нанесення сплавів використовують фольгу з жаростійкої сталі  $\text{X10H18T}$ . Час електролізу обирають виходячи з рекомендованої товщини покриття  $2\text{...}3\text{мкм}$ .

Попередню оцінку рівня каталітичної активності сплаву в залежності від його складу здійснюють за струмом обміну реакції електрохімічного виділення водню: що більший струм обміну, то вища каталітична активність [1]. Доведено, що максимальна каталітична активність притаманна сплавам  $\text{Co-W}$  та  $\text{Ni-W}$ , що містять у своєму складі  $20\text{...}35\text{мас. \%}$  вольфраму.

Тестування каталітичних властивостей синтезованих матеріалів здійснюють у реакції безполум'яного окиснення бензолу у проточному реакторі, на вхід якого подається суміш повітря та бензолу у співвідношенні  $1/6$  або  $1/12$ , що відповідає питомим швидкостям обміну  $20000$  та  $40000\text{год}^{-1}$  відповідно. Робочий об'єм реактору заповнюють каталітичним матеріалом у вигляді нещільно скручених смужок розміром  $10\times 5\text{мм}$ . Сумарний об'єм такого каталізатору складав  $10\text{...}20\text{см}^3$ . До експерименту покриття не піддавали додатковій обробці. Температуру реактору збільшують зі швидкістю  $1^\circ\text{C/с}$  в межах від кімнатної ( $20\text{...}23^\circ\text{C}$ ) до  $650\text{...}700^\circ\text{C}$ . Газову суміш на виході з реактору аналізують за допомогою хроматографа ОКЦИ 5М-5. Відносна похибка визначення об'ємної долі  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  складала  $2,1\%$ ,  $\text{NO}_x$  -  $1,5\%$ .

Результати порівняння каталітичної активності гальванічних сплавів  $\text{Co-W}$  та  $\text{Ni-W}$  різного хімічного складу (Таблиця) свідчать, що так звана температура запалювання  $T_z$ , що відповідає початку ефективної роботи каталізатору, не перевищує  $220^\circ\text{C}$ , причому найнижчі температури  $T_z$  спостерігаються на покриттях  $\text{Ni-W}$  та  $\text{Co-W}$  оптимального за каталітичною активністю складу.

Таблиця

Сплав (у дужках вміст другого компонента у мас. %)	Питома швидкість потоку, $\text{год}^{-1}$		
		20000	40000
	$T_z, ^\circ\text{C}$	$X(\text{CO}), \%$	$X(\text{CO}), \%$
$\text{Co-W (10)}$	210	97	98
$\text{Co-W (30)}$	160	98	100
$\text{Co-W (50)}$	220	97	96
$\text{Ni-W (30)}$	150	97	95

Кількісно активність матеріалів оцінюють за ступенем перетворення  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ , розрахованим за співвідношенням:

$$X(\text{CO}) = \frac{\varphi(\text{CO}_2) - \varphi(\text{CO})}{\varphi(\text{CO}_2)}$$

де  $\varphi(\text{CO}_2)$  і  $\varphi(\text{CO})$  - об'ємні частки відповідних оксидів у газах на виході з реактору. Очевидно, значення ступеню перетворення  $X(\text{CO})$  для гальванічних покриттів склали  $95\text{...}100\%$  за температур  $300\text{...}400^\circ\text{C}$  при значеннях питомої швидкості по-

току до  $40000\text{год}^{-1}$ , що доводить перспективність цих сплавів як активної основи каталітичних нейтралізаторів.

Тестові випробування зразків суцільнометалевих каталізаторів з гальванічними покриттями сплавами  $\text{Co-W}$  та  $\text{Ni-W}$  оптимального за каталітичною активністю складу довели, що ступінь очищення викидів двигунів внутрішнього згорання від вуглеводнів та оксиду карбону (II) досягає  $90\text{...}96\%$ .

