



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1754205 A1

(51)5 B 01 J 37/02, 21/04, 23/74, 35/04

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

- (21) 4765868/04
(22) 11.09.89
(46) 15.08.92. Бюл. № 30
(71) Белорусский политехнический институт
(72) С. М. Азаров, С. И. Гришин, М. А. Замах,
В. Е. Романенков, В. Г. Смирнов, Т. А. Смирнова и А. А. Щебров
(56) Патент Японии № 58-52697,
кл. В 01 J 23/74, опублик. 1983.
Патент Японии № 58-17817,
кл. С 22 С 1/08, опублик. 1983.
Патент Великобритании № 1406903,
кл. В 01 J 1/00, опублик. 1981.
Патент Японии № 53-129785,
кл. В 23 В 5/18, опублик. 1978.
Патент Японии № 51-44913,
кл. В 01 J 35/04, опублик. 1976.
Патент Японии № 56-96081,
кл. С 25 В 11/03, опублик. 1981.
Патент Японии № 57-119833,
кл. В 01 J 21/04, опублик. 1982.

Изобретение относится к получению носителей из керамических и металлических ячеистых материалов, в частности ячеистых материалов с большой удельной поверхностью, и может быть использовано при изготовлении, например, носителей катализаторов.

Известны способы получения пористого ячеистого носителя, включающие нанесение металлов или сплавов на металлический материал или переплетенное волокно и сплавление или спекание в неокислительной атмосфере.

Недостатком известных способов является низкая удельная поверхность материалов.

Известен способ получения изделий с пористостью более 70%, включающий формирование пасты, содержащей керамическое волокно и огнеупорное связующее, сушку,

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НОСИТЕЛЯ ИЗ ПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА

(57) Сущность изобретения: продукт — носитель состава: никельсодержащий пористый ячеистый материал, промежуточный слой из никель-алюминиевой эвтектики, поверхностный слой из γ -оксида алюминия. На поверхность Ni-содержащего ячеистого материала из водной суспензии наносят порошок Al, обрабатывают материал водяным паром при 140–170°C, прокачивают на воздухе при 660–720°C. Удельная поверхность 126 м²/г. Прочность сцепления 300 циклов. 2 табл.

обжиг при 1200–1300°C и пропитку гелем огнеупорного оксида.

Недостатками известного способа являются невозможность получения однородной трехмерной ячеистой структуры, сложность технологии.

Известен способ получения пористой керамики, включающей нанесение на пористую подложку с размером пор 0,3–0,5 мм керамической массы, содержащей активированный оксид алюминия, сушку и обжиг с образованием материала с пористостью 75–95% и удельной поверхностью не менее 10 м²/г.

Недостатком известного способа является низкая удельная поверхность материала.

Известен способ получения носителя на ячеистой керамике, включающий нанесение керамического порошка на поверхность пе-

(19) SU (11) 1754205 A1

ремычек ячеистого материала с образованием пор не менее 5 мкм общим объемом не менее 0,1 см³/г.

Недостатком известного способа является низкая удельная поверхность ячеистого материала.

Известен также способ получения пористого ячеистого материала, включающий нанесение на пористую никелевую губку с пористостью не менее 90 % суспензии, содержащей порошки никеля и кобальта, сушку и спекание.

Недостатком известного способа является низкая удельная поверхность материала, поскольку при спекании порошок стремится к уменьшению поверхности.

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения носителя из пористого ячеистого материала, включающий нанесение на поверхность Ni-Cu ячеистого материала Al содержащей суспензии, образующей при термообработке слой эмали, нанесение на суспензию порошка Al₂O₃ с последующим прокаливанием при 60–720°C.

Недостатками этого способа является малая прочность сцепления слоя Al₂O₃ с ячеистым материалом и невысокая удельная поверхность носителя.

Цель изобретения – получение носителя с увеличенной удельной поверхностью и прочностью сцепления с ячеистым материалом.

Поставленная цель достигается способом получения носителя из пористого ячеистого материала, включающим нанесение суспензии порошка Al на никелевый ячеистый материал, термообработку водяным паром при 140–170°C, прокаливании при 660–720°C.

Использование в качестве суспензий порошка Al и термообработка водяным паром при 140–170°C перед прокаливанием позволяют получить носитель с увеличенными в 1,5 раза удельной поверхностью и в 6 раз прочностью сцепления с ячеистым материалом.

Способ осуществляют следующим образом.

Порошок алюминия смешивают с дистиллированной водой до образования консистенции жидкой сметаны. Затем полученную суспензию наносят на поверхность перемычек никелевого ячеистого материала, предварительно отожженного на воздухе при 550–700°C. Нанесение суспензии осуществляют путем окунания никелевого ячеистого материала до образования на перемычках слоя 0,2–0,5 мм. После нанесения суспензии материал помещают в ка-

меру автоклава, где обрабатывают в среде водяного пара при 140–170°C в течение 4–6 ч.

В процессе обработки в среде водяного пара частицы алюминиевого порошка интенсивно окисляются с образованием гидроксида алюминия. Одновременно частицы соединяются между собой общим каркасом из гидроксида алюминия. При достижении толщины гидроксидной оболочки на частицах 0,2–0,5 мкм происходит ее растрескивание под действием напряжений на границе металл-гидроксид. Обнажившиеся участки металла подвергаются дополнительному окислению. Процесс затухает через 4–6 ч обработки водяным паром. В результате на перемычках никелевого ячеистого материала формируется пористый слой, состоящий из гидроксида алюминия и изолированных одна от другой частиц алюминия, содержание которых не превышает 30%.

В процессе окончательной термообработки при 660–720°C гидроксид алюминия превращается в оксид γ -модификации. На поверхности перемычек ячеистого материала формируется пористая структура с пористостью 40–50% и удельной поверхностью 120–140 м²/г.

Одновременно происходит расплавление непрореагировавшего в процессе окисления алюминия и взаимодействие его с никелевой подложкой. Образующая эвтектика Ni-Al равномерно покрывает перемычки никелевого ячеистого материала и является промежуточным слоем, обеспечивающим сцепление пористого слоя из оксида алюминия с никелевой подложкой.

Таким образом формируется керамико-металлический ячеистый материал, металлическая основа которого покрыта слоем пористого оксида алюминия, обладающего высокой удельной поверхностью. Такой материал можно использовать в качестве носителя катализатора, например для дожигания выхлопных газов.

Температура термообработки на воздухе никелевого ячеистого материала 550–700°C необходима для окисления поверхности перемычек, что значительно улучшает смачивание материала суспензией и обеспечивает нанесение однородного слоя. При температуре термообработки менее 550°C смачиваемость ячеистого материала суспензией практически не увеличивается. При температуре более 700°C вследствие интенсивного окисления значительно уменьшается прочность ячеистого материала, так как толщина перемычек обычно не превышает 0,2–0,5 мм.

При температуре обработки водяным паром ниже 140°C количество непрореагировавшего алюминия составляет 70–80 %. В результате удельная поверхность материала, сформированного на никелевых перемычках, не превышает $15\text{--}25\text{ м}^2/\text{г}$. При температуре более 170°C скорость окисления порошка алюминия водяным паром возрастает незначительно, но существенно возрастает равновесие давления пара (до 10–12 атм), что технологически невыгодно.

При температуре окончательной термообработки менее 660°C не происходит расплавление алюминия, его взаимодействие с никелевой подложкой и образование промежуточного слоя. При температуре более 720°C оксид алюминия γ -модификации превращается в высокотемпературные, θ -модификации, что существенно (на 30–40%) снижает удельную поверхность.

В отличие от известных способов в предлагаемом используется совокупность операций термообработки, дающая новое качество. Обработка водяным паром в предлагаемом диапазоне температур ($140\text{--}170^{\circ}\text{C}$) происходит лишь частичный перевод алюминия в гидроксид алюминия. При этом остается достаточный объем непрореагировавшего в процессе окисления алюминия для образования эвтектики Ni-Al при дальнейшей термообработке в строго заданном диапазоне температур $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$.

Обработка водяным паром при $140\text{--}170^{\circ}\text{C}$ без дальнейшей термообработки ячеистого материала при $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ не образует эвтектики Ni-Al. Последнее обстоятельство не только ухудшает прочность сцепления пористого слоя с никелевой подложкой, но и уменьшает удельную поверхность пористого слоя по сравнению с удельной поверхностью пористого слоя, полученного при совокупности термообработок. Это связано с тем, что непрореагировавший алюминий при $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ образует эвтектику Ni-Al с подложкой, вытекает из образованного гидроксидом алюминия каркаса, обнажая дополнительные участки внутренних полостей последнего. Нагрев до температуры $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ без предварительной обработки водяным паром приводит к расплавлению алюминия, уменьшая удельную поверхность до величины $0,03\text{--}0,06\text{ м}^2/\text{г}$.

Пример 1. На поверхность Ni-содержащего ячеистого материала из водной суспензии наносили порошок алюминия. После этого материал обрабатывали водяным паром при 155°C , после чего производили прокаливание на воздухе при 700°C .

Остальные примеры проводятся аналогично примеру 1, изменяется только температура обработки паром и температур прокаливания.

Результаты исследований удельной поверхности полученных образцов представлены в табл. 1.

Пример 9 (по прототипу). На поверхность Ni-содержащего ячеистого материала наносили слой эмали из водной суспензии. После нанесения эмали из водной суспензии наносили слой порошка Al_2O_3 . После этого производили термообработку при $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ на воздухе.

Пример 10 (по прототипу). На поверхность Ni-содержащего ячеистого материала наносили слой эмали из водной суспензии. После нанесения эмали из водной суспензии наносили слой порошка алюминия. После этого производили окисление водяным паром при $140\text{--}170^{\circ}\text{C}$ и затем термообработку при $680\text{--}720^{\circ}\text{C}$ на воздухе.

Для определения эффективности работы катализатора платину из раствора H_2PtCl_6 наносили из расчета 0,1 мас. % носителя и восстанавливали при 300°C . Прочности сцепления пористого слоя с никелевой подложкой определялась термоциклированием в диапазоне температур $50\text{--}250^{\circ}\text{C}$.

В табл. 2 приведено количество циклов после которого наблюдалась растрескивание и отслаивание керамики от подложки. Максимальное количество циклов в экспериментах 300. Через катализатор пропускали смесь CO (0,35 %) и воздуха. Измерялась степень дожигания CO до CO_2 (%) в зависимости от температуры запуска процесса.

Результаты экспериментов по определению удельной поверхности и эффективности катализатора, полученного на основе материала-прототипа по сравнению с предлагаемым приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных предлагаемый способ позволяет получить носитель с увеличенными от 108 до 126 удельной поверхностью и от 45 до 300 прочностью сцепления.

Формула изобретения

Способ получения носителя из пористого ячеистого материала, включающий нанесение на поверхность никельсодержащего ячеистого материала алюминийсодержащей суспензии с последующим прокаливанием на воздухе при $660\text{--}720^{\circ}\text{C}$, отличающийся тем, что, с целью получения носителя с увеличенной удельной поверхностью и прочностью сцепления с ячеистым

материалом, в качестве суспензии используют суспензию порошка алюминия и перед

прокаливанием проводят термообработку водяным паром при 140–170°C.

Таблица 1

Пример	Т окисления паром, °С	Т окончательной термообработки, °С	Суд., м ² /г	Примечания
1	155	700	126	Середина предлагаемых диапазонов предварительной и окончательной термообработки
2	140	660	120	Нижняя граница диапазона
3	170	720	140	Верхняя граница диапазона
4	—	700	0.0045	Без окисления водяным паром
5	155	—	75	Отсутствие термообработки после обработки водяным паром
6	120	700	30	Нарушение нижней границы диапазона температуры обработки паром. Время обработки увеличилось до 40 ч.
7	155	630	—	Нарушение нижней границы диапазона температуры окончательной термообработки. Отсутствует расплавление алюминия, промежуточный слой не образуется
8	155	760	86	Нарушение верхней границы диапазона температуры окончательной термообработки. Образуются высокотемпературные модификации оксида алюминия, уменьшается удельная поверхность

Таблица 2

Пример	Т окисления паром, °С	Т обработки, °С	Удельная поверхность м ² /г	Прочность сцепления, кгс	Степень окисления	Примечание
9 (по прототипу)	700	155	85	45	48	Отслоение керамики после 45 циклов Заливание частично расплавом эмали — уменьшение удельной поверхности
10 (по прототипу)	700	155	108	3	16	Нанесенный слой керамики рыхлый, непрочный, после 3 циклов полное отслоение нанесенного слоя от подложки. Причина — несмазываемость эмали расплавленным алюминием

Продолжение табл. 2

Пример	Т окисления паром, °С	Т обработки, °С	Удельная поверхность м ² /г	Прочность сцепления, кгс	Степень окисления	Примечание *
1	700	155	126	300	70	После 300 циклов отслаивания нет

* Степень дожигания при температуре запуска 168°С для всех трех примеров.

Редактор Э. Слиган

Составитель В. Смирнов
Техред М. Моргентал

Корректор А. Ворович

Заказ 2841

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101