



УКРАЇНА

(19) UA (11) 22811 (13) A(51) B 01 J 35/04, 37/02ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті
на підставі Постанови Верховної Ради України
№ 3769-XII від 23 XII 1993 р.Публікується
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКОСТІ АКТИВАТОРУ НА КЕРАМІЧНОМУ БЛОКОВОМУ НОСІЇ АБО ЙОГО ФРАГМЕНТІ

1

(21) 96052153

(22) 31.05.96

(24) 21.04.98

(46) 30.06.98. Бюл. № 3

(47) 21.04.98

(72) Денисов Олександр Олександрович,
Гриненко Сергій Борисович

(73) Інститут газу НАН України

(57) 1. Способ определения количества активатора на керамическом блочном носителе или его фрагменте, включающий пропитку растворами солей, предварительную сушку, прокаливание и охлаждение носителя или его фрагмента с последующим их взвешиванием, **отличающийся** тем, что после предварительной сушки осуществляют до-

2

полнительную сушку до постоянного веса цельного носителя или его фрагмента, вырезанного из цельного носителя после предварительной сушки, а затем – взвешивание.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что определение количества активатора на керамическом блочном носителе или его фрагменте осуществляют по формуле

$$\delta = K \left(\frac{A + D}{A + a} - 1 \right) \cdot 100\%,$$

где К – коэффициент пропорциональности;

А + D – вес носителя или его фрагмента с солью после дополнительной сушки, г;

А + а – вес носителя или его фрагмента с активатором после прокаливания, г.

Изобретение относится к технологии получения керамических блочных катализаторов путем пропитки блочного носителя сотовой структуры растворами, содержащими в той или иной форме соединения активных компонентов. Способ может быть использован в химической промышленности для определения количества активаторов (оксидов металлов) в любой части блочного носителя на стадии приготовления такого катализатора.

Известен весовой метод определения количества активаторов на блочном носителе, который заключается в определении приращения веса носителя после операций пропитки носителя растворами солей, его

сушки и прокаливания с последующим вычислением процентного содержания активаторов, для чего необходимо знать вес носителя до операции пропитки и вес носителя с активатором после прокалики [Денисов А.А., Наливка Г.Д., Охалкин А.Г. Активность редкоземельных элементов, нанесенных на керамический блочный носитель, в реакции окисления монооксида углерода. Материалы совещания. Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Новосибирск, 1992, с. 42–44].

Известен способ определения количества активатора на блочном носителе, принятый нами за прототип. Количество активатора определяют весовым методом

(19) UA (11) 22811 (13) A

[Денисов А.А., Охалкин А.Г. Нейтрализация отходящих газов и газомоторных автомобилей, работающих на комбинированном топливе. Экотехнологии и ресурсосбережение. 1993, № 5, с. 48–50]. Блочный носитель взвешивают. По результатам взвешиваний носителя до пропитки и после прокаливании определяют процентное содержание активатора на таком носителе.

Известные методы не позволяют определять количество активатора на носителе без предварительного определения начального веса цельного носителя перед пропиткой, т.к. только знание этого веса, а также веса носителя после прокалки позволяет однозначно определять количество активаторов на носителе. Предварительная сушка не позволяет точно определять количество обезвоженной соли, т.к. на носителе остается часть влаги, которая искажает истинный вес носителя с сухой солью и вносит ошибку в определение количества активатора на носителе.

Количество активатора на фрагменте носителя, являющегося частью предварительно пропитанного цельного носителя, невозможно определить без определения начального веса фрагмента носителя. Это невозможно сделать, не нарушив целостность носителя. Если это сделать, то носитель распадается на несколько независимых частей, являющихся самостоятельными носителями, а не частями (фрагментами) единого цельного носителя. Кроме того, вычленение из прокаленного цельного носителя определенного фрагмента тоже не позволяет определять количество активатора на фрагменте носителя, т.к. высушенная соль после прокаливании цельного безвозвратно переходит в активатор (оксид металла).

В основу изобретения поставлена задача усовершенствования способа определения количества активатора на керамическом блочном носителе или его фрагменте, в котором, благодаря введению операций по дополнительной сушке до постоянного веса носителя или его фрагмента после пропитки и предварительной сушки их и взвешиванию носителя или его фрагмента перед прокаливанием, обеспечивается достоверный анализ на содержание активатора на них и за счет этого уменьшается ошибка в определении концентрации активатора при массовом производстве катализатора.

Поставленная задача решена тем, что в способе определения количества активатора на керамическом блочном носителе или его фрагменте, включающем пропитку рас-

творами солей, предварительную сушку, прокаливание и охлаждение носителя или его фрагмента с последующим их взвешиванием, согласно изобретению, после предварительной сушки осуществляют дополнительную сушку до постоянного веса цельного носителя или его фрагмента, вырезанного из цельного носителя после предварительной сушки, а затем взвешивание.

Дополнительным отличием является то, что определение количества активатора δ на цельном керамическом блочном носителе или его фрагменте осуществляют по формуле:

$$\delta = K \left(\frac{A + D}{A + a} - 1 \right) \cdot 100\%,$$

где K – коэффициент пропорциональности;
 $A + D$ – вес носителя (или его фрагмента) с солью после дополнительной сушки, г;
 $A + a$ – вес носителя (или его фрагмента) с активатором после прокаливании, г.

Достоверное определение количества активатора на цельном носителе или его фрагменте становится возможным, благодаря определению точного веса цельного носителя или его фрагмента с солью после их полного обезвоживания за счет дополнительной сушки до постоянного веса. Кроме того, количество газовой фазы, образовавшейся при прокаливании высушенной соли, строго эквивалентно количеству активатора на цельном носителе или его фрагменте после прокаливании, т.к., например, нитраты циркония или редкоземельных элементов при прокаливании разлагаются с образованием оксидов азота (газовая фаза) и оксидов металлов в строго стехиометрическом соотношении. Зная весовое значение газовой фазы по убыли высушенного носителя или его фрагмента при прокаливании, можно определять количество активатора не прибегая к процедуре взвешивания носителя перед пропиткой.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом. Керамический блочный носитель сотовой структуры погружают в пропиточный раствор известной концентрации и объема на определенное время, по истечению которого его вынимают и сушат при 110°C . Для того, чтобы определить количество активатора на цельном носителе или его фрагменте, этот носитель или его фрагмент, вырезанный из предварительно высушенного цельного носителя, дополнительно сушат при 110°C до полного обезвоживания, т.е. до постоянного веса, и взвешивают. Этим взвешиванием определяют вес цельного носителя с сухой солью или вес фрагмента носителя с сухой солью.

Далее цельный носитель или его фрагмент прокаливают на воздухе при 700°C два часа; при этом происходит выделение газовой фазы при разложении солей с образованием активатора (оксиды металлов). После остывания до комнатной температуры цельный носитель или его фрагмент взвешивают. Этим взвешиванием определяют суммарный вес носителя или его фрагмента с активатором. По результатам двух вышеуказанных взвешиваний определяют количество активатора δ_1 на цельном носителе или его фрагменте по формуле:

$$\delta_1 = K \left(\frac{A + D}{A + a} - 1 \right) \cdot 100\%.$$

Обычно содержание активатора в катализаторе δ_1 в виде оксидов металлов (мас. %) определяют известным классическим соотношением:

$$\delta_1 = \frac{a}{A + a} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где A – вес носителя, г;

a – количество активатора на носителе, г.

После пропитки носителя растворами соответствующих солей и его полного обезвоживания (сушка при 110°C) получает равенство

$$A + D = A + a + c, \quad (2)$$

где D – вес сухой соли (ацетат, нитрат, карбонат и др.) на носителе, г;

c – убыль веса носителя или его фрагмента с сухой солью после их прокалывания, равна весу газовой фазы, г.

Отсюда

$$a = D - c. \quad (3)$$

Нетрудно заметить, что между величинами a и c имеется устойчивая взаимосвязь, т.к. при разложении соли количество оксида металла (активатор) строго пропорционально количеству газовой фазы (оксиды азота, диоксид углерода и др.), образующейся при разложении вышеуказанных солей.

$$a = K \cdot c, \quad (4)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Этот коэффициент зависит от качественного состава раствора пропитки и определяют его опытным путем через известный прием калибровки. Эта процедура заключается во взвешивании различных объемов соответствующего раствора после полного его обезвоживания (сушка при 110°C) и после прокалывания, что позволяет установить соотношение между весовым количеством газа, выделившегося при прокалывании сухой соли, и количеством образовавшегося оксида металла (активатор) после прокалывания. Тогда после математических преобразова-

ний экспериментальную величину δ_1 определяют из простого соотношения:

$$\delta_1 = K \left(\frac{A + D}{A + a} - 1 \right) \cdot 100\%. \quad (5)$$

Таким образом, для определения концентрации активатора на реальном носителе или его фрагменте, проводят всего два взвешивания – носителя или его фрагмента с высушенной солью ($A + D$) и носителя или его фрагмента с активатором после прокалывания ($A + a$). Отсюда следует, что нет необходимости знать начальный вес носителя или его фрагмента до пропитки, благодаря чему указанным способом определяют количество оксидов металлов в любой части керамического блочного носителя сотовой структуры.

Пример 1 (на прототип). Цилиндрический блочный носитель сотовой структуры высотой 86 мм, объемом 34,8 см³ и весом 27,8 г погружают в водный раствор нитрата циркония объемом 4,9 мл с концентрацией 68 г/л (в пересчете на диоксид циркония). После полной пропитки носитель сушат при 110°C, прокалывают при 700°C, остужают до комнатной температуры, взвешивают и известным весовым методом, по разнице веса исходного носителя до пропитки и веса носителя после прокалывания, определяют количество активатора (диоксид циркония) на цельном блочном носителе. Относительное количество активатора, отвечающее усредненной концентрации его по всему объему цельного носителя, в процентном выражении, равно 1,14 мас. %. По концентрации и количеству раствора пропитки, исходному весу носителя до пропитки и его весу после прокалывания дополнительно определяют количество диоксида циркония на носителе, оно равно 1,19 мас. %.

Пример 2 (по предлагаемому способу). Цилиндрический блочный носитель высотой 86 мм и объемом 35,2 см³ погружают в 5,0 мл водного раствора нитрата циркония с концентрацией 68 г/л. После полной пропитки носитель предварительно сушат при 110°C, после чего разрезают следующим образом: сначала по вертикали на две приблизительно равные части высотой 86 мм, одну из которых затем разрезают по горизонтали на четыре равные части высотой 21 мм. Далее эти фрагменты дополнительно сушат при 110°C до постоянного веса, взвешивают, прокалывают при 700°C, остужают и еще раз взвешивают все 5 частей цельного носителя. По разнице веса фрагментов носителя с высушенной солью и веса этих же фрагментов после прокалки с активатором (уравнение 5; $K = 1,55$) определяют количе-

ство диоксида циркония в каждом фрагменте носителя (для части носителя, разрезанного на 4 меньших фрагмента, счет фрагментов идет от нижнего участка вверх по высоте носителя). Для фрагментов высотой 21 мм величины δ_1 равны $\delta_1 - 1,27$ мас.%, $\delta_2 - 1,26$ мас.%, $\delta_3 - 1,12$ мас.%, $\delta_4 - 1,15$ мас.%; среднеарифметическое экспериментальных значений величин концентрации диоксида циркония $\delta_{\text{ср}}$ равно 1,20 мас.% от массы носителя высотой 86 мм. Вторая часть исходного носителя на фрагменты не разрезалась и прокаливалась после дополнительной сушки; концентрация диоксида циркония на нем равна 1,22 мас.%. Ошибка в определении концентрации активатора составляет 1,6% отн.

Примеры 3–5. Три образца носителя высотой 86 мм погружают в рассчитанные объемы смеси растворов нитратов церия, лантана и празеодима при их различном соотношении с суммарной концентрацией (в пересчете на оксиды редкоземельных элементов) 380 г/л, 229 г/л и 198 г/л. После полной пропитки и предварительной сушки каждый цельный носитель разрезают по вертикали на две части, из которых одну еще раз по горизонтали на 4 равных части. Далее проводят те же операции, что и в примере 2. Результаты определения количества активатора (оксиды редкоземельных элементов или диоксид циркония) на каждом фрагменте каждого носителя сведены в таблицу. Здесь К – коэффициент пропорциональности для каждого раствора, а δ – усредненная концентрация активатора по всему

объему носителя, $\delta_{\text{ср}}$ – средняя концентрация оксидов по четырем фрагментам.

При сопоставлении экспериментальных результатов, приведенных в примерах 1 и 2 видно, что при идентичных условиях пропитки двух носителей из одинаковых по качеству растворов при определении на носителе количества активатора по известному и предлагаемому способам получают близкие результаты по процентным значениям количества диоксида циркония. Этот вывод подкрепляется и значениями $\delta_{\text{ср}}$ и δ по четырем фрагментам в примере 2.

Из данных таблицы можно сделать вывод о хорошем совпадении экспериментальных величин $\delta_{\text{ср}}$ и δ концентраций активаторов в виде смеси оксидов редкоземельных элементов, что иллюстрируется примерами № 3–5 для растворов различного качественного состава. Ошибка в определении количества активатора по предлагаемому способу составляет 1,31%–2,18% отн., против 4,20% отн. у прототипа.

Совокупность приведенных экспериментальных данных свидетельствует о правомерности использования предлагаемого способа для определения количества активатора как по всему объему носителя, так и в любой части керамического блочного носителя. Проведение операции по дополнительной сушке цельного носителя или его фрагмента до полного обезвоживания, т.е. до постоянного веса, повышает точность в определении содержания количества активатора на керамическом блочном катализаторе.

Значения концентраций активаторов по фрагментам носителя

№ примера	Концентрация, г/л	М*	К	Концентрация оксидов, мас. %						Ошибка, отн. %
				δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	$\delta_{\text{ср}}$	δ	
1	68	–	–	–	–	–	–	1,14	1,19	4,20
2	68	–	1,55	1,27	1,26	1,12	1,15	1,20	1,22	1,60
3	380	10 12 16	0,91	5,26	3,41	5,20	8,07	5,48	5,61	2,31
4	229	10 10 12	0,77	2,24	3,90	4,40	2,75	3,36	3,28	2,38
5	198	10 10 10	0,61	1,08	2,26	3,64	5,18	3,04	3,08	1,31

М* – объемное соотношение нитратов церия, лантана и празеодима в растворе пропитки

Упорядник

Техред М.Келемеш

Корректор О. Кравцова

Замовлення 4506

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101