

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042187**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.23

(21) Номер заявки
202191959

(22) Дата подачи заявки
2020.02.24

(51) Int. Cl. **B01D 53/86** (2006.01)
B01D 53/88 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ АЛКАНОВ**

(31) **1902506.3**

(32) **2019.02.25**

(33) **GB**

(43) **2021.11.11**

(86) **PCT/EP2020/054794**

(87) **WO 2020/173885 2020.09.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЗЕ КВИН'С ЮНИВЕРСИТИ ОФ
БЕЛФАСТ (GB)**

(72) Изобретатель:
Руни Дэвид, Морган Кевин (GB)

(74) Представитель:
**Гизатуллин Ш.Ф., Угрюмов В.М.,
Строкова О.В., Гизатуллина Е.М. (RU)**

(56) EP-A1-1994985
US-A1-2005044847
US-A1-2011123423
WO-A1-0162307
US-A1-2005129589

(57) Изобретение обеспечивает способ каталитического окисления алканов, в котором катализатор содержит фотоактивный материал, активируемый при облучении катализатора УФ-излучением. В частности, способ предназначен для каталитического окисления алкана C₁-C₅ с использованием катализатора окисления, содержащего фотоактивный материал, при этом указанный способ включает стадии: а) активации фотоактивного материала путем облучения катализатора УФ-излучением; и б) контактирования активированного катализатора с газообразным сырьевым потоком, содержащим некоторое количество алкана C₁-C₅, при температуре от 150 до 600°C.

B1

042187

042187

B1

Изобретение относится к окислению алканов. В частности, настоящее изобретение относится к каталитическому окислению алканов, где катализатор содержит фотоактивный материал, который активируется при облучении катализатора УФ-излучением.

Большие объемы загрязнения воздуха, как полагают, являются результатом использования углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания, в частности в дизельных двигателях. Выбросы из таких двигателей, как известно, во многом способствуют загрязнению воздуха, например, в виде парниковых газов или за счет образования смога.

Технология Dual-Fuel, которая может заменить до 90% дизельного топлива природным газом, или специальные двигатели, работающие на природном газе, дают возможность сократить выбросы (на 25% меньше углекислого газа на кВтч), при этом дополнительное экономическое преимущество состоит в том, что стоимость природного газа значительно ниже стоимости дизельного топлива в литровом эквиваленте. Кроме того, при использовании в основном топлива на основе метана, такого как природный газ и/или биометан, обычно образуется значительно меньше твердых частиц, чем при использовании бензина, дизельного топлива или других видов биотоплива.

Однако из-за жестких норм выбросов выбросы углеводородов из двигателей, и метана в особенности, представляют проблему, которая препятствует широкому применению таких видов топлива. Несмотря на то, что автомобили, работающие на природном газе, предлагают потенциальное сокращение некоторых выбросов (например, CO_2 и твердых частиц), метан в 25-30 раз хуже для окружающей среды в качестве парникового газа по сравнению с CO_2 . Как правило, даже самые лучшие двигатели внутреннего сгорания достигают только 98% полноты сгорания природного газа. В некоторых случаях это является недостаточным, даже с помощью существующих катализаторов, чтобы снизить выбросы и соответствовать законодательным ограничениям.

Нежелательные выбросы углеводородов также могут образовываться при использовании обычных бензиновых и дизельных двигателей, и особое внимание в мире уделяется сокращению выбросов дизельных двигателей после скандала с выбросами дизельных двигателей в 2017 году.

Таким образом, существует потребность в способах обеспечения стабильного и высокоэффективного удаления несгоревших углеводородов, таких как метан, например, встраивания в выхлопную систему двигателей.

Основными проблемами для окисления метана являются требуемая температура и дезактивация катализатора. Полагают, что основной причиной дезактивации типичных катализаторов окисления метана является присутствие водяного пара, например, в потоках выхлопных газов. Это приводит к значительному снижению конверсии метана за относительно короткие периоды времени, что означает, что в случае выбросов выхлопных газов из двигателей, законодательно установленные предельные значения обычно превышаются за время срока службы двигателя. Хотя возможно регенерировать эти катализаторы до некоторой степени, полная активность никогда не восстановится, и дезактивация всегда будет возникать повторно, причем любая восстановленная активность будет, как правило, ниже, чем до регенерации.

Кроме того, для окисления метана обычно требуются высокие температуры, составляющие по меньшей мере 400°C , что может снижать эффективность систем, уменьшающих загрязнения, в условиях, когда сырьевые потоки, такие как выхлопные газы, поступают при более низких температурах. Следовательно, также существует потребность в способах более эффективного удаления углеводородов из сырьевых потоков, которые подаются при температурах, типичных для потоков выхлопных газов, образующихся в процессах сгорания углеводородов.

Неожиданно было обнаружено, что проблемы дезактивации, связанной с присутствием воды в сырьевом потоке, образующемся в процессе окисления углеводородов, могут быть устранены путем использования катализатора окисления, содержащего фотоактивный материал, который может быть активирован УФ (ультрафиолетовым) излучением, и контактирования сырьевого потока с катализатором в конкретном температурном диапазоне. Также было обнаружено, что окисление углеводородов может быть успешно проведено при температурах, обычно ассоциированных с потоками выхлопных газов, образующихся при сгорании углеводородов.

Таким образом, согласно первому аспекту изобретения обеспечен способ каталитического окисления алкана $\text{C}_1\text{-C}_5$ с использованием катализатора окисления, содержащего фотоактивный материал, при этом указанный способ включает следующие стадии:

- a) активацию фотоактивного материала путем облучения катализатора УФ-излучением; и
- b) контактирование активированного катализатора с газообразным сырьевым потоком, содержащим некоторое количество алкана $\text{C}_1\text{-C}_5$, при температуре от 150 до 600°C .

В еще одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает устройство для применения в каталитическом окислении алкана $\text{C}_1\text{-C}_5$, присутствующего в газообразном сырьевом потоке, при этом указанное устройство содержит:

- a) катализатор окисления, выполненный с возможностью каталитического окисления алкана $\text{C}_1\text{-C}_5$, присутствующего в газообразном сырьевом потоке, при температурах до 600°C , при этом катализатор окисления содержит фотоактивный материал;

b) средства, генерирующие УФ-излучение, выполненные с возможностью облучения фотоактивного материала; и

c) корпус, внутри которого расположен катализатор окисления и внутри которого может передаваться УФ-излучение от средств, генерирующих УФ-излучение, при этом корпус выполнен с возможностью приема поступающего газообразного сырьевого потока, содержащего алкан C_1-C_5 .

В другом аспекте изобретение обеспечивает выхлопную систему для двигателя внутреннего сгорания для приведения в действие автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна, содержащую устройство, описанное в настоящем документе.

Путем использования катализатора окисления, содержащего фотоактивный материал, активации фотоактивного материала с использованием УФ-излучения и контактирования катализатора с сырьевым потоком при температуре от 150 до 600°C в соответствии со способом по изобретению, стабильность катализатора в присутствии воды и/или при более высоких температурах может быть улучшена. Не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, полагают, что путем активации фотоактивного материала с помощью УФ-излучения можно, по меньшей мере, частично предотвратить адсорбцию воды на активных участках окисления катализатора путем восстановления воды на фотоактивном материале с образованием водорода. Образование водорода по этому механизму также может быть выгодным, поскольку известно, что водород способствует окислению углеводородов. Опять же, не желая быть связанными какой-либо конкретной теорией, полагают, что водород может способствовать окислению углеводородов либо за счет экзотермической реакции для повышения локальной температуры, либо за счет действия восстановлению оксидов металлов в катализаторе до более активных видов.

Следует понимать, что упоминаемый в настоящем документе фотоактивный материал относится к фотокаталитическому материалу, который демонстрирует активность при УФ-облучении, т.е. материалу, который активируется, по меньшей мере частично, при облучении УФ-излучением. Не желая ограничиваться какой-либо конкретной теорией, следует понимать, что фотоактивные материалы обычно активируются путем возбуждения электронов с образованием положительно заряженных "дырок" в валентной зоне материала. Тогда могут происходить реакции между возбужденными электронами или дырками и химическими веществами с образованием радикалов.

Следует понимать, что упоминаемое в настоящем документе окисление алкана C_1-C_5 относится главным образом к полному окислению алкана с образованием CO_2 и воды, и/или неполному окислению алкана с образованием CO и водорода.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления активация фотоактивного материала на стадии (а) может быть выполнена при отсутствии газообразного сырьевого потока, содержащего некоторое количество алкана C_1-C_5 . Например, активация может быть выполнена в присутствии воздуха или в условиях по меньшей мере частичного вакуума. В других предпочтительных вариантах осуществления фотоактивный материал может быть активирован на стадии (а) в присутствии газообразного сырьевого потока, содержащего некоторое количество алкана C_1-C_5 .

Фотоактивный материал предпочтительно активируют на стадии а) при практически полном отсутствии водяного пара, например, в присутствии потока, содержащего менее 5% по объему водяного пара, предпочтительно менее 2% по объему водяного пара, более предпочтительно менее 1% по объему водяного пара. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления фотоактивный материал активируют на стадии (а) в присутствии по существу сухого сырья, например, сырья, содержащего менее 0,5% водяного пара и предпочтительно менее 0,1% водяного пара, или при пониженном давлении. Следует учесть, что содержание воды в потоке может быть определено любым подходящим способом, и такие способы известны специалистам в данной области. Например, содержание воды может быть измерено непосредственно с помощью инфракрасной или масс-спектрологии, или может быть измерено косвенно путем расчетов баланса массы. Содержание воды может быть также измерено с помощью гигрометра, и такие гигрометры известны в данной области.

В некоторых вариантах осуществления активацию на стадии (а) проводят в статической атмосфере, которая может быть по существу сухой, как определено ранее. Например, если сырьевой поток содержит выхлопные газы двигателя, активация может быть проведена, по меньшей мере частично, до того, как газы из двигателя достигнут катализатора, например до или во время процесса запуска двигателя.

Предпочтительно фотоактивный материал катализатора окисления облучают с перерывами или непрерывно УФ-излучением во время контакта с газообразным сырьевым потоком, содержащим некоторое количество алкана C_1-C_5 , на стадии b). Следует понимать, что облучение с перерывами фотоактивного материала может позволить поддерживать непрерывную активность фотоактивного материала, при этом экономя энергию за счет избегания постоянного облучения. Следует понимать, что время облучения с перерывами будет зависеть от срока службы катализатора окисления, и оно может варьироваться в зависимости от конкретного используемого катализатора. В некоторых случаях фотоактивный материал сначала может быть облучен на стадии а) в течение периода, составляющего по меньшей мере около 10 мин, предпочтительно по меньшей мере около 30 мин и вплоть до около 2 ч, предпочтительно до около 1 ч, с последующим проведением стадии b) без дополнительного облучения в течение по меньшей мере около 3 ч, предпочтительно по меньшей мере около 4 ч. Также будет понятно, что любые стадии облучения с

перерывами, следующие после начальной активации, могут быть по существу такими же, как описано в настоящем документе в отношении облучения, используемого на стадии а), и для таких дополнительных стадий облучения условия будут, как правило, такими же, как условия, применяемые на стадии б).

Используемое в способе УФ-излучение может иметь любую подходящую частоту, и следует понимать, что УФ-излучение, упоминаемое в настоящем документе, будет означать излучение, имеющее длину волны в диапазоне от 10 до 450 нм. В предпочтительных вариантах осуществления облучение на стадии а) осуществляют с помощью УФ-излучения, имеющего длину волны от 150 до 450 нм, предпочтительно от 280 до 450 нм, более предпочтительно от 350 до 400 нм, например от 375 до 395 нм.

УФ-излучение может быть обеспечено с помощью любых подходящих средств, генерирующих УФ-излучение, например люминесцентных ламп с УФ-излучением, ламп накаливания, таких как галогенные лампы, газоразрядные лампы и светодиодные источники. Предпочтительно средство, генерирующее УФ-излучение, содержит светодиодный источник. Может быть использован любой подходящий светодиодный источник УФ-излучения, и такие светодиодные источники УФ-излучения известны специалисту в данной области. Подходящие светодиодные источники могут включать, например, полупроводниковые устройства с р-п-переходом, которые могут содержать такие материалы, как арсенид галлия (GaAs), фосфид арсенида галлия (GaAsP), фосфид галлия (GaP) или нитрид индия-галлия (InGaN). В некоторых вариантах осуществления средством, генерирующим УФ-излучение, представляет собой лазер. Как будет понятно, средство, генерирующее УФ-излучение, будет подходящим для генерации излучения, имеющего длины волн, указанные ранее в настоящем документе.

Следует понимать, что средства, генерирующие УФ-излучение, могут быть выполнены с возможностью прямого или непрямого облучения фотоактивного материала, и, таким образом, средства, генерирующие УФ-излучение, могут быть обеспечены в месте расположения фотоактивного материала (т.е. *in situ*) или в месте, удаленном от фотоактивного материала. Также будет понятно, что УФ-излучение, облучаемое фотоактивный материал, может быть обеспечено от множества средств, генерирующих УФ-излучение, например, в форме массива источников УФ-излучения.

Также будет понятно, что, когда средство, генерирующее УФ-излучение, находится на удалении от фотоактивного материала, УФ-излучение может передаваться от генерирующего средства к фотоактивному материалу с использованием оптики, например, по оптическому волокну. В предпочтительных вариантах осуществления УФ-излучение передается фотоактивному материалу по одному или нескольким оптическим волокнам. Используя оптические волокна для удаленной доставки УФ-излучения, можно избежать любого нарушения течения сырьевого газа над катализатором, которое может быть вызвано генерирующим средством, расположенным *in situ*, и УФ-излучение может быть легче доставлено в недоступные участки поверхности катализатора, например, в несколько положений внутри монолита катализатора. Кроме того, это позволяет средству, генерирующему УФ-излучение, и любой электронике избежать воздействия тепла, связанного с катализатором, тем самым уменьшить связанное с теплом повреждение или деградацию средства, генерирующего УФ-излучение, и обеспечить его надежную работу.

Концентрация алканов C₁-C₅ в сырьевом потоке конкретно не ограничивается, и будет понятно, что концентрация может варьироваться в зависимости от конкретного источника газообразного сырьевого потока. В предпочтительных вариантах осуществления газообразный сырьевой поток содержит от 0,01 до 20% по объему алкана C₁-C₅, предпочтительно от 0,1 до 10,0% по объему, более предпочтительно от 0,5 до 5,0% по объему алкана C₁-C₅.

Алкан C₁-C₅, упоминаемый в настоящем документе, будет пониматься как углеводород, имеющий формулу C_nH_{2n+2}, в которой n равно от 1 до 5. Предпочтительно, алкан C₁-C₅ выбирают из алканов C₁-C₃ и их комбинаций, более предпочтительно алкан C₁-C₅ выбирают из метана, пропана или их комбинации, даже более предпочтительно алкан C₁-C₅ представляет собой метан.

Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления газообразный сырьевой поток содержит по меньшей мере 0,01% по объему метана, предпочтительно по меньшей мере 0,2% по объему метана, более предпочтительно по меньшей мере 0,3% по объему метана, например, по меньшей мере 0,5% по объему метана.

Следует понимать, что по сравнению с другими углеводородами, метан является стабильным и труднее окисляемым. Например, для окисления метана обычно требуются более высокие температуры, составляющие по меньшей мере 400°C. Используя способ по настоящему изобретению, неожиданно было обнаружено, что окисление метана может быть удобно проведено при более низких температурах.

Сырьевой поток может содержать водяной пар, и будет понятно, что сырьевые потоки, содержащие выхлопные газы, как правило, будут содержать некоторое количество водяного пара. В предпочтительных вариантах осуществления сырьевой поток содержит от 4,0 до 20,0% по объему водяного пара, предпочтительно от 5,0 до 15,0% по объему водяного пара, более предпочтительно от 5 до 10,0% по объему водяного пара. Как описано ранее, используя способ по настоящему изобретению можно выгодно уменьшить или избежать проблем дезактивации, связанной с присутствием воды в сырьевом потоке в процессе окисления углеводородов.

Хотя описанные в настоящем документе способы могут быть особенно выгодными для обработки сырьевых потоков, содержащих воду, следует понимать, что в некоторых вариантах осуществления ко-

личество воды может быть ограничено. Соответственно, в некоторых предпочтительных вариантах осуществления сырьевой поток может содержать менее 5% по объему водяного пара, например, менее 3% по объему или менее 1% по объему.

В целом, следует понимать, что общий состав сырьевого потока может варьироваться в зависимости от источника сырья. Как правило, в дополнение к возможным компонентам, описанным ранее в настоящем документе, сырьевой поток может содержать газы, обнаруживаемые в воздухе и/или те, которые образуются в процессах горения. Например, сырьевой поток может содержать газы, такие как азот, кислород, диоксид углерода и в некоторых случаях монооксид углерода. В частности, сырьевой поток может содержать кислород в количестве до 15% по объему и предпочтительно от 1 до 15% по объему. Сырьевой поток может также содержать диоксид углерода в количестве от 1 до 20% по объему, например от 10 до 15% по объему. Следует иметь в виду, что баланс сырья будет, как правило, состоять из азота. В частности, сырьевой поток может содержать около 20-80% по объему азота, например от 50% до 80% по объему азота, предпочтительно от 70% до 80% по объему азота.

Когда сырье содержит поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания, следует понимать, что состав сырья может в целом зависеть от отношения воздуха к топливу в двигателе. Предпочтительно, когда сырье содержит поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания, отношение воздуха к топливу дает величину λ (лямбда) (эквивалентное отношение воздух/топливо), равную от около 1 до около 4. Также следует понимать, что состав сырья, содержащего поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания, может варьироваться в зависимости от эффективности сгорания топлива в двигателе, которая для нестационарных двигателей, например в транспортных средствах, обычно может изменяться во время использования в зависимости от того, как двигатель работает.

Стадию контактирования b) подходящим образом проводят при температуре от 150 до 600°C. Предпочтительно стадию контактирования b) проводят при температуре по меньшей мере 175°C, предпочтительно по меньшей мере 200°C, более предпочтительно по меньшей мере 225°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 250°C. В некоторых случаях температура может составлять по меньшей мере 270°C.

Следует понимать, что температура, при которой проводят стадию контактирования b), может варьироваться в зависимости от природы сырья, например источника сырья или состава сырья. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления, когда сырьевой поток содержит водяной пар, стадию контактирования b) проводят при температуре по меньшей мере 200°C, например, когда сырьевой поток содержит более 5% по объему водяного пара, стадия контактирования b) может быть проведена при температуре по меньшей мере 250°C, например, по меньшей мере 270°C.

Следует понимать, что температура, при которой проводят стадию активации a), может быть любой подходящей температурой, и когда сырьевой поток представляет собой поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания, температура может соответствовать температуре выхлопных газов при холодном запуске двигателя, например от около 10°C до около 60°C. В некоторых вариантах осуществления стадия активации a) может быть проведена при температуре окружающей среды (обычно от около 10°C до около 30°C). В некоторых вариантах осуществления температура, при которой проводят стадию активации a), может быть такой, как описано в отношении стадии контактирования b). Например, стадия активации a) может быть проведена при той же температуре, которую применяют на стадии b), или может быть проведена при нагревании от более низкой температуры до температуры, при которой проводится стадия b). Например, когда сырьевой поток представляет собой поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания, стадия активации a), а также стадия b) могут быть проведены при температурах выхлопных газов. Когда используют дополнительную стадию реактивации, например, в виде одной или нескольких стадий облучения с перерывами, применяемых во время осуществления стадии b), будет понятно, что температура будет такой же, как используемая на стадии b).

Стадии a) и b) могут быть подходящим образом проведены при любом давлении, например, при давлении около атмосферного, т.е. около 1 бар абсолютного давления. Предпочтительно давление составляет менее 5 бар абсолютного давления, более предпочтительно менее 2 бар абсолютного давления, например, от 1 до 1,5 бар абсолютного давления.

Стадия контактирования b) может быть проведена в виде непрерывного процесса путем непрерывного пропускания сырьевого потока над катализатором окисления. Скорость подачи сырьевого потока над катализатором может представлять собой любую подходящую скорость подачи, и будет понятно, что скорость подачи может варьироваться в зависимости от источника сырья. Скорость подачи газообразного сырьевого потока в единицах часовой объемной скорости газа (GHSV) (объем газообразного сырьевого потока/общий объем катализатора/час) подходящим образом находится в диапазоне от 50 до 60000 ч⁻¹, например, от 20000 до 50000 ч⁻¹.

Полагают, что преимущества настоящего изобретения обусловлены, по меньшей мере отчасти, неизвестной до сих пор комбинацией термического окисления алканов под влиянием окислительного катализа при повышенной температуре вместе с фотокатализом, обеспеченным фотоактивным материалом. Катализатор окисления, содержащий фотоактивный материал, может представлять собой любой подходящий катализатор, который может быть использован для катализа окисления алканов при температурах

в соответствии со способом по изобретению.

Следует понимать, что катализатор окисления обычно содержит термически активный компонент, способный окислять алканы при высоких температурах, в дополнение к фотоактивному материалу. Предпочтительно катализатор окисления содержит один или несколько металлов, выбранных из рутения, палладия, платины, золота, серебра, родия, иридия, рения, марганца, хрома, никеля, железа, молибдена, вольфрама, циркония, галлия, тория, лантана, церия и их смесей. Более предпочтительно катализатор окисления содержит палладий. В других предпочтительных вариантах осуществления катализатор окисления содержит по меньшей мере два разных металла, например катализатор окисления может содержать дополнительный металл в качестве, например, промотора, при этом предпочтительно два металла выбирают из палладия, платины, золота, серебра, родия, иридия и рения, более предпочтительно по меньшей мере два разных металла включают палладий и платину. Было обнаружено, что эти комбинации металлов особенно эффективны с точки зрения повышения эффективности конверсии алканов при температурах контактирования, находящихся в нижней части диапазона, которые могут быть использованы в соответствии со стадией b) способа по изобретению.

Предпочтительно фотоактивный материал представляет собой фотоактивный материал, выбранный из оксидов переходных металлов и их комбинаций. В особенно предпочтительных вариантах осуществления фотокатализатор содержит фотоактивный материал, выбранный из TiO_2 , WO_2 , CoO и их комбинаций. Наиболее предпочтительно фотоактивный материал содержит или в основном состоит из TiO_2 . Фотоактивный материал может быть образован *in situ* из предшественника, например, коллоидной смеси, содержащей анатаз и рутил.

Соответственно, катализатор окисления может быть нанесенным или может быть нанесен на материал носителя. Фотоактивный материал может быть подходящим образом включен в катализатор окисления с образованием композита в том смысле, что атомы металла катализатора окисления заменяют атомы в структуре фотоактивного материала или материала носителя, или, альтернативно, металл может быть включен другими способами, например, путем осаждения на поверхности фотоактивного материала или материала носителя.

В предпочтительных вариантах осуществления материал носителя выбирают из диоксида кремния (например, пирогенный диоксид кремния), оксида алюминия, алюмосиликата, такого как цеолиты (например, ZSM-5 или морденит), оксида кремния-оксида алюминия, диоксида церия, диоксида титана, оксида галлия, диоксида циркония, оксида магния, оксида иттрия, оксида цинка, активированного угля, карбида кремния, карбида титана, фторполимерных смол, таких как Nation NR50, и их смесей. В предпочтительных вариантах осуществления материал носителя представляет собой оксид алюминия, алюмосиликат, такой как цеолит или морденит, диоксид циркония, оксид церия, диоксид кремния (например, пирогенный диоксид кремния), фторполимерные смолы, такие как Nation NR50, и их комбинации. Предпочтительно материал носителя представляет собой оксид алюминия или цеолит, такой как ZSM-5.

Материал носителя может быть подходящим образом представлен в форме порошка, гранулята, пеллет, экструдата или их комбинаций. В некоторых вариантах осуществления нанесенный фотокатализатор может быть сформирован в виде порошка, гранулята, пеллет, экструдата или их комбинаций.

Нанесенный катализатор окисления может быть изготовлен с помощью любого подходящего способа, известного специалисту. Например, он может быть изготовлен путем пропитки, осаждения или гелеобразования. Катализатор окисления может быть также изготовлен путем примешивания или замешивания материала носителя с растворимыми или нерастворимыми соединениями-предшественниками катализатора окисления перед экструзией, сушкой и прокаливанием продукта. Предпочтительно катализатор окисления изготавливают с использованием метода влажной пропитки, которому может способствовать обработка ультразвуком. Следует понимать, что соединения-предшественники катализатора окисления, упоминаемые в настоящем документе, относятся к одному или нескольким соединениям-предшественникам, которые могут образовывать фотоактивный материал, а также термически активный компонент.

Подходящий способ пропитки, например, включает пропитку материала носителя соединением-предшественником фотоактивного материала и/или термически активным компонентом, который является термически разлагаемым до оксидной и/или металлической формы. Будет понятно, что фотоактивный материал и/или термически активный компонент может быть также предпочтительно поверхностно импрегнирован в носитель в его активной форме, например в виде оксида металла. Предпочтительно фотоактивный материал поверхностно импрегнируют в носитель в форме оксида металла. Можно использовать любой подходящий метод пропитки, включая метод пропитки по влагоёмкости или метод избыточного раствора, оба из которых хорошо известны в данной области. Метод пропитки по влагоёмкости называется так потому, что он требует, чтобы объем пропитывающего раствора был заранее определен таким образом, чтобы обеспечить минимальный объем раствора, необходимый лишь для смачивания всей поверхности носителя без избытка жидкости. Метод избыточного раствора, как следует из названия, требует избытка пропитывающего раствора, после чего растворитель удаляют, как правило, путем выпаривания.

Пропитывающий раствор или суспензия может подходящим образом представлять собой водный

или неводный органический раствор или суспензию соединения-предшественника или фотоактивного материала. Подходящие неводные органические растворители включают, например, спирты, кетоны, жидкие парафиновые углеводороды и простые эфиры. Альтернативно, можно использовать водные органические растворы или суспензии, например, водный спиртовой раствор или суспензию.

Пропитку можно проводить с использованием материала носителя, который находится в порошковой, гранулированной или пеллетированной форме. Альтернативно, пропитка может быть проведена с использованием материала носителя, который находится в виде экструдата, имеющего определенную форму. Вышеупомянутая пропитка экструдата, имеющего определенную форму, относится к химическому нанесению катализатора на поверхность экструдата, например, экструдата, содержащего одно или несколько формованных изделий из материала носителя, как описано ранее, например, формованных изделий из оксида алюминия или цеолита.

Альтернативно, когда предварительно сформированный физический носитель, который в некоторых случаях может представлять собой экструдат, является покрытым (т.е. физическое, а не химическое нанесение), будет понятно, что физический носитель может контактировать с покрывающим раствором или суспензией, содержащей катализатор окисления или его предшественники, любыми подходящими способами, включая, например, нанесение покрытия методом "wash coating". Примеры способов покрытия монолитной физической подложки также подробно описаны ниже.

Когда порошок или гранулят материала подложки пропитывают, этот порошок или гранулят может быть смешан с пропитывающим раствором или суспензией с помощью любого подходящего способа, известного специалисту, например, путем добавления порошка или гранулята в емкость с пропитывающим раствором или суспензией и перемешивания или обработки ультразвуком. Когда стадия экструзии следует непосредственно после пропитки порошка или гранулята, смесь порошка или гранулята и пропитывающего раствора или суспензии может быть дополнительно обработана, если она еще не находится в форме, пригодной для экструзии. Например, смесь может быть измельчена, чтобы уменьшить присутствие более крупных частиц, которые не могут быть легко экструдированы, или присутствие которых в противном случае ухудшило бы физические свойства получаемого в результате экструдата. Измельчение обычно включает формирование пасты, которая является подходящей для формования путем экструзии. Любое подходящее устройство для измельчения или замешивания, или способ, который известен квалифицированному специалисту, можно использовать для измельчения в контексте настоящего изобретения. Например, в некоторых случаях можно использовать пестик и ступку, или можно использовать механический или приводной растиратель. Следует понимать, что полное удаление связанного растворителя из пропитывающего раствора или суспензии может быть проведено для достижения полного осаждения после экструзии.

В вариантах осуществления, в которых стадию прокаливания выполняют на пропитанном порошке или грануляте, тем самым полностью удаляя растворитель из пропитывающего раствора или суспензии, прокаленный порошок или гранулят может быть также подвергнут дополнительной обработке для образования смеси, пригодной для экструзии. Например, подходящая для экструзии паста может быть получена путем объединения прокаленного порошка или гранулята с подходящим растворителем, например, растворителем, используемым для пропитки, и измельчения, как описано выше.

В некоторых вариантах осуществления экструдат или другой предварительно сформированный химический носитель, который пропитан катализатором, превращают в порошок или гранулят. Это может быть достигнуто любыми подходящими способами, известными специалисту в данной области. Например, пропитанный материал носителя, который в некоторых вариантах осуществления может представлять собой сухой экструдат, может быть раздроблен и/или измельчен/помолот.

Предпочтительные материалы носителя по существу не содержат посторонних металлов или элементов, которые могут негативно повлиять на каталитическую активность системы. Таким образом, предпочтительные материалы носителя имеют чистоту по меньшей мере 95% мас./мас., более предпочтительно по меньшей мере 99% мас./мас. Примеси предпочтительно составляют менее 1% мас./мас., более предпочтительно менее 0,60% мас./мас. и наиболее предпочтительно менее 0,30% мас./мас. Объем пор носителя предпочтительно составляет более 0,10 мл/г и предпочтительно более 0,15 мл/г. Средний радиус пор (до пропитки фотоактивным материалом или легирующим металлом) материала носителя обычно составляет от 10 до 500 Å, предпочтительно от 15 до 100 Å, более предпочтительно от 20 до 80 Å и наиболее предпочтительно от 25 до 40 Å. Площадь поверхности по БЭТ соответственно составляет от 2 до 1000 м²/г, предпочтительно от 10 до 600 м²/г, более предпочтительно от 300 до 600 м²/г и наиболее предпочтительно от 350 до 500 м²/г.

Площадь поверхности по БЭТ, объем пор, распределение пор по размерам и средний радиус пор могут быть определены по изотерме адсорбции азота, определенной при 77К с использованием, например, анализатора статической объемной адсорбции Micromeritics TRISTAR 3000. Применяемый метод является приложением методов по стандартам Великобритании BS4359:часть 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" и BS7591:часть 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Method of evaluation by gas adsorption. Полученные данные могут быть уменьшены с использованием метода БЭТ (в диапазоне давлений 0,05-0,20 P/Po) и по методу Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (для диа-

метров пор 20-1000 Å) с получением соответственно удельной площади поверхности и распределения пор по размерам. Приемлемыми ссылками на методы уменьшения приведенные выше данных являются работы: S. Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, p309 (1938) и E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am Chem. Soc, 73, p373 (1951).

В предпочтительных вариантах осуществления, когда используется порошок материала носителя, порошок имеет средний диаметр частиц (d50) менее 50 мкм, предпочтительно менее 25 мкм. Диаметр частиц (d50) может быть соответствующим образом определен с помощью анализатора размера частиц (например, Microtrac S3500 Particle size analyser).

Предпочтительно катализатор окисления наносят на материал носителя, как описано, и нанесенный катализатор содержит от 10 до 40% фотоактивного материала по массе нанесенного катализатора, предпочтительно от 15 до 35%, более предпочтительно 20-30% фотоактивного материала по массе нанесенного катализатора.

Нагрузка термически активного компонента, такого как ранее упомянутые металлы, в катализатор окисления особо не ограничивается, и будет понятно, что количество используемых металлов может быть ограничено экономической эффективностью. Соответственно, когда катализатор окисления нанесен на материал носителя, один или несколько металлов, каждый, могут присутствовать на катализаторе окисления в количестве от 1 до 10% по массе катализатора, предпочтительно от 2 до 5% по массе катализатора.

Следует понимать, что нанесенный катализатор может быть использован в форме упакованного слоя порошка, гранулятов, пеллет или экструдатов, над которым пропускают сырьевой поток.

Нанесенный или ненанесенный катализатор окисления может быть нагружен на физическую структуру носителя, такую как монолитные носители катализаторов, которые известны специалисту в данной области. Следует понимать, что монолитный носитель, упоминаемый в настоящем документе, обычно представляет собой структуру, содержащую множество каналов, проходящих сквозь структуру, например, структуру в виде сот. Каналы могут подходящим образом иметь любую форму, например квадратную, шестиугольную или круглую. Плотность каналов может находиться в любом подходящем диапазоне и предпочтительно составляет от около 30 до 200 на см². Предпочтительно толщина стенки между каналами составляет от 0,05 до 0,30 мм. Такое расположение может обеспечить высокую открытую фронтальную поверхность от около 70 до 90% и может вызвать низкое обратное давление в автомобильных выхлопных системах.

Монолит может быть изготовлен из любого подходящего материала. Монолит может содержать металл, такой как нержавеющая сталь, или в некоторых вариантах осуществления может содержать керамический огнеупорный материал, такой как кордиерит. Следует понимать, что материал монолита в некоторых случаях может быть, по меньшей мере, частично проницаемым для УФ-излучения, чтобы обеспечить лучший доступ УФ-излучения к покрытым внутренним каналам монолита. Например, прозрачные керамические материалы описаны в "M. Schulz, Adv. Appl. Ceram., 108, p454 (2009)" and "X. Hao et al., Ceramics International, 41, p14130 (2015)".

Катализатор окисления может быть нагружен на монолит любым подходящим способом. Соответственно, нанесенный или ненанесенный катализатор окисления нагружают на монолит в виде "washcoat". Такое нанесение катализатора на монолит, как "washcoat", известно специалистам в данной области и обычно включает нанесение на монолит покрытия путем окунания в суспензии химически нанесенного или ненанесенного катализатора с последующей сушкой. Эти стадии можно повторить, чтобы получить желаемую нагрузку катализатора на монолит, и нагруженный катализатором монолит можно впоследствии прокалить. Пример нанесения "washcoat" на монолит можно найти, например, в "A Scarabello et al., Applied Catalysis B: Environmental, 174-175, p308 (2015)". Следует понимать, что нанесенный катализатор обычно находится в форме порошка для облегчения нанесения катализатора в виде "washcoat" на монолит.

В целом, когда нанесенный катализатор окисления нагружают на монолит, нанесенный катализатор может быть нагружен таким образом, чтобы обеспечить нагрузку нанесенного катализатора от около 15% до около 30% по массе катализатора и монолита. Предпочтительно катализатор окисления, нагруженный на монолит, содержит от 3 до 15% фотоактивного материала по массе катализатора и монолита, предпочтительно от 5 до 12%, более предпочтительно от 6 до 10% фотоактивного материала по массе катализатора и монолита. Аналогичным образом, когда используют монолит, катализатор окисления, нагруженный на монолит, может содержать термически активный компонент, такой как один или несколько металлов, описанных ранее, в количестве от 0,3 до 4% по массе катализатора и монолита, предпочтительно от 0,5 до 2% по массе катализатора и монолита.

Следует понимать, что различные компоненты катализатора окисления могут быть по отдельности или одновременно поверхностно включены в один и тот же материал носителя, или термически активный компонент может быть нанесен на фотоактивный материал с образованием катализатора. Например, один или несколько металлов, описанных ранее, могут быть поверхностно импрегнированы в фотоактивный материал или, в случае нанесенного катализатора, в материал носителя. Следует понимать, что стадии пропитки фотоактивного материала и металлов могут быть выполнены в любой подходящей последовательности, и некоторые стадии могут быть выполнены одновременно. Металл может быть добав-

лен на одной или нескольких стадиях изготовления катализатора, включая: во время осаждения в виде растворимого соединения; осаждения путем пропитки по влагоемкости; или после прокаливания катализатора. Фотоактивный материал может быть поверхностно импрегнирован в материал носителя или нагружен на монолит одновременно с одним или несколькими металлами, например из одного и того же пропитывающего раствора или суспензии, или на одной и той же стадии "washcoat", или металл может быть поверхностно импрегнирован в носитель на стадии, отдельной от фотоактивного материала. Альтернативно, один или несколько металлов могут быть поверхностно импрегнированы в фотоактивный материал с последующим поверхностным импрегнированием фотоактивного материала и металла в материал носителя или нагрузкой на монолит.

В предпочтительных вариантах осуществления катализатор окисления дополнительно содержит одну или несколько добавок, способствующих диспергированию, упрочняющих добавок и/или связующих.

Следует понимать, что источник газообразного сырьевого потока конкретно не ограничивается и может представлять собой любой подходящий поток, в котором желательно окисление углеводородов C_1-C_5 . В частности, источником газообразного сырьевого потока может быть любой поток, содержащий метан, где желательно окислить метан. Предпочтительно газообразный сырьевой поток представляет собой поток выхлопных газов, например поток выхлопных газов, образующихся в процессе сгорания углеводородов, например поток выхлопных газов из двигателя внутреннего сгорания. Следует понимать, что способ по настоящему изобретению может быть особенно полезным в случае применения для двигателя, который вырабатывает некоторое количество метана в выхлопном газе, например двухтопливного двигателя, использующего дизельное топливо и топливо на основе метана, такое как природный газ, или двигателя, работающего на природном газе. Таким образом, будет понятно, что газообразный сырьевой поток может подходящим образом содержать поток выхлопных газов, образующихся в процессе сгорания углеводородов, при использовании топлива на основе метана, такого как природный газ. Двухтопливный двигатель может, например, работать с потреблением дизельного топлива около 2,5-3 г в секунду и потреблением метана около 1-3,5 г в секунду. Таким образом, отношение потребления дизельного топлива к метану может подходящим образом варьироваться в диапазоне примерно от 5:1 до 1:2, например от 3:1 до 1:1,5. Предпочтительно поток выхлопных газов образуется из: i) двигателя, такого как двигатель, работающий на природном газе и/или пропане; или ii) генератора электроэнергии или комбинированного генератора тепла и электроэнергии (СНР).

Термин "природный газ" следует понимать как относящийся к углеводородному топливу, содержащему основную долю (т.е. более 50% по объему) метана. Таким образом, примеры включают топливо, содержащее по меньшей мере 60% по объему метана, предпочтительно по меньшей мере 70% по объему метана, более предпочтительно по меньшей мере 80% по объему метана. Обычно природный газ содержит от 60 до 90% по объему метана, при этом баланс содержит в основном углеводороды C_2-C_5 , азот и диоксид углерода, и в некоторых случаях сероводород.

В предпочтительных вариантах осуществления двигателя представляет собой двигатель внутреннего сгорания для автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна, и стадии а) и б) способа выполняются рядом с системой или внутри системы выхлопных газов автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна.

"Автомобильное транспортное средство" следует понимать как относящееся к любому наземному транспортному средству, обычно приводимому в движение, по меньшей мере частично, двигателем внутреннего сгорания. Например, автомобильные транспортные средства могут включать автомобили, мотоциклы, автобусы, грузовики и фуры. Термин "локомотивное транспортное средство" следует понимать как включающее любое транспортное средство, движущееся по фиксированным путям, например поезда или трамваи. Понятно, что термин "морское судно" включает любое водное транспортное средство, например, катера, подводные лодки, корабли или танкеры.

В дополнительном аспекте настоящее изобретение обеспечивает устройство для применения в каталитическом окислении алкана C_1-C_5 , присутствующего в газообразном сырьевом потоке, при этом указанное устройство содержит:

а) катализатор окисления, выполненный с возможностью каталитического окисления алкана C_1-C_5 , присутствующего в газообразном сырьевом потоке, при температурах до $600^{\circ}C$, при этом катализатор содержит фотоактивный материал;

б) средство, генерирующее УФ-излучение, выполненное с возможностью облучения фотоактивного материала; и

в) корпус, внутри которого расположен катализатор окисления и внутри которого может передаваться УФ-излучение от средства, генерирующего УФ-излучение, при этом корпус выполнен с возможностью приема газообразного сырьевого потока, содержащего алкан C_1-C_5 .

Следует принять во внимание, что катализатор окисления, средство, генерирующее УФ/излучение, газообразный сырьевой поток и любые другие элементы устройства могут быть по существу такими, как определено ранее в настоящем документе.

Упомянутый в настоящем документе "корпус" относится к любому конструктивному средству для размещения катализатора окисления и приема/размещения УФ-излучения от средства, генерирующего УФ-излучение, и которое подходит для частичного или временного сдерживания газообразного сырьевого потока. Корпус может соответствовать компоненту выхлопной системы двигателя, или части, которая подходит для модернизации таким образом, чтобы образовывать компонент выхлопной системы двигателя.

Катализатор окисления (нанесенный или нанесенный) расположен внутри корпуса, например, прикреплен к внутренней поверхности корпуса. Следует понимать, что во всех конфигурациях корпус будет подходящим образом иметь одно или несколько впускных отверстий и одно или несколько выпускных отверстий, через которые газообразный сырьевой поток может входить и выходить, соответственно.

В некоторых вариантах осуществления корпус может составлять часть структуры носителя, нагруженной катализатором, например, монолита, в котором внутренние каналы нагружены катализатором окисления и которые способны принимать УФ-излучение от средства, генерирующего УФ-излучение. В таком примере будет понятно, что присутствующие несколько впускных и выпускных отверстий, обеспечивающих течение газов, могут существовать в форме внутренних каналов монолита, определяющих извилистые пути, по которым могут течь газы. В альтернативных вариантах осуществления корпус может конструктивно отличаться от внутренней структуры носителя, такой как монолит, и заключать ее в себе (например, когда корпус соответствует внешней оболочке, окружающей структуру носителя).

Катализатор окисления расположен внутри корпуса таким образом, чтобы контактировать с газообразным сырьевым потоком, когда он протекает через корпус, и средство, генерирующее УФ-излучение, выполнено с возможностью обеспечения УФ-облучения катализатора во время работы. Предпочтительно катализатор окисления нанесен на монолитную структуру, расположенную внутри корпуса. В других предпочтительных вариантах осуществления средство, генерирующее УФ-излучение, может быть расположено снаружи корпуса и может передавать УФ-излучение внутрь корпуса, например, с помощью оптического волокна. В других вариантах осуществления средство, генерирующее УФ-излучение, расположено внутри самого корпуса, например, в виде УФ-лампы.

Следует понимать, что корпус может быть сформирован из одной секции/отделения или множества различных секций/отделений. Корпус может, например, содержать секцию/отделение, где расположен катализатор окисления, и отдельную секцию/отделение, где расположено средство, генерирующее УФ-излучение, при условии, что близость разных секций/отделений позволяет средству, генерирующему УФ-излучение, обеспечивать УФ-облучение катализатора окисления, содержащегося внутри корпуса.

Предпочтительно газообразный сырьевой поток представляет собой выхлопной газ, и корпус выполнен с возможностью присоединения по текучей среде к средству транспортировки выхлопного газа от источника выхлопного газа, такому как трубопровод, соединенный с выхлопной системой двигателя. Корпус и/или катализатор может быть расположен в любом подходящем месте в выхлопной системе. Предпочтительно корпус, в котором содержится катализатор окисления, расположен перед обычным каталитическим нейтрализатором, если он присутствует. Обычный каталитический нейтрализатор может, например, включать катализатор SCR. Размещение катализатора окисления перед обычным каталитическим нейтрализатором может уменьшить или помочь избежать дезактивации катализатора окисления из-за остаточных выбросов из каталитического нейтрализатора, например, если в потоке выхлопных газов присутствует избыток аммиака из катализатора SCR.

Двигатель может быть по существу таким, как определено в настоящем документе ранее. Например, двигатель может приводить в действие автомобильное транспортное средство, локомотивное транспортное средство или морское судно, и устройство выполнено с возможностью интеграции рядом или внутри выхлопной системы автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна.

Источник УФ-излучения может быть расположен любым подходящим образом, чтобы облучать фотоактивный материал катализатора окисления. Облучение может представлять собой прямое облучение или может быть непрямым, например, путем отражения, преломления или дифракции УФ-излучения до того, как оно попадет на катализатор. Источник УФ-излучения может подходящим образом располагаться до или после катализатора, или может располагаться между верхней и нижней границами катализатора, например, УФ-источник может располагаться, по меньшей мере, частично в пределах структуры катализатора, например, по меньшей мере, частично в пределах монолитной структуры или упакованного слоя. Когда источник УФ-излучения расположен в пределах структуры катализатора, может быть особенно выгодно обеспечить источник УФ-излучения через одно или несколько оптических волокон, таким образом, что основная часть средства, генерирующего УФ-излучение, может располагаться в другом месте, и количество вытесненного объема катализатора уменьшено. В некоторых вариантах осуществления, когда желателен физически более длинный путь течения через катализатор, например, когда течение сырьевого потока особенно высокое, катализатор может быть разделен на сегменты, при этом источник УФ-излучения располагается между различными сегментами катализатора, или УФ-излучение может быть обеспечено непрямым путем, например, через оптические волокна, в несколько точек на пути пото-

ка через катализатор.

В предпочтительных вариантах осуществления источник УФ-излучения содержит более чем один отдельный источник, предназначенный для облучения фотокатализатора. Например, источник УФ-излучения может содержать два или более УФ-источников, смещенных друг относительно друга и расположенных так, чтобы обеспечить перекрывающееся облучение в центре структуры катализатора. УФ-излучение, облучающее фотоактивный материал, может быть обеспечено массивом УФ-источников, например, массивом светодиодных источников УФ-излучения. Авторы изобретения обнаружили, что большая часть потока над катализатором проходит через центр структуры катализатора. Таким образом, путем обеспечения перекрывающегося облучения, как описано, активность катализатора в центре структуры катализатора, над которой присутствует увеличенный поток, может быть улучшена.

В предпочтительных вариантах осуществления корпус содержит внутреннюю поверхность, отражающую УФ-излучение. Следует понимать, что может быть использована любая подходящая отражающая поверхность, которая может выдерживать диапазон температур, используемых в соответствии с изобретением. Предпочтительно отражающая внутренняя поверхность содержит металлическую фольгу, металлический лист, зеркало, линзы, такие как стеклянные линзы, волоконная оптика или керамика. В некоторых случаях отражающая поверхность может быть предназначена для направления излучения от источника УФ-излучения на катализатор окисления. Например, когда источник УФ-излучения испускает излучение в нескольких направлениях, некоторые из которых не направлены на катализатор окисления, может быть обеспечена отражающая поверхность для направления большей части УФ-излучения на катализатор окисления. Например, когда источник УФ-излучения расположен выше или ниже катализатора окисления, отражающая поверхность может быть использована для направления соответствующего верхнего или нижнего излучения на катализатор. В некоторых вариантах осуществления одна или несколько отражающих поверхностей могут быть использованы для направления УФ-излучения от нескольких источников УФ-излучения в конкретную область катализатора окисления, где присутствует увеличенный поток, для обеспечения перекрывающегося облучения.

Дополнительный аспект обеспечивает выхлопную систему для двигателя внутреннего сгорания для приведения в действие автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна, содержащую устройство, как определено ранее в настоящем документе.

Далее изобретение будет описано со ссылкой на следующие примеры и со ссылкой на следующие фигуры, где

- фиг. 1 показывает схему лабораторной испытательной установки в соответствии с примерами 3 и 4;
- фиг. 2 - схематически показана испытательная установка с катализатором, встроенным в выхлопную систему транспортного средства, в соответствии с примером 5;
- фиг. 3 показывает другую схему испытательной установки с катализатором, интегрированным в выхлопную систему транспортного средства в соответствии с примером 5;
- фиг. 4 - график, показывающий эффект УФ-облучения в соответствии с примером 6;
- фиг. 5 - график, показывающий эффект УФ-облучения в соответствии с примером 7;
- фиг. 6 - график, показывающий сравнение пеллет катализатора с монолитом, имеющим покрытие, в соответствии с примером 8;
- фигура. 7 - график, показывающий окисление метана при различных температурах в соответствии с примером 9;
- фиг. 8 - график, показывающий превращение воды в водород в соответствии с примером 10;
- фиг. 9 - график, показывающий концентрацию метана в соответствии с примером 11;
- фиг. 10 - график, показывающий конверсию метана в соответствии с примером 11;
- фиг. 11 - график, показывающий концентрацию метана в соответствии с примером 12;
- фиг. 12 - график, показывающий конверсию метана в соответствии с примером 12; и
- фиг. 13 - график, показывающий конверсию метана в соответствии со сравнительным примером 1.

Примеры

Пример 1. Получение порошкового катализатора.

Катализатор получали методом влажной пропитки с помощью обработки ультразвуком. Цеолит ZSM-5 помещали в сосуд и в порошок добавляли массу раствора или суспензии предшественника металла (дигидрата нитрата палладия или гидроксида тетраамминплатины (II)), необходимую для получения нагрузки 5 мас.% палладия и 2 мас.% платины. Затем добавляли необходимое количество TiO_2 , чтобы получить нагрузку 25 мас.%, и порошковую смесь диспергировали в деионизированной воде (5 мл). Смесь обрабатывали ультразвуком при 80°C (ультразвуковая ванна Crest модель 200 НТ) с частотой 45 кГц в течение 3 ч и в результате получали однородную пасту. Все смеси сушили при 120°C в течение ночи в печи перед прокаливанием на воздухе при 500°C в печи в течение 4 ч с линейной скоростью нагрева 2°C мин⁻¹. Порошкообразный катализатор имел размер частиц в диапазоне от 250 до 425 мкм.

Пример 2. Получение монолита катализатора.

Катализатор, изготовленный в соответствии с примером 1, нагружали на монолит кордиерита (400 cps/62 ячейки на см², толщина стенки 0,07 мм) в качестве "washcoat", чтобы обеспечить нагрузку катализатора на монолит 18,6 мас.%.

Пример 3. Общая методика лабораторных испытаний.

На фиг. 1 показано схематическое изображение лабораторной установки для испытания катализатора. Как показано на фиг. 1, газообразный сырьевой поток подается в кварцевую трубку (внешний диаметр 22 мм), содержащую упакованный слой порошкообразного катализатора 108, изготовленного в соответствии с общей методикой, описанной выше, или монолит с покрытием. Кварцевая трубка, содержащая катализатор, находится внутри трубки из нержавеющей стали, которая сама находится внутри трубчатой печи 102 для нагрева катализатора и сырьевого потока, и источники УФ-излучения расположены по обе стороны от катализатора, внутри стальной трубки, но снаружи кварцевой трубки для облучения катализатора. Газовый поток, выходящий из трубки после прохождения над катализатором, затем направляется в масс-спектрометр для анализа. Когда используют монолит, упакованный слой порошкообразного катализатора заменяют монолитом, отрезанным таким образом, чтобы подходить для трубки из нержавеющей стали, при этом длина монолита составляет 20 мм.

Газообразный сырьевой поток состоял из 0,5% метана, 10% кислорода, 5% неона, сухой или содержащий 1-10% воды, и оставшимся балансом являлся аргон. Конверсию метана рассчитывали путем сравнения с исходным состоянием без катализатора и с образцом сырья, взятым перед катализатором.

Пример 4. Общая методика испытаний на колесном динамометрическом стенде (chassis dyno tests).

Установку, показанную на фиг. 1 и описанную в примере 3, использовали для анализа сырьевого потока, отобранного из выхлопных газов двигателя сразу после турбонаддува. Двигатель представлял собой DAF Truck 9 л, двухтопливный двигатель дизельное топливо/природный газ, работающий в двухтопливном режиме с соотношением приблизительно 50:50 дизельного топлива и природного газа.

Пример 5. Общая методика/установка для испытания монолита, интегрированного в выхлопную систему.

На фиг. 2 показано схематическое изображение установки для испытания, когда фотокатализатор интегрирован в выхлопную систему грузового автомобиля (DAF Truck 9 л, двухтопливный двигатель дизельное топливо/природный газ, работающий в двухтопливном режиме с соотношением приблизительно 50:50 дизельного топлива и природного газа). Поток выхлопных газов 2 направляется вниз по трубе 4 из турбонаддува двигателя в корпус 12. УФ-лампы 6 расположены рядом с монолитом катализатора 8, изготовленным в соответствии с примером 2. Выхлопные газы 2 проходят через монолит катализатора 8 и поступают в обычный каталитический нейтрализатор 10. Выхлопные газы анализировали с помощью анализатора выхлопных газов для измерения концентрации в реальном времени (газоанализатор Kane International Limited 4 и масс-спектрометрия).

Как показано на фиг. 3, УФ-лампы 6 в целом смещены от периметра входного отверстия монолита и смещены относительно друг друга, чтобы обеспечить перекрывающееся УФ-облучение в центральной области монолита.

Пример 6. Влияние УФ-излучения на активность катализатора.

Эксперимент проводили с использованием установки из примера 3, с сухим сырьевым потоком при GHSV 100000 мл·г⁻¹·ч⁻¹ и с использованием катализатора из примера 1. Конверсия метана, измеренная с помощью масс-спектроскопии, показана во времени на фиг. 4.

Примерно через 25 мин катализатор непрерывно облучали УФ-излучением. После этого наблюдалось улучшение конверсии метана примерно на 5%, демонстрируя увеличение активности катализатора при использовании УФ-облучения катализатора.

Пример 7. Влияние УФ-излучения на стабильность катализатора.

Два эксперимента проводили с использованием установки из примера 3, используя сырье, содержащее водяной пар (1-10%), и порошкообразный катализатор в соответствии с примером 1: (i) при непрерывном облучении катализатора УФ-излучением, и (ii) без УФ-облучения катализатора. Как видно на фиг. 5, при УФ-облучении катализатора характеристики катализатора существенно не ухудшаются в течение периода времени, превышающем 50 ч.

Между тем, когда тот же катализатор не облучается УФ-излучением, характеристики катализатора со временем ухудшаются, демонстрируя снижение конверсии метана приблизительно на 8% примерно через 50 ч по сравнению с тем, когда использовали УФ-излучение.

Пример 8. Сравнение пеллет катализатора и монолита в лабораторных условиях.

Два эксперимента проводили с использованием установки из примера 3 и сухого сырья, один с использованием упакованного слоя порошка, а другой с использованием монолита, имеющего покрытие. Непрерывно проводили УФ-облучение катализатора. На фиг. 6 показана конверсия метана при различных температурах. Как можно видеть, хотя порошок катализатора, по-видимому, достигает немного лучшей конверсии при более низких температурах, характеристики катализатора как в случае пеллет в упакованном слое, так и с монолитом с покрытием являются сопоставимыми.

Пример 9. Влияние температуры на конверсию метана.

Эксперимент проводили путем отбора проб выхлопных газов в соответствии с примером 4 с использованием порошкообразного катализатора в соответствии с примером 1 и непрерывного УФ-облучения катализатора. Температуру реакции поддерживали при около 275°C в течение приблизительно 1 ч, после чего температуру понижали до 168°C в течение периода, составляющего около 15 мин. На фиг.

7 показана конверсия метана во времени при двух температурах. При 275°C конверсия соответствует около 82% конверсии метана, и даже при 168°C поддерживается конверсия метана, составляющая около 26%.

Пример 10. Превращение воды в водород.

Эксперимент проводили в соответствии с примером 3, используя свежеприготовленный катализатор в соответствии с примером 1 и при температуре сырья 400°C. Катализатор облучали УФ-излучением, и содержание водорода и воды после катализатора измеряли методом масс-спектрологии. Небольшой экзотермический эффект от 400°C до примерно 412°C наблюдался вместе с превращением воды в водород, о чем свидетельствует изменение содержания воды и водорода по данным измерений методом масс-спектрологии и показано на фиг. 8. Когда этот эксперимент проводили без облучения УФ-излучением, образование водорода не наблюдалось.

Пример 11. Испытания в выхлопной системе грузового автомобиля.

Эксперимент проводили в соответствии с примером 5 и концентрацию метана контролировали до (исходные выбросы) и после катализатора. Использовали непрерывное УФ-облучение катализатора. Концентрация метана до и после катализатора для потока выхлопных газов при 260°C, полученного при работе двигателя с лямбда-значением 3 в течение периода времени от 2 до 3 ч, показана на фиг. 9 и соответствующий процент конверсии метана показан на фиг. 10. Как видно, в этих условиях может быть достигнута конверсия метана от 60 до 70%.

Пример 12. Испытание в выхлопной системе грузового автомобиля.

Эксперимент проводили в соответствии с примером 5 и концентрацию метана контролировали до (исходные выбросы) и после катализатора. Использовали непрерывное УФ-облучение катализатора. Концентрация метана до и после катализатора для потока выхлопных газов при 325°C, образующегося при работе двигателя со значением лямбда, равным 4, в течение периода времени, составляющего от 2 до 3 ч, показана на фиг. 11, и соответствующий % конверсии метана показан на фиг. 12. Как можно видеть, в этих условиях может быть достигнута конверсия метана более 95%.

Сравнительный пример 1.

Эксперимент проводили в соответствии с примером 5 и концентрацию метана контролировали до (первичные выбросы) и после катализатора. В этом примере не использовали УФ-облучение. Для температур выше 400°C двигатель работал со значением лямбда, равным 1,5. Результаты показаны на фиг. 13. Как можно видеть, при 300°C конверсия значительно ниже, чем при температурах выше 400°C, что указывает на то, что без УФ-облучения поток выхлопных газов, содержащий воду, требует более высоких температур для достижения тех же уровней конверсии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ каталитического окисления алканов C_1-C_5 , содержащихся в газообразном сырьевом потоке, представляющем собой поток выхлопных газов, с использованием катализатора окисления, содержащего фотоактивный материал, при этом указанный способ включает следующие стадии:

а) активацию фотоактивного материала путем облучения катализатора УФ-излучением; и
 б) контактирование активированного катализатора с газообразным сырьевым потоком, содержащим некоторое количество алкана C_1-C_5 , при температуре от 150 до 600°C.

2. Способ по п.1, в котором фотоактивный материал активируют на стадии а) в отсутствие газообразного сырьевого потока, содержащего некоторое количество алкана C_1-C_5 , например, в котором активацию выполняют в присутствии воздуха или в условиях, по меньшей мере, частичного вакуума.

3. Способ по п.1, в котором фотоактивный материал активируют на стадии а) в присутствии газообразного сырьевого потока, содержащего некоторое количество алкана C_1-C_5 , и предпочтительно при температуре от 150 до 600°C.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором фотоактивный материал облучают с перерывами или непрерывно УФ-излучением во время контакта с газообразным сырьевым потоком, содержащим некоторое количество алкана C_1-C_5 , на стадии б).

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газообразный сырьевой поток содержит от 0,01 до 20% по объему алкана C_1-C_5 , предпочтительно от 0,1 до 10,0% по объему, более предпочтительно от 0,5 до 5,0% по объему алкана C_1-C_5 .

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором алкан C_1-C_5 выбирают из алканов C_1-C_3 и их комбинаций, более предпочтительно алкан C_1-C_5 выбирают из метана, пропана или их комбинации, еще более предпочтительно алкан C_1-C_5 представляет собой метан.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сырьевой поток содержит от 4,0 до 20,0% по объему водяного пара, предпочтительно от 5,0 до 15,0% по объему водяного пара, более предпочтительно от 5,0 до 10,0% по объему водяного пара.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадию контактирования б) проводят при температуре по меньшей мере 175°C, предпочтительно по меньшей мере 200°C, более предпочтительно по меньшей мере 225°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 250°C.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором облучение на стадии а) проводят с помощью УФ-излучения, имеющего длину волны от 280 до 450 нм, предпочтительно УФ-излучения, имеющего длину волны от 375 до 395 нм.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фотоактивный материал представляет собой фотоактивный материал, выбранный из TiO_2 , WO_3 и CoO , и их комбинаций, предпочтительно в котором фотоактивный материал представляет собой TiO_2 .

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор окисления содержит один или несколько металлов, выбранных из рутения, палладия, платины, золота, серебра, родия, иридия, рения, марганца, хрома, никеля, железа, молибдена, вольфрама, циркония, галлия, тория, лантана, церия и их смесей.

12. Способ по п.11, в котором катализатор окисления содержит по меньшей мере два различных металла, предпочтительно выбранных из палладия, платины, золота, серебра, родия, иридия и рения, более предпочтительно в котором по меньшей мере два различных легирующих металла включают палладий и платину.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализатор окисления нанесен на материал носителя, при этом материал носителя находится в форме порошка, гранулята, пеллет, экструдата или их комбинаций.

14. Способ по п.13, в котором катализатор наносят на материал носителя и нанесенный катализатор содержит от 10 до 40% фотоактивного материала по массе нанесенного фотокатализатора, предпочтительно от 15 до 35%, более предпочтительно от 20 до 30% фотоактивного материала по массе нанесенного катализатора.

15. Способ по п.13 или 14, в котором материал носителя выбирают из диоксида кремния, оксида алюминия, алюмосиликата, такого как цеолит, оксида кремния-оксида алюминия, оксида церия, диоксида титана, оксида галлия, диоксида циркония, оксида магния, оксида цинка, активированного угля, карбида кремния, карбида титана, фторполимерных смол и их смесей, предпочтительно в котором материал носителя представляет собой оксид алюминия или цеолит, такой как ZSM-5.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором поток выхлопных газов получен из: i) двигателя, такого как двигатель, работающий на топливе на основе метана, таком как природный газ и/или пропан; или ii) генератора электроэнергии или комбинированного генератора тепла и электроэнергии (CHP).

17. Способ по п.16, в котором двигатель представляет собой двигатель внутреннего сгорания для автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна и стадии а) и б) способа проводят рядом или внутри выхлопной системы автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна.

18. Способ по любому из пп.1-15, в котором газообразный сырьевой поток представляет собой поток выхлопных газов, образующихся в процессе сгорания углеводородов с использованием топлива на основе метана.

19. Устройство для каталитического окисления алканов C_1-C_5 , присутствующих в выхлопном газе, при этом указанное устройство содержит:

а) катализатор окисления, выполненный с возможностью каталитического окисления алкана C_1-C_5 , присутствующего в выхлопном газе, при температурах до $600^{\circ}C$, при этом катализатор содержит фотоактивный материал, причем устройство выполнено с возможностью контактирования выхлопного газа с катализатором окисления при температуре от 150 до $600^{\circ}C$;

б) средство, генерирующее УФ-излучение, выполненное с возможностью облучения фотоактивного материала; и

в) корпус, внутри которого расположен катализатор окисления, и внутри которого может передаваться УФ-излучение от средства, генерирующего УФ-излучение, при этом корпус выполнен с возможностью приема выхлопного газа, содержащего алкан C_1-C_5 , причем корпус выполнен с возможностью присоединения по текучей среде к средству транспортировки выхлопного газа из системы выпуска выхлопного газа.

20. Устройство по п.19, причем средство транспортировки выхлопного газа выполнено с возможностью присоединения к выхлопной системе двигателя, в котором двигатель приводит в действие автомобильное транспортное средство, локомотивное транспортное средство или морское судно, и устройство выполнено с возможностью интеграции рядом или внутри выхлопной системы автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна.

21. Устройство по п.19 или 20, в котором корпус содержит отражающую УФ-излучение внутреннюю поверхность, такую как металлическая фольга или керамика.

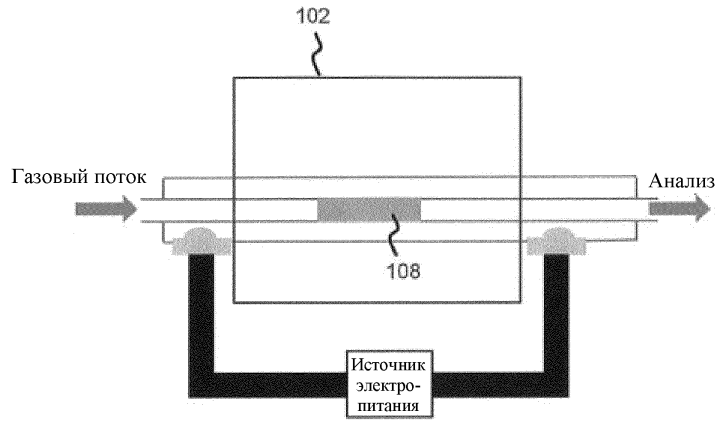
22. Устройство по любому из пп.19-21, в котором катализатор окисления является таким, как определено по любому из пп.10-15.

23. Устройство по п.22, в котором катализатор окисления нанесен на монолитную структуру, расположенную внутри корпуса.

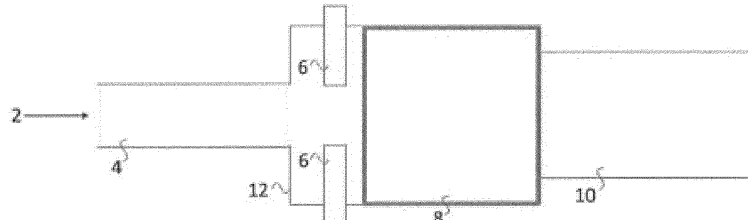
24. Устройство по любому из пп.19-23, в котором средство, генерирующее УФ-излучение, выпол-

нено с возможностью обеспечения прерывистого и/или непрерывного УФ-излучения, имеющего длину волны от 280 до 450 нм, предпочтительно имеющего длину волны от 375 до 395 нм.

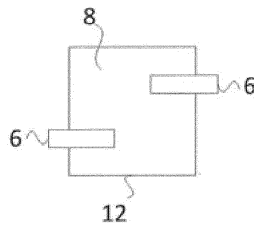
25. Выхлопная система двигателя внутреннего сгорания для приведения в действие автомобильного транспортного средства, локомотивного транспортного средства или морского судна, содержащая устройство, как определено по любому из пп.19-24.



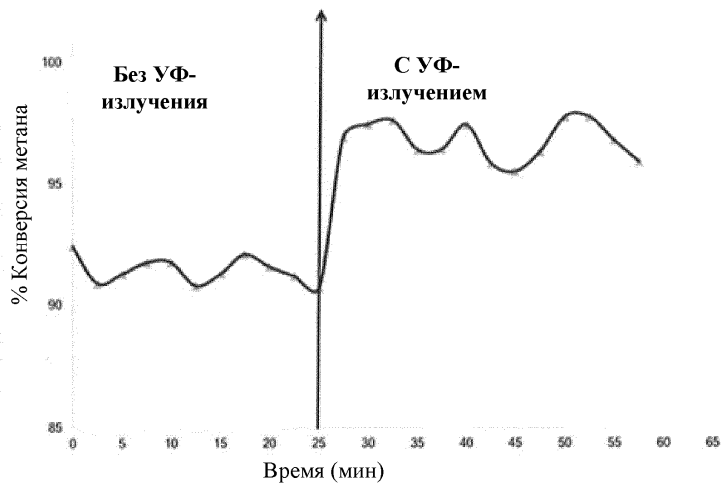
Фиг. 1



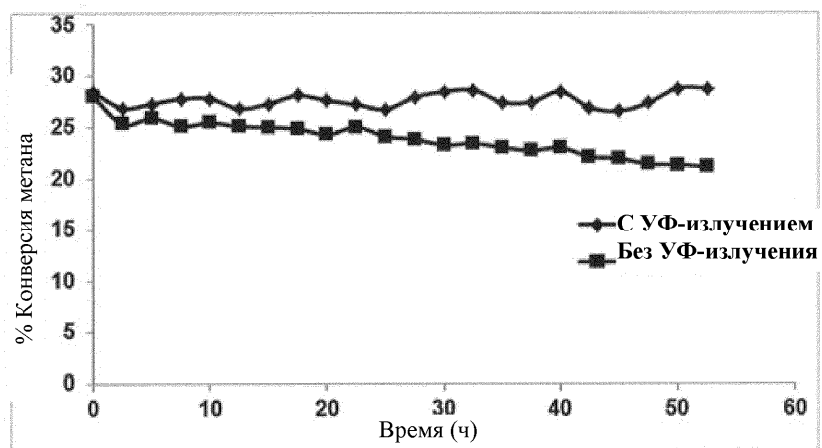
Фиг. 2



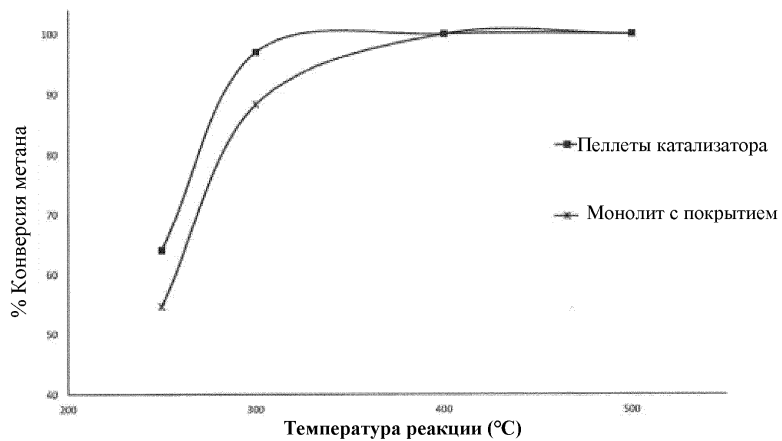
Фиг. 3



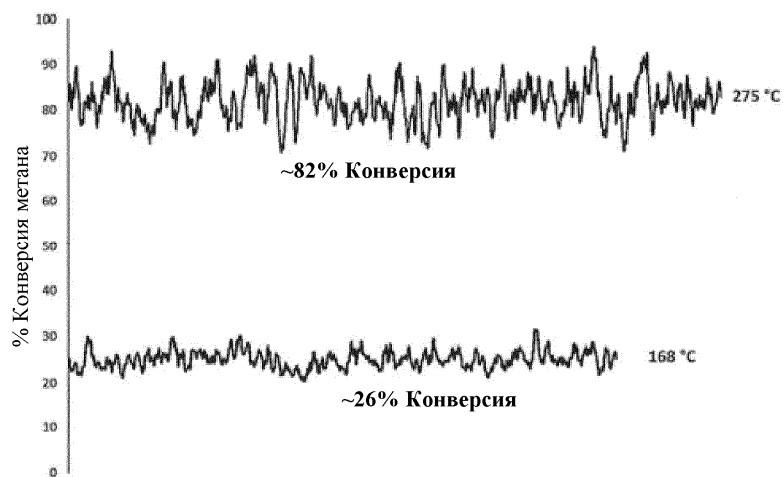
Фиг. 4



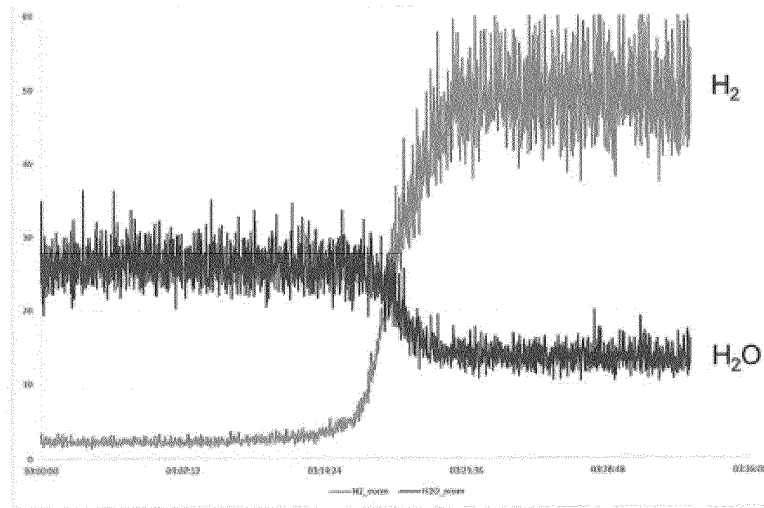
Фиг. 5



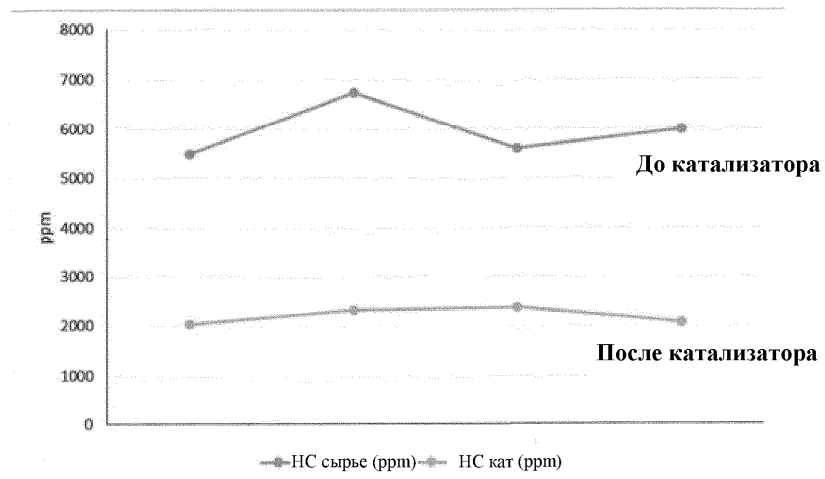
Фиг. 6



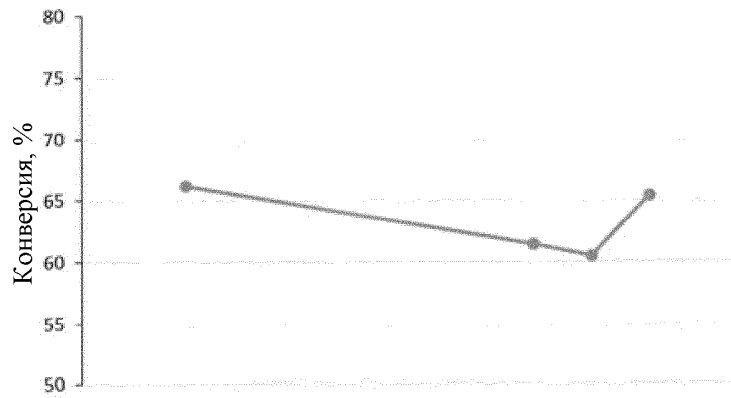
Фиг. 7



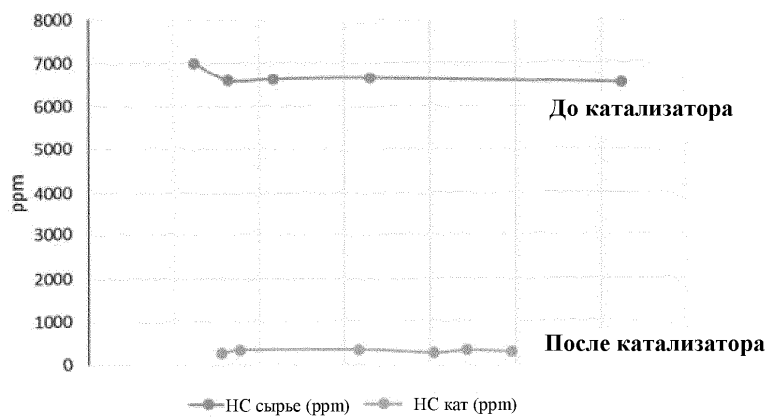
Фиг. 8



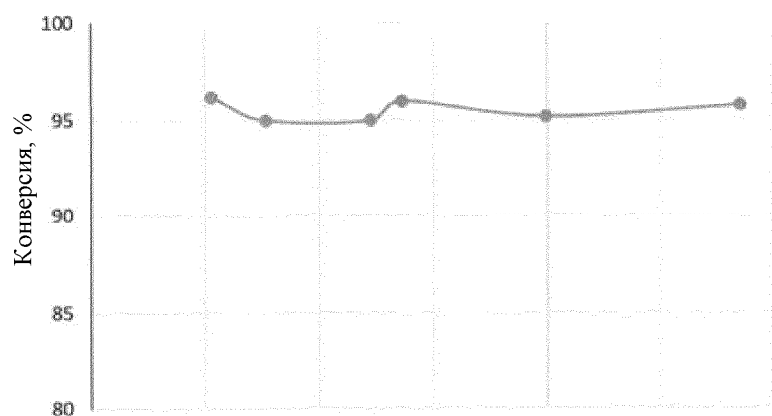
Фиг. 9



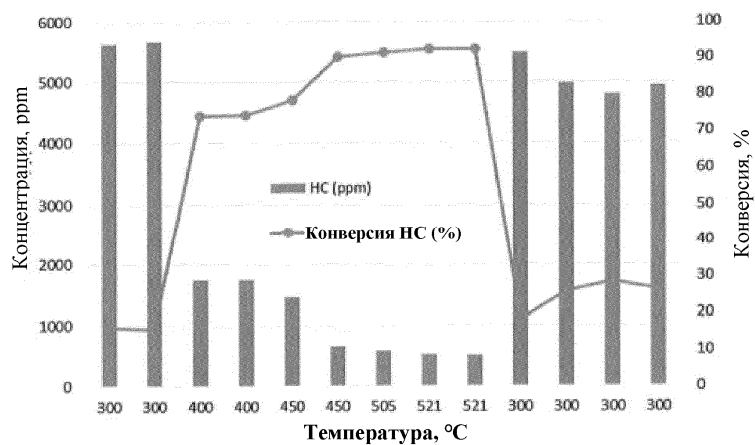
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

