

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

81040

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.09.1970 (P. 143213)

Pierwszeństwo: 16.09.1969 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 06.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.01.1976

MKP B01d 53/34

Int. Cl.² B01D 53/34

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
w Warszawie

Twórcy wynalazku: Gary James Keith Acres, Robert Michael Hutchings

Uprawniony z patentu: Johnson Matthey and Co, Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób utleniania gazowych związków węgla

Przedmiotem wynalazku jest sposób utleniania gazowych związków węgla. Dotyczy on szczególnie katalitycznego utleniania w fazie gazowej takich związków organicznych, jak niższe węglowodory np. metan i etan.

Z uwagi na stosunkowo niską ocenę metanu oraz jego występowanie w gazie ziemnym z Morza Północnego i z innych okolic, nabiera on coraz większego znaczenia, jako paliwo o własnościach redukujących. Może on być utleniany w wielu ważnych dla przemysłu procesach.

Niespalone węglowodory i tlenek węgla w gazach spalinowych z silników oraz innych związków organicznych, powstających w dobrze znanych chemicznych procesach przemysłowych, stwarzają poważny problem zanieczyszczania atmosfery. Problem ten stwarzają również ścieki z różnego rodzaju maszyn, przemysłowych pieców lakierniczych, pras drukarskich, emalierni i oczyszczalni chemicznych, zbiorników do przechowywania rozpuszczalników, jak również z takich procesów chemicznych, jak np. produkcja etylenu czy tlenku etylenu.

Wśród tlenków azotu zawartych w gazach spalinowych z silnika Diesla przeważa zdecydowanie tlenek azotu NO. Powstaje on podczas spalania paliwa w komorze spalania silników Diesla za pomocą mieszaniny azotu i tlenu w wysokich temperaturach, pod dużymi ciśnieniami. Obecność tlenku azotu w gazach spalinowych jest szczególnie niebezpieczna w przypadku, gdy silnik pracuje w pomieszczeniu zamkniętym.

Każdy parametr pracy silnika, wpływający na obniżenie temperatury spalania, będzie obniżał stężenie tlenku azotu. Np. zwalnianie pracy silnika, zwiększanie stężenia paliwa, obniżanie stopnia sprężania, obniżanie maksymalnej mocy silnika czy zawracanie gazów spalinowych prowadzi do obniżenia zawartości tlenku azotu w tych gazach. Modyfikacje te, obniżające stężenie tlenku azotu, zwiększają jednak zawartość CO i węglowodórów w gazach spalinowych i nie mogą być niestety, stosowane bez urządzenia oczyszczającego te gazy.

Katalityczne spalanie jest szeroko stosowaną metodą usuwania wielu składników z gazów spalinowych silnika Diesla. Katalizatory sprzyjają spalaniu tlenku węgla, węglowodorów, aldehydów itp., zawartych w gazach spalinowych, za pomocą tlenu. Produktami tej reakcji są dwutlenek węgla i woda, które — oczywiście — są bezwonne i nietrujące. W przeciwieństwie do silników benzynowych, gazy spalinowe w silniku Diesla mogą zawierać 20-procentowy nadmiar powietrza, stanowiący źródło dostatecznej do spalania ilości tlenu. A zatem, aby oczyścić gazy spalinowe z silnika Diesla, wystarczy na ich drodze zainstalować komorę z katalizatorem.

Ponieważ ze wzrostem temperatury gazów wzrasta wydajność katalitycznej reakcji spalania, zatem urządzenie oczyszczające należy zainstalować jak najbliżej rury wydechowej silnika. Użycie katalizatora do reakcji utleniania obniża jej temperaturę w stosunku do temperatury spalania bezpośredniego; ponieważ jest to reakcja powierzchniowa, zatem jest także mniej czuła na stężenie reagentów.

Ze względów bezpieczeństwa stężenie substancji palnych w strumieniach powietrza instalacji przemysłowych nie przekracza 25% dolnej granicy wybuchu, co uniemożliwia zapłon mieszaniny. W zagadnieniach, dotyczących zanieczyszczania atmosfery mamy do czynienia ze stężeniami par od 1 do 1000 ppm; żeby zapalić taką mieszaninę, trzeba ją ogrzać do temperatury samozapłonu. Temperatura ta zależy od składu chemicznego substancji palnych w mieszaninie z powietrzem. Rzadko kiedy bywa ona niższa od 500°C, a pełne spalanie uzyskuje się czasem dopiero przy 1000°C.

Koszt paliwa potrzebnego do osiągnięcia tych temperatur może być w pewnych przypadkach wyższy od kosztów samego procesu, powodującego zanieczyszczenie atmosfery. Wynika stąd, że chociaż spalanie jest atrakcyjną metodą niszczenia zanieczyszczeń organicznych z uwagi na jej ciągłość i brak pozostałości, to jednak potrzebne są sposoby obniżenia temperatury reakcji, aby cały proces stał się bardziej ekonomiczny.

W przypadku węglowodorów takich, jak metan czy etan oraz innych organicznych składników gazów spalinowych, powstających w silnikach Diesla, przy średnim lub dużym obciążeniu, omawiana reakcja zaczyna się dopiero przy stosunkowo wysokiej temperaturze katalizatora. Gdyby więc udało się wynaleźć katalizator, który dla metanu i niższych węglowodorów obniżałby znacznie temperatury tych reakcji, to nowa metoda zyskałaby dużą przewagę nad dotąd istniejącymi procesami. Sam katalizator powinien jednak odznaczać się dostatecznie dużą (750–800°C) odpornością temperaturową. Analogiczne problemy związane są z wykorzystaniem gazu ziemnego, (który składa się głównie z metanu, zawiera jednak pewną ilość H_2).

Niska temperatura zapłonu posiada następujące ważne zalety: większą wydajność spalania paliwa i niższe koszty operacyjne (w przypadku, gdy pozostałości organiczne wykorzystuje się jako paliwo); usuwanie większego procentu szkodliwych gazów, uchodzących do atmosfery; możliwość użycia mniejszych wymienników ciepła i tańszej aparatury oraz możliwość zastosowania pojedynczej warstwy katalizatora zamiast podwójnego lub bardziej złożonego, układu.

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób, w którym zapłon zanieczyszczeń organicznych może nastąpić w niskiej temperaturze, co umożliwia dokładniejsze ich usunięcie z gazu odpadowego, uchodzącego do atmosfery.

Ochrona powietrza przed zanieczyszczeniem poprzez spalanie katalityczne narzuca szereg ograniczeń co do rodzaju użytego katalizatora. Poza aktywnością w niskich temperaturach, powinien on także odznaczać się trwałością zarówno w warunkach utleniania, jak i redukcji. Katalizator w reaktorze powinien dawać mały spadek ciśnienia na danej grubości warstwy, powinien też odznaczać się wytrzymałością temperaturową, odpornością na ścieranie i zatykanie cząsteczkami pyłu.

Platyna była dotąd katalizatorem najchętniej używanym do ochrony powietrza przed zanieczyszczeniem. Na konwencjonalnych nośnikach jest ona aktywniejsza od najlepszych katalizatorów, opartych na metalach alkalicznych, jest trwała co najmniej do 750°C i nie ulega trującemu działaniu większości pierwiastków, prócz ołowiu i fosforu. Platyna na nośniku, tak jak i metale alkaliczne, była używana w postaci pastylek, ale spadek ciśnienia na katalizatorze oraz ścieranie się pastylek narzucały ścisłe rygory przy projektowaniu reaktora z katalizatorem.

Ważnym czynnikiem jest również stężenie związków organicznych w gazach odlotowych. W większości przypadków stężenie to nie wpływa w widocznym stopniu na temperaturę zapłonu. Jedynym i bardzo wyraźnym wyjątkiem jest metan. Stężenie gazów odlotowych oraz ich skład określają oczywiście ilość tlenu potrzebnego do spalania, jak również wzrost temperatury na katalizatorze. Wielkości te można obliczyć i wyniki obliczeń wykorzystać przy projektowaniu odpowiednich urządzeń. Tam, gdzie wydzielą się znaczna ilość ciepła, można je wykorzystać do podtrzymywania utleniania lub do podgrzewania gazu przed reakcją.

Temperatura strumienia gazu, zawierającego zanieczyszczenia, w dużym stopniu określa charakter projektu urządzenia lub usuwania tych zanieczyszczeń. Gdy temperatura ta przewyższa temperaturę, potrzebną do zapłonu, wtedy katalizator można umieścić bezpośrednio w strumieniu gazu. Przykładem tego rodzaju konstrukcji są piece do pokrywania emalią, suszarnie do farb, urządzenia grzejne w oczyszczalniach chemicznych oraz urządzenia do usuwania gazów spalinowych z silników Diesla i silników spalinowych.

Wynalazek dotyczy procesu usuwania związku organicznego z gazu, zawierającego również tlen, przez przepuszczanie tego gazu, w podwyższonej temperaturze, przez katalizator, na nośniku tj. przez obojętny pod względem chemicznym materiał impregnowany lub pokryty mieszaniną lub stopem platyny i rodu, o zawartości 20–50% wagowych rodu w stosunku do całej ilości metali.

Obojętny pod względem chemicznym materiał jest najkorzystniej sztywną, porowatą, ogniotrwałą konstrukcją o strukturze plastrowej. Jest również korzystne, gdy materiał ten pokryty jest ogniotrwałą warstwą tlenku metalu, która z kolei jest zaimpregnowana lub pokryta wspomnianą mieszaniną lub stopem metalicznej platyny i metalicznego rod. Najlepsze wyniki osiąga się gdy zawartość rod wynosi 30 do 40% wagowych (najkorzystniej 35% wagowych) całej ilości metalu w mieszaninie lub stopie.

Obojętna chemicznie, sztywna, porowata, ogniotrwałą konstrukcją o strukturze plastrowej, może być wykonana z materiału ceramicznego. Odpowiednimi materiałami ceramicznymi są: cyrkon-mulit, tlenek glinowy α , mulit, sylimanit, krzemiany magnezowe, cyrkon, petalit, spodumen, kordieryt i niektóre glinokrzemiany. Z materiałów opatentowanych nadaje się tu "Torvex" (Registered Trade Mark) firmy F.I. Du Pont de Nemours and Co. Można stosować „Torvex” tzw. „straight through” lub „cross flow”.

Opisane następnie szczegóły technologiczne zdały egzamin przy praktycznych próbach wynalazku, ale nie są to z pewnością jedyne rozwiązania, warunkujące prawidłowy przebieg procesu.

Zastosowaną w wynalazku, obojętną chemicznie konstrukcją, pokrytą ogniotrwałą warstwą tlenku metalu, jest jednolita konstrukcja sieciowa o strukturze plastrowej lub blok odpowiedniego materiału, posiadający dużą ilość otworów, czy też kanałów wewnętrznych, o kierunku zgodnym z kierunkiem przepływu gazu. Konstrukcja ta zajmuje zwykle prawie całą powierzchnię przekroju strefy reakcyjnej, a uszczelnienia pomiędzy konstrukcją a ścianami reaktora uniemożliwiają ominięcie jej przez część przepływającego gazu. W przypadku przekrojów o dużej powierzchni, rzędu sześciu cali lub większych, wygodnie jest wypełnić taką powierzchnię kilkoma, dokładnie dopasowanymi do siebie blokami. Może się też okazać, że w celu lepszego oczyszczenia gazów, należy przepuszczać je przez kilka kolejnych bloków. W tym przypadku niewielkie przeciwcisnienie między warstwami kolejnych bloków można zmniejszyć przez wykonanie płytkich, równoległych rowków na końcu bloku, mających na celu poszerzenie połączeń między kanałami. Całej, jednolitej konstrukcji powinno się nadać taki kształt, aby pasowała ona, a nawet ściśle pasowała, do strefy reakcyjnej reaktora, w którym ma być umieszczona. Bloki odpowiednio uformowanej konstrukcji sieciowej do podtrzymywania katalizatora umieszcza się w reaktorze w taki sposób, aby ogólny kierunek kanałików przepływowych odpowiadał kierunkowi przepływu gazów przez reaktor. W niektórych przypadkach bloki te ustawia się w taki sposób, że kierunek przepływu gazu będzie w nich promienisty lub poprzeczny w stosunku do ogólnego kierunku przepływu strumienia gazowego.

Konstrukcja podtrzymująca wykonana jest z materiału o dużej odporności chemicznej, sztywnego, porowatego i ogniotrwałego, zdolnego do zachowania swego kształtu i wytrzymałości o wysokich temperaturach, takich jak 1100°C i wyższe. Ciężar nasypowy materiału ogniotrwałego powinien wynosić od $0,45$ do $1,05\text{ g/cm}^3$, najlepiej od $0,5$ do $0,9\text{ g/cm}^3$, sam materiał zaś nie powinien mieć szklistej powierzchni. Objętość dostępnych porów, nie licząc objętości kanałów przepływowych, powinna być większa, niż $0,10\text{ cm}^3/\text{g}$ najlepiej pomiędzy $0,20$ a $0,30\text{ cm}^3/\text{g}$.

Ścianki kanałów w jednolitej konstrukcji nośnej, zastosowanej w sposobie według wynalazku, zawierają makropory, połączone z tymi kanałami, co zwiększa dostępną powierzchnię katalizatora, nie zawierają natomiast dużej ilości małych porów, co stanowi o dużej odporności na wysokie temperatury i o wytrzymałości materiału. Podczas gdy powierzchnia zewnętrzna tego rodzaju konstrukcji może wynosić od $0,001$ do $0,01\text{ m}^2/\text{g}$ wraz z kanałami, to całkowita powierzchnia jest zazwyczaj setki razy większa, a zatem reakcja katalityczna przebiega głównie w dużych porach. Przy najkorzystniejszym rozkładzie wymiarów makroporów około 95% objętości porów przypada na pory o średnicy większej, niż $2000\text{ \AA}$, a około 5% objętości na pory o średnicy ponad $20000\text{ \AA}$. W najkorzystniejszej postaci wynalazku ponad 50% objętości porów przypada na pory o wymiarach ponad $20000\text{ \AA}$.

Wielkość powierzchni zewnętrznej nośnika wraz ze ściankami kanałów przepływowych zależy od dopuszczalnego dla danego układu przeciwcisnienia. Powierzchnia ta wynosi zwykle od $0,5$ do 6 , najlepiej od 1 do $2,5\text{ m}^2$ na litr nośnika. Kształt i wymiary kanałów w jednolitej konstrukcji powinny zatem odpowiadać pożądanej powierzchni zewnętrznej nośnika, wymiary te powinny być dostatecznie duże, aby zapewnić swobodny przepływ oczyszczonego gazu i zapobiec zatykaniu kanałów przez cząstki substancji stałych, porwanych przez gaz. W jednej z postaci wynalazku równoległe kanały przechodzą przez konstrukcję nośną, tworząc po obu stronach otwory, ograniczone cienkimi ściankami. W innej postaci sieć kanałów przenika blok nośnika. Kanały te nie stwarzają, bądź prawie nie stwarzają oporów dla przepływającego gazu. W celu zapewnienia jak najlepszej wydajności procesu otwory wlotowe kanałów rozmieszcza się dokładnie na całej powierzchni tej strony przekroju nośnika, która styka się najpierw z oczyszczonym gazem. Najlepszymi nośnikami, stosowanymi w wynalazku są: mulit i cyrkon-mulit, odznaczające się dobrą wytrzymałością na zmiany temperatur, z uwagi na ich mały współczynnik rozszerzalności cieplnej, jakkolwiek można też stosować inne, podobne, obojętne pod względem chemicznym ogniotrwałe, krystaliczne materiały ceramiczne. Jako

przykłady innych materiałów ogniotrwałych, nadających się na nośniki, wymienić można tlenek glinowy α , sylimanit, krzemiany magnezowe, cyrkon, petalit, spodumen, kordieryt, niektóre glinokrzemiany itp.

W przeciwieństwie do katalizatora pastylkowanego, którego warstwa powinna być prostopadła do kierunku przepływającego ku dołowi gazu, katalizator na nośniku ceramicznym nie wymaga specjalnego ustawienia w stosunku do kierunku gazu, przepływającego przez reaktor. Nośniki ceramiczne posiadają wysoki stosunek powierzchni do objętości, a zatem pokryte metalami katalicznymi, dają katalizatory lepsze od pastylkowanych. Ich przestrzenna budowa powoduje mały spadek ciśnienia na katalizatorze, wynoszący 1/20 analogicznego spadku ciśnienia na takiej samej warstwie pastylek. Omawiane nośniki odznaczają się także wysoką odpornością temperaturową i wytrzymałością mechaniczną, a ich wielką zaletą jest odporność na ścieranie.

Ogniotrwały tlenek metalu osadza się na nośniku w formie powłoki ciągłej lub nieciągłej, najlepiej w formie warstewki o grubości od 0,01–0,025 mm.

Tlenek ten jest wyprażonym, ogniotrwałym tlenkiem metalu, odznaczającym się porowatą strukturą, posiadającym dużą objętość porów wewnętrznych oraz dużą powierzchnię całkowitą i określanym dlatego jako „aktywny” (tj. aktywny, jako katalizator) ogniotrwały tlenek metalu. Wśród dających się tu zastosować ogniotrwałych tlenków metali, na wyróżnienie zasługuje rodzina tlenków glinu gamma lub aktywnych, które można otrzymać np. przez strącenie uwodnionego żelu tlenku glinu, wysuszenie go i kalcynację, w celu usunięcia związanej wody i otrzymania aktywnego γ Al_2O_3 . Szczególnie aktywny, ogniotrwały tlenek otrzymuje się przez wysuszenie i kalcynację, w temperaturze od 300°C do 800°C, wyjściowej mieszaniny uwodnionych postaci tlenku glinu, z przewagą krystalicznego trójhdydratu, tj. zawierającej ponad 50% wagowych w stosunku do całej mieszaniny hydratów tlenku glinu, najlepiej od 65% do 95% wagowych jednej lub więcej postaci trójhdydratu – gibsytu, bajerytu czy nordsztandytu, dających się odróżnić za pomocą analizy rentgenowskiej.

Z innych dających się tu zastosować tlenków wymienić można kalcynowany tlenek berylowy, dwutlenek cyrkonowy, tlenek magnezowy lub dwutlenek krzemowy, a także takie połączenia tlenków metali, jak tlenek barowy – tlenek glinowy i tlenek krzemowy – tlenek glinowy. W najkorzystniejszym przypadku aktywny tlenek ogniotrwały, składa się z głównie z tlenków jednego lub kilku metali z II, III i IV grupy układu okresowego o liczbach atomowych nie przekraczających 40. Warstwa aktywnego tlenku ogniotrwałego może stanowić od 1 do 50% wagowych jednolitego podłoża, najlepiej od 5 do 30% wagowych.

Istnieje kilka metod osadzania aktywnego tlenku na nośniku. Jedna z nich polega na zanurzeniu nośnika w roztworze soli metalu i wyprażeniu go w celu rozłożenia soli do odpowiedniego tlenku. Inną, korzystną metodą jest zanurzanie nośnika w wodnej zawieszynie, emulsji lub papce samego tlenku, suszenie go i wyprażanie. Metoda ta, przy zastosowaniu zawieszin, zawierających 10% do 70% wagowych substancji stałej, pozwala na jednorazowe osadzenie odpowiedniej do reakcji ilości tlenku na nośniku. W celu przygotowania katalizatora, zawierającego 10% wagowych aktywnego tlenku glinowego na szkielecie z połączenia cyrkon-mulit, należy przyrządzić zawieszinę o zawartości 20 do 40% substancji stałych. Procentowość substancji stałych oznacza się w stosunku do masy przy zapłonie, w temperaturze 1100°C. Na szczególne wyróżnienie zasługuje metoda, polegająca na rozproszeniu substancji stałych w wodzie lub utworzeniu papki, tak jak to już opisano oraz poddanie tej mieszaniny operacji rozdrabniania lub mielenia na mokro, przy czym tlenek metalu rozdrabnia się i tworzy tiksotropową ciekłą masę o pożądanej konsystencji np. o zawartości substancji stałych równej 10% i 70% wagowych. Następnie nośnik zanurza się w ciekłej masie suszy i podaje kalcynacji. Kalcynację przeprowadza się najczęściej w temperaturze od 150°C do 800°C. Dobre wyniki daje kalcynacja w strumieniu suchego powietrza lub w zetknięciu z innymi gazami, takimi jak tlen, azot, gazy spalinyowe lub też pod zmniejszonym ciśnieniem. Ogniotrwały tlenek osadza się na powierzchniach konstrukcji nośnikowej, nie wyłączając powierzchni kanalików oraz połączonych z nimi makroporów, pod postacią cienkich powłok w stosunku wagowym od 1% do 50%, najlepiej zaś od 5% do 30% w stosunku do wagi całego bloku.

Przed osadzeniem tlenku na konstrukcji nośnikowej można ją zwilżyć. W jednym ze sposobów zastosowania wynalazku, konstrukcję nośnikową z połączenia cyrkon-mulit zanurza się w wodnej zawieszynie o pożądanym stężeniu wagowym uwodnionego tlenku. Okazało się, że konstrukcja ta, z uwagi na swą porowatość, łatwo absorbuje zawieszinę. Z kolei katalizator suszy się i kalcynuje w temperaturze od 400°C do 800°C, najlepiej od 450°C do 550°C. Blok z cyrkonu-mulitu o objętości 0,0035 m³ absorbuje w przybliżeniu od 0,25 do 1 litra zawiesziny.

Katalizator na nośniku, stosowany w sposobie według wynalazku, posiada powłokę katalitycznie aktywne-go metalu na warstwie ogniotrwałego tlenku, osadzonej na obojętnej chemicznie konstrukcji ceramicznej.

Pokrywanie mieszaniną lub stopem platyny i rodu można przeprowadzić według znanych metod osadzania katalizatorów metalicznych na nośnikach. Na przykład ceramiczną konstrukcję o charakterze plastrowym z osadzonym na niej aktywowanym tlenkiem glinowym, zanurza się do roztworu rozpuszczalnych w wodzie nieorganicznych soli (lub jednej soli) platyny i rodu, takich, jak kwas chloroplatynowy czy tróchlórek rodu,

mieszaninę wstrząsa się, aby zapewnić równomierne osadzenie i wytrąca metale przez chemiczną lub termiczną redukcję lub też powoduje się ich osadzenie na nośniku w formie chemicznie związanej. Metal poddaje się aktywacji w zwykły sposób.

Po pokryciu platyną i rodem korzystnie jest poddać katalizator działaniu siarkowodoru, w celu utrwalenia stopu lub mieszaniny Pt—Rh w powłoce aktywnego tlenku ogniotrwałego pod postacią siarczku, co zwiększa aktywność i użyteczność katalizatora przez zapewnienie dobrej dyspersji metali, które w formie siarczków nie ulegają niepożądaną migracji w trakcie suszenia i kalcynacji. Można też działaniu siarkowodoru poddać wodny roztwór soli platyny i rodu, co prowadzi do powstania zolu, który z kolei osadza się na warstewce aktywnego, ogniotrwałego tlenku metalu. Po przeprowadzeniu tych operacji katalizator nadaje się już do kalcynacji przy temperaturze od 150°C do 800°C w warunkach podanych uprzednio.

Jest rzeczą pożądaną, aby gotowy katalizator posiadał warstwę ogniotrwałą tlenku metalu w stanie zaktywowanym lub kalcynowanym. Aktywację tej warstwy można przeprowadzić przed lub po osadzeniu jej na nośniku, a nawet po etapie powlekania Pt i Rh. Materiał taki poddaje się zwykle kalcynacji lub częściowej kalcynacji przed nałożeniem na nośnik, a także po nałożeniu — przed osadzeniem metali z grupy platyny. Katalizator, zawierający mieszaninę metali Pt—Rh można zredukować wodorem cząsteczkowym w podwyższonych temperaturach, przed, w trakcie, lub po kalcynacji.

Potrzebna ilość platyny i rodu zmieniać się będzie w zależności od wybranego wzajemnego ich stosunku. W każdym jednak przypadku ilość dodanego związku platyny i rodu będzie taka, aby mogła stać się źródłem niewielkiej, lecz wykazującej działanie katalityczne, ilości metalu w gotowym katalizatorze do procesu usuwania zanieczyszczeń z gazów. Całkowita ilość platyny i rodu wynosić może od 0,05 do 10% wagowych, najlepiej od 0,5 do 2,0% wagowych (w stosunku do całości katalizatora na nośniku).

W czasie prób dobre wyniki otrzymano dla stężeń 0,9% wagowych i 1,8% wagowych.

Przykład I. Zastosowano tu katalizator, zawierający stop 35% Rh i 65% Pt, osadzony na nośniku „Torvex” (produkcji F.I. Du Pont de Nemours and Co. Inc.).

„Torvex” jest obojętnym chemicznie, sztywnym, ogniotrwałym materiałem ceramicznym o strukturze plastowej, wykonany z mulitu („Mulitte”). Pokryty on jest warstwą ogniotrwałego tlenku metalu, którym jest aktywny tlenek glinowy; na tej warstwie osadzono w znany sposób stop 35% Rh i 65% Pt.

Przy użyciu tego katalizatora oznaczono temperaturę zapłonu dla wielu cząsteczek organicznych, występujących zwykle w gazach zanieczyszczających powietrze. Wyniki zestawiono w tablicy 1.

W drugiej kolumnie podano temperaturę strumienia gazu, dopływającego do katalizatora niezbędną do 90% przemiany danego czynnika zanieczyszczającego. Temperatury te są znacznie niższe od temperatur cytowanych dla katalitycznego utleniania odpowiednich związków.

Przykład II. Stosując katalizator opisany w przykładzie I (lecz dla różnych stosunków Rh—Pt) oznaczono temperaturę zapłonu gazu, składającego się głównie z azotu i zawierającego ponadto 1,5% wagowych metanu, 3% wagowych tlenu, nieco tlenków azotu i gazów szlachetnych w rodzaju argonu. Oznaczenie przeprowadzono dla wartości Rh/Pt od 0 Rh — 100 Pt do 100 Rh — 0 Pt. Otrzymano następujące wyniki, podane w tablicy 2. Zebrane wyniki wskazują wyraźnie na to, że zakres najniższych temperatur zapłonu, a zatem najwyższych wydajności usuwania zanieczyszczeń, odpowiada stosunkom Rh/Pt od 20 : 80 do 50 : 50, przy czym optimum występuje tu w zakresie od 30 : 70 do 40 : 60, a wartość ekstremalna odpowiada wartości 35% Rh/Pt.

Przykład III. Oczyszczanie gazów wylotowych z silnika spalinowego. Stężenie substancji zanieczyszczających powietrze jest różne dla różnych egzemplarzy silników, zależy także od typu silnika. Dla celów porównawczych w tablicy 3 podano liczby charakterystyczne dla silników dwóch różnych systemów.

Próby przeprowadzono na jednocylinrowym silniku laboratoryjnym Gardner 112 zaopatrzonym w hamulec hydrauliczny i przystosowanym do wytwarzania gazów spalinowych, typowych dla silników Diesla, pracujących w przestrzeniach zamkniętych. Dane dotyczące pracy tego silnika podano w tablicy 4.

Komorę spalania, którą zastosowano zgodnie z wynalazkiem w opisanych próbach, łączono z rurą wydechową za pomocą krótkiego przewodu z nierdzewnej stali. Po przejściu przez katalizator gazy spalinowe uchodziły do atmosfery poprzez normalny tłumik. Spadek ciśnienia na katalizatorze wynosił 0,4 cala słupa wody.

Ilości wydzielonych spalin oraz stężenia aldehydów alifatycznych przed i za katalizatorem mierzono znanymi metodami. Tlenek węgla i tlenek azotu oznaczono stosując analizę w podczerwieni. Stężenia węglowodorów oznaczono na drodze chromatografii gazowej próbek zebranych w urządzeniach Haldena. Stężenie dymu w gazach odlotowych mierzono aparatem Hartridgea.

Próby wydajności katalizatora przeprowadzono przy trzech rodzajach pracy silnika: podczas biegu jałowego, przy średnim i przy dużym obciążeniu. Wykonywano pomiary i pobierano próbki przed i za katalizatorem, po 10 razy dla każdego rodzaju pracy silnika. Określono średnie, a na ustalenie się nowych warunków pracy silnika pozostawiano okres 15 minut. Wyniki tych prób podano w tablicy 5.

Oprócz podanych w tablicy stężeń składników gazów spalinowych, określano również zawartość aldehydów alifatycznych i zapach tych gazów. Okazało się, że przy uważanych za stałe warunkach pracy silnika stężenie aldehydów w gazach odlotowych było zmienne, w wyniku czego zdolność katalizatora do usuwania aldehydów zmierzono jedynie w warunkach pełnego obciążenia. Przez pobieranie próbek jednocześnie przed i za katalizatorem stwierdzono, że stężenie aldehydów obniżało się do 60%. 95% przedział ufności wynosi 41,3 do 78,5%.

Za katalizatorem zapach gazów spalinowych był znacznie lepszy.

W warunkach biegu jałowego temperatura gazów, wynosząca 95°C jest zbyt niska aby mogła tu zajść reakcja katalityczna. Określono wpływ temperatury gazów odlotowych na usuwanie tlenku węgla przez katalizator (35% Rh/Pt na sztywnym, porowatym ogniotrwałym nośniku o strukturze plastrowej), a wyniki przedstawiono graficznie na załączonym rysunku. Wyniki te wskazują na to, że działanie katalizatora zaczyna się przy 170°C, a jego aktywność rośnie szybko, wraz ze wzrostem temperatury gazów spalinowych.

Stopień oczyszczenia gazów, określony w powyższych tablicach jako różnica i wyrażony w procentach, można zwiększyć aż do teoretycznej wartości 100%, przez zwiększenie objętości katalizatora w komorze spalania. Zwiększenie ilości katalizatora spowodowałoby również widoczną zmianę stężenia dymu przed i za katalizatorem, lecz w obecnym stadium prac nad tego rodzaju katalizatorem byłoby to nieekonomiczne z handlowego punktu widzenia. Mimo, że omawiany katalizator jest mniej skuteczny w usuwaniu dymu, niż w usuwaniu innych składników gazów spalinowych, to jednak części dymu nie osiadają na jego powierzchni i nie deaktywują go. Cząstki te są w sposób ciągły usuwane z katalizatora przez utlenienie w ciągu całego okresu pracy katalizatora.

Przykład IV. Dodając 1,5% metanu lub gazu ziemnego, jako paliwa, do gazu resztkowego z urządzeń do produkcji kwasu azotowego, o typowej dla tego rodzaju gazu zawartości NO, NO₂, N₂O, O₂ (3%) i gazów obojętnych takich jak N₂ i Ar, pod zwykłym ciśnieniem, z szybkością objętościową 100.000 godzin⁻¹, otrzymano następujące temperatury zapłonu dla danych katalizatorów:

	Temperatura zapłonu
Pd/nośnik ceramiczny	275–300°C
Pt/Torvex	425–450°C
35% Rh 65% Pt na nośniku Tervex	300–325°C.

Całkowite stężenie metalu w katalizatorze 35% Rh 65% Pt wynosiło 120 g na 28,3 l katalizatora (lub około 0,9% wagowych).

Katalizatory Pt/Rh według wynalazku powinny zachowywać swą aktywność przez co najmniej 2,5 lat. Mimo, że katalizator Pd na nośniku ceramicznym o strukturze plastrowej wykazuje pożądane temperatury zapłonu, to jednak okazał się on nietrwały w tych temperaturach i zawodził już po upływie jednego miesiąca.

Podane wyniki prób wskazują na to, że katalizator 35% Rh 65% Pt stosowany w sposobie według wynalazku daje korzystną w zastosowaniach, niską temperaturę zapłonu, a jednocześnie jest katalizatorem trwałym w warunkach utleniających i w wysokich temperaturach.

Przykład V. Dodając 1,78% obj. metanu lub gazu ziemnego do gazu resztkowego z produkcji kwasu azotowego, pod ciśnieniem 5,25 kg/cm², przy 3% zawartości tlenu i 2000 ppm tlenków azotu, otrzymano następujące wyniki dla katalizatora 35% Rh 65% na mulicie („Torvex”):

Temperatura zapłonu	325°C
Wydajność przemiany metanu	90%
Trwałość katalizatora	dobra

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utleniania gazowych związków węgla w obecności tlenu, z n a m i e n n y t y m, że związek węgla przepuszcza się, wraz z tlenem, przez katalizator składający się z obojętnego chemicznie, sztywnego, porowatego materiału ceramicznego o strukturze plastrowej, którego powierzchnię stykającą się z mieszaniną gazową związku węgla i tlenu, pokryto warstwą aktywnego katalitycznie, ogniotrwałego tlenku metalu, na której osadzono drugą warstwę substancji metalicznej składającej się ze stopu lub mieszaniny metali takich jak rod i platyna, przy czym zawartość rodu w stopie lub mieszaninie wynosi od 20 do 50% wagowych całej ilości metalu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się substancję ceramiczną o strukturze plastrowej wykonaną z cyrkonu – mulitu, mulitu, tlenku glinowego, sylimanitu, krzemianów magnezowych, cyrkonu, petalitu, spodumenu, kordierytu lub glinokrzemianu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się aktywny katalitycznie, ogniotrwały tlenek metalu, składający się głównie z tlenku co najmniej jednego z metali II, III i IV grupy układu okresowego, o liczbach atomowych nie przekraczających 40.

4. Sposób według zastrz. 3, z n a m i e n n y t y m, że jako ogniotrwały tlenek metalu stosuje się kalcynowany lub aktywny tlenek glinowy, tlenek berylowy, dwutlenek cyrkonowy, tlenek magnezowy, dwutlenek krzemowy, tlenek borowy, tlenek glinowy, lub dwutlenek krzemowy – tlenek glinowy.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się stop w którym rod stanowi 30–40% wagowych całej ilości metalu w stopie.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się stop w którym rod stanowi około 35% wagowych całej ilości metalu w stopie.

7. Sposób według zastrz. 1–6, z n a m i e n n y t y m, że reakcje rozpoczyna się w temperaturze poniżej 300°C.

8. Sposób według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że reakcję rozpoczyna się w temperaturze od 150–300°C.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że usuwa się gazowy związek węgla stanowiący czynnik zanieczyszczający powietrze i pochodzący z procesu przemysłowego.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że usuwa się gazowy związek węgla będący gazem wylotowym z silnika spalinowego.

11. Sposób według zastrz. 10, z n a m i e n n y t y m, że usuwa się związek węgla stanowiący tlenek węgla lub węglowodór.

12. Sposób według zastrz. 11, z n a m i e n n y t y m, że usuwa się węglowodór stanowiący niższy węglowodór.

13. Sposób według zastrz. 12, z n a m i e n n y t y m, że usuwa się niższy węglowodór stanowiący metan i etan.

T a b l i c a 1

Temperatury zapłonu na katalizatorze 35% Rh/Pt na nośniku „Torvex” dla cząsteczek związków chemicznych, występujących wśród zanieczyszczeń powietrza.

	Temperatura zapłonu °C	Temperatura gazu wlotowego przy 90% przemianie, °C
Wodór	20	20
Tlenek węgla	150	150–200
Benzen	180	250–300
Toluen	170	250–300
Ksilen	200	250–300
α – Pinen	190	250–300
Tlenek mezytylu	180	250–300
Etanol	160	250–300
n-Heptan	160	250–300
Keton metylowoizobutyłowy	175	300–350
Keton metylowoetyłowy	175	300–350
Dwumetyloformamid	200	350–400
Octan etylu	275	400–450
Metan (powietrze)	300	400–450
Metan (3% O ₂ (N ₂))	325	400–450
Tiofen	335	400–450
Pirydyna	407	400–450
Chlorobutan	425	450–500
Siarkowodór	400	400–425
Dwusiarczek węgla	350	375–400

Tablica 2

Stosunek Rh : Pt	Temperatura zapłonu, °C
0 : 100	425
5 : 95	410
20 : 80	330
35 : 65	315
50 : 50	325
100 : 0	400

Tablica 3

Maksymalne stężenia składników w gazach spalinowych z silnika benzynowego i z silnika Diesla

	Tlenek węgla	Węglowodory ppm.	Tlenek azotu ppm.	Dwutlenek siarki ppm.	Cząstki stałe g/m ³
Silnik Diesla	0,1	300	4 000	200	0.5
Silnik benzynowy	10	1.000	4.000	60	0.01

Tablica 4

Warunki	Moc hamowania kW	Zużycie paliwa kg/h	Zużycie powietrza kg/h	Szybkość obr./min.	Temperatura gazów spalinowych °C
Bieg jałowy	—	0,23	23,9	600	96
Średnie obciążenie	7,5	2,3	54,0	1.190	487
Duże obciążenie	11.0	2,8	52,6	1.170	597

Tablica 5

Skład gazów spalinowych w czasie biegu jałowego (wartości średnie z 10 prób).

Związek	Bez katalizatora ppm.obj.	Z katalizatorem ppm.obj.	Różnica %	95% przedział ufności
Tlenki azotu	mniej niż 500	mniej niż 500		bez znaczenia
Etan	15.3	17.0	11.10	bez znaczenia
Metan	—	—	—	bez znaczenia
Tlenek węgla	1.032	1.014	0.17	bez znaczenia
Dym	3.9*	4.0*	2.56	bez znaczenia

Skład gazów spalinowych przy średnim obciążeniu (wartości średnie z 10 prób).

T a b l i c a 5a

Związek	Bez katalizatora ppm.obj.	Z katalizatorem ppm.obj.	Różnica %	95% przedział ufności
Tlenki azotu	2.270	2.125	6.4	bez znaczenia
Etan	8.0	1.6	80.0	67.4-88.2
Metan	—	—	—	—
Tlenek węgla	474	97	79.5	78.5-80.5
Dym	12.9*	13.1*	1.6	bez znaczenia

Skład gazów spalinowych przy dużym obciążeniu (wartości średnie z 10 prób).

T a b l i c a 5b

Związek	Bez katalizatora ppm.obj.	Z katalizatorem ppm.obj.	Różnica %	95% przedział ufności
Tlenki azotu	2.097	2.281	8.8	bez znaczenia
Etan	8.0	2.4	70.0	50.5-89.6
Metan	15.6	11.8	24.4	5.5-43.2
Tlenek węgla	1.930	320	83.4	82.7-84.0
Dym	47.3*	36.7*	11.1	bez znaczenia

*/ Ilość dymu wyrażono w jednostkach Hartridge'a.

