



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

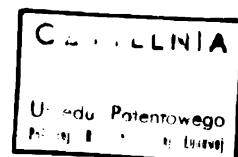
Int. Cl.³ **B01J 23/40**
B01D 53/36

Zgłoszono: 31.12.80 (P. 228951)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 13.11.81

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1984



Twórcy wynalazku: Jerzy Straszko, Wiesław Parus, Henryk Dominiak,
Tadeusz Kukla

Uprawniony z patentu tymczasowego: Biuro Projektów Ochrony Atmosfery „PROAT”,
Szczecin; Politechnika Szczecińska,
Szczecin (Polska)

Sposób katalitycznego spalania zanieczyszczeń gazowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego spalania zanieczyszczeń gazowych, w szczególności przemysłowych zanieczyszczeń gazów odlotowych oraz zanieczyszczeń gazów wydechowych z silników spalinowych.

Znane sposoby usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z gazów odlotowych lub wydechowych, polegają najczęściej na utlenianiu ich na katalizatorach z grupy platynowców. W szczególnych przypadkach stosuje się również dopalanie substancji palnych na tlenkowych katalizatorach Ni, Cr, Zn, Mn i innych, względnie wysoka temperatura procesu dopalania katalitycznego oraz niska w porównaniu z platynowcami aktywność tych katalizatorów są przyczyną organicznego ich stosowania w praktyce przemysłowej.

Selektywność i aktywność katalizatorów z grupy platynowców osadzonych na nośnikach zależy i to w sposób istotny od stopnia zdyspersjowania metali aktywnych. Spalanie niektórych związków np. metanolu lub benzenu, praktycznie nie zależy od obróbki termicznej katalizatora, a więc także od wielkości krystalitów, natomiast spalanie ketonów na przykład acetonu znacznie zależy od wielkości krystalitów. Przez odpowiednią preparatykę katalizatorów osadzonych można zatem w istotny sposób modyfikować aktywność i selektywność katalizatorów procesu spalania toksycznych domieszek powietrza, a przez to uzyskać lepsze wykorzystanie składnika aktywnego. Ma to szczególne znaczenie, gdy substancją aktywną jest metal szlachetny, ponieważ przez odpowiednie rozdrobnienie zapewnia się lepsze wykorzystanie całej jego masy.

Z polskiego opisu patentowego nr 57 512 znany jest sposób usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów, polegający na tym, że w procesie spalania zanieczyszczeń stosuje się katalizator miedziowo-cynkowy wytrącony z wodnego roztworu azotanu miedzi i cynku osadzony na nośniku, przy czym suma metali aktywnych w katalizatorze wynosi od 1 do 80 części wagowych.

Z innego polskiego opisu patentowego nr 97 164 znany jest sposób oczyszczania gazów przemysłowych z zanieczyszczeń organicznych zwłaszcza zawierających związki siarki i chloru, w którym gazy odlotowe poddaje się procesowi katalitycznego spalania na katalizatorze opartym na metalach z grupy platynowców, szczególnie platynie, którego nośnikiem jest tlenek glinowy, zmodyfikowany jonami baru i jonami siarczynowymi o wytworzonej w zależności od potrzeby

powierzchni właściwej od kilku do $250 \text{ m}^2/\text{g}$, przy czym obciążenie katalizatora wynosi od 1000 do 50000 obj. gazu/ obj. katalizatora · godzina, a temperatura procesu od 420 do 1100 K.

W polskim opisie patentowym nr 89383 opisano sposób wytwarzania i aktywowania katalizatora dwumetalicznego do reformowania benzyny, polegający na tym, że nośnik stanowiący dwutlenek glinu otrzymany przez rozkład alkoksylowych związków glinu i aktywowanych chlorem impregnuje się roztworem wodnym rozpuszczalnych związków platyny, a następnie suszy i poddaje obróbce termicznej.

W cytowanym sposobie istotę rozwiązania stanowi to, że speptyzowany i uformowany w wytłoczki lub kulczki wodzian tlenku glinu o strukturze bemitycznej lub masy Bayera zawierający 0,01–10% tlenku metalu z grupy tytanu, otrzymany przez rozkład alkoksylowych związków glinu zawierających rodnik alkilowy o 2–30 atomach węgla za pomocą roztworów zasadowych, kwaśnych lub wody, pod ciśnieniem poddaje się suszeniu w temperaturze 393–453 K i wyżarzeniu w temperaturze 723–973 K i na tak przygotowany nośnik nanosi się 0,2–10% platyny za pomocą impregnacji roztworem wodnym zawierającym zespolone związki platyny i kwasów organicznych w stosunku wagowym 1 : 0,1–10, a następnie katalizator suszy się w prądzie powietrza w temperaturze 373–453 K i następnie za pomocą wodoru lub gazu, w którym wodór jest głównym składnikiem zawierającego azot, metan i gazy szlachetne, korzystnie do zawartości wilgoci poniżej 100 części objętościowych na milion i aktywuje w ciągu 2–24 godzin w temperaturze 673–723 K.

Z polskiego opisu patentowego nr 91 332 znany jest sposób wytwarzania katalizatora przeznaczonego do oczyszczania gazów zawierających zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne na bazie platyny i jej związków zawartych w wodorotlenku glinu, polegający na tym, że wodorotlenek glinu przeprowadza się w postać koloidu lub zolu w wodzie w obecności nieorganicznych lub organicznych kwasów i do tak sporządzonego wodorotlenku glinu zawierającego 0,05–10% wagowych, korzystnie 2–5% bezwodnego tlenku glinu wprowadza się platynowce w postaci metalu lub ich związków, korzystnie związki metali takich jak pallad i iryd w postaci wymienionej w ilości 0,01–20% wagowych w stosunku do ilości tlenku glinu oraz dodatki modyfikujące aktywność platyny i zwiększające stabilność układu, po czym całość podgrzewa się i miesza do uzyskania jednorodnej masy, a następnie powleka się nośniki tlenkowe lub metaliczne.

Z polskiego opisu patentowego nr 102 076 znany jest sposób wytwarzania katalizatora do oczyszczania gazów zawierających zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, polegający na tym, że kształtki nośnika pokrywa się wodnym koloidalnym roztworem zawierającym od 0,05 do 15% wagowych Al_2O_3 , suchej masy zawierającej związki toru w ilości 0,1–7,0% wagowych Th w przeliczeniu na zawarty w masie Al_2O_3 i związki boru w ilości 0,1–25% wagowych B_2O_3 w przeliczeniu na bezwodny Al_2O_3 , otrzymany nośnik suszy się, kalcynuje w temperaturze 823 K i impregnuje solami platyny palladu i rodu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu katalitycznego dopalania zanieczyszczeń na katalizatorze platynowym, charakteryzującego się wysoką skutecznością dopalania różnych zanieczyszczeń, uniwersalnością przy jednocześnie niskich kosztach prowadzenia procesu.

Zgodnie z wynalazkiem sposób katalitycznego spalania palnych zanieczyszczeń gazowych w szczególności przemysłowych zanieczyszczeń gazów wydechowych z silników spalinowych oraz gazów odlotowych, w których kontaktuje się gazy w podwyższonej temperaturze z katalizatorem z grupy platynowców osadzonym na nośniku z tlenku glinu, charakteryzuje się tym, że stosuje się katalizator wytworzony przez impregnację nośnika $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ roztworem zawierającym kwas chloroplatynowy, związek rodu i ewentualnie związek palladu, przy czym impregnat po nasyceniu rodem w ilości o 15% wagowych sumy masy platyny i palladu suszy się w temperaturze 383–393 K i następnie kalcynuje się w temperaturze 673–873 K przez okres nie dłuższy od 3 godzin, a obciążenie warstwy katalizatora w procesie spalania katalitycznego stosuje się w zakresie $20\text{--}45 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ przy temperaturze procesu spalania od 573 do 873 K.

Katalizator platynowo-palladowy impregnowany rodem wykazuje korzystne właściwości mechaniczne i termiczne. Katalizatory te wykazują odporność na działanie wyższych temperatur i są aktywne dla takich związków jak zanieczyszczenia organiczne, tlenek węgla, tlenki azotu, amoniak i inne. Zamiana części platyny palladem i rodem obniża cenę katalizatora i zwiększa aktywność kontaktu w reakcji spalania związków w szczególności zawierających w cząsteczce tlen.

Przy stosowanych zwykle obciążeniach uzyskuje się zwiększenie stopnia przemiany katalitycznej oraz możliwość pracy katalizatora w wyższej temperaturze.

Niżej podane przykłady bliżej objaśniają sposób według wynalazku.

Przykład I. Do 2 gram nośnika $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w postaci kulek dodawano $7,7\text{ cm}^3$ roztworu kwasu chloroplatynowego zawierającego $2 \cdot 10^{-3}\text{ g}$ platyny i $2 \cdot 10^{-4}\text{ g}$ rodu. Katalizator po impregnacji suszono przez okres 1 godziny w temperaturze 393 K i następnie kalcynowano w temperaturze 723 K przez okres 3 godzin. Katalizator o zawartości 0,1% wagowych platyny i 0,01% wagowych rodu w ilości 1 g wsypiano do reaktora szklanego zaopatrzonego w spiralę grzejną i ogrzano do temperatury 633 K. Po osiągnięciu tej temperatury przez reaktor przepuszczono gazy odlotowe zawierające benzen, przy czym obciążenie warstwy katalizatora wynosiło $35\text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$. Zawartość benzenu po przejściu przez warstwę katalizatora spadła od początku stężenia $1,89\text{ g/m}^3$ do $0,05\text{ g/m}^3$.

Przykład II. Po impregnacji nośnika roztworem zawierającym kwas chloroplatynowy, azotan rodu i chlorek palladu, suszono go w temperaturze 393 K i następnie prażono w 813 K przez okres 3 godzin. 1 gram uzyskanego katalizatora o zawartości 0,05% wagowych platyny, 0,05% wagowych palladu i 0,01% wagowych rodu, wsypiano do reaktora szklanego zaopatrzonego w spiralę grzejną i ogrzano do temperatury 623 K, po czym przepuszczono przez reaktor przy obciążeniu katalizatora $35\text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ powietrze zanieczyszczone metanolem, acetonem i benzenem. Zawartość metanolu po przejściu przez reaktor spadła od ilości początkowej $3,14\text{ g/m}^3$ do $0,06\text{ g/m}^3$, acetonu od $3,62\text{ g/m}^3$ do $0,18\text{ g/m}^3$, a dla benzenu od $1,67\text{ g/m}^3$ do $0,25\text{ g/m}^3$.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób katalitycznego spalania zanieczyszczeń gazowych, w szczególności przemysłowych zanieczyszczeń gazów wydechowych, w którym kontaktuje się gazy w podwyższonej temperaturze z katalizatorem z grupy platynowców osadzonym na nośniku z tlenku glinu, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator wytworzony przez impregnację nośnika $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ roztworem zawierającym kwas chloroplatynowy, związek rodu i ewentualnie związek palladu, przy czym impregnat po nasyceniu rodem w ilości do 15% wagowych sumy masy platyny i palladu suszy się w temperaturze 383–393 K i kalcynuje się następnie w temperaturze 673–873 K przez okres nie dłuższy od 3 godzin, a obciążenie warstwy katalizatora w procesie spalania stosuje się w zakresie $20\text{--}45\text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{h}$ przy temperaturze procesu spalania od 573 K do 873 K.