



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 22.11.74 (P. 175861)

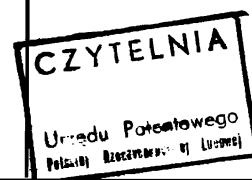
Pierwszeństwo: 24.11.73 Republika Federal-
na Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP B01j 11/46
F01n 3/14

Int. Cl.² B01J 37/02
F01N 3/15



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt (Republika
Federalna Niemiec)

**Katalizator do zmniejszania zawartości trujących składników
w gazach spalinowych silników spalinowych oraz sposób
wytwarzania katalizatora do zmniejszania zawartości trujących
składników w gazach spalinowych silników spalinowych**

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do zmniejszania zawartości trujących składników w gazach spalinowych silników spalinowych oraz sposób jego wytwarzania.

Znany jest z opisu patentowego RFN Nr 2 165 550 sposób usuwania z gazów spalinowych silników składników trujących za pomocą katalizatorów, zawierających składniki czynne w postaci tlenków miedzi, manganu i niklu osadzonych na materiale sypkim. W celu zmniejszenia straty ciśnienia na skutek przechodzenia gazów spalinowych i ze względu na duży stosunek powierzchni do ciężaru, zaproponowano ceramiczne korpusy, omówione w opisie patentowym RFN Nr 1 097 344 i 1 187 535 mające strukturę plastra pszczelego, jako nośniki wymienionych wyżej tlenków metali. Okazało się jednak, że tlenki miedzi, magnezu i niklu umieszczone na takim korpusie mają stosunkowo małą aktywność katalityczną w porównaniu z układem składników czynnych, umieszczonych na nośniku w postaci materiału sypkiego.

Zadaniem wynalazku jest wytworzenie katalizatora złożonego z tlenków miedzi, niklu i manganu na nośniku w postaci korpusu ceramicznego o strukturze plastra pszczelego, którego aktywność katalityczna zostanie całkowicie zachowana.

Katalizator według wynalazku stanowi korpus o strukturze plastra pszczelego z materiału ceramicznego z nałożoną na powierzchnię warstwą pośrednią, z tlenku glinowego, nasycony mieszaniną tlen-

2

ków miedzi, niklu i manganu jako składników czynnych. Warstwa pośrednia z tlenku glinowego stanowi 5—15% całego ciężaru katalizatora.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na tym, że korpus o strukturze plastra pszczelego ogrzewa się do temperatury 300—400°C, ogrzany wprowadza się do stężonego roztworu soli glinowej lotnego kwasu na 15—60 minut, po czym korpus ten przedmucha się i suszy w temperaturze pokojowej, następnie korpus ogrzewa się przez 1—4 godziny w temperaturze 350—450°C, po czym przez 2—6 godzin wyżarza się go w temperaturze 500—700°C, po ostudzeniu korpus pokryty warstwą pośrednią nagrzewa się do 300—400°C. i zanurza się w gorącym stężonym roztworze wodnym soli miedziowych, niklowych i manganowych lotnych kwasów na 15—60 minut. Po przedmuchaniu i wysuszeniu korpus ogrzewa się przez 1—4 godzin w temperaturze 350—450°C, po czym wyżarza się przez 5—20 godzin w temperaturze 700—1000°C.

Zmodyfikowany sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na tym, że korpus o strukturze plastra pszczelego z naniesioną warstwą pośrednią i składnikami czynnymi ogrzewa się przez 1—3 godzin w słabo redukcyjnej atmosferze wodoru i azotu o zawartości około 5% wodoru w temperaturze 400—500°C, jako sól glinu stosuje się azotan glinowy, lub zasadowy chlorek glinowy, a jako sole miedzi, niklu i manganu stosuje się

roztwór azotanów w stosunku molowym 1:1:1.

Katalizator według wynalazku ma tę zaletę, że przy takich samych składnikach czynnych w takim samym stosunku molowym ma aktywność katalityczną lepszą niż katalizatory na materiale sypkim, jeśli chodzi o usuwanie tlenku azotu, a zwłaszcza tlenku węgla i węglowodorów. Zaletą katalizatora według wynalazku jest zmniejszenie strat ciśnienia w porównaniu z katalizatorami opartymi na materiałach sypkich.

Katalizator i sposób jego wytwarzania według wynalazku jest omówiony w podanych niżej przykładach.

Przykład I dotyczy znanego katalizatora na materiale sypkim, natomiast w przykładzie II wytwarza się i bada znany katalizator na korpusie o strukturze plastra pszczelego. Przykłady III i IV dotyczą katalizatora według wynalazku na korpusie o strukturze plastra pszczelego.

We wszystkich przykładach składnikami czynnymi są tlenki miedzi, niklu i manganu w stosunku molowym $\text{Cu}:\text{Ni}:\text{Mn}=1:1:1$. Do badania stosowano za każdym razem gaz kontrolny, złożony z 20 000 ppm CO, 250 ppm heksanu n, 100 ppm NO_x , 0,5% objętościowych O_2 , 2,5% objętościowych H_2O i reszty N_2 .

Przykład I. Według stanu techniki.

Jako nośniki stosowano palety o średnicy 5 mm, wytrzymałości 12–15 kG na paletę i o powierzchni właściwej w przybliżeniu 2 m²/g (pomiar według Brunauera, Emmeta i Tellera). Palety wytworzone przez zgranulowanie —Al(OH)_3 (Martifin, produkcji firmy Martinwerke AG, Bergjeim) z dodatkiem około 5% wagowych bentonitu A (produkt firmy Erbslöh Geisenheim) na wirującym, skośnym talerzu oraz przez wysuszenie i wypalenie (17 godzin przy 1420°C) kulkowego granulatu.

Palety ogrzano do 350°C i przez 30 minut nasycano gorącym, stężonym roztworem wodnym azotanu miedzi, niklu i manganu. Po oddzieleniu nadmiaru roztworu i wysuszeniu nasycane palety w celu rozłożenia azotanów nagrzewano przez 3 godz. od 200 do 450°C.

Katalizator na materiale sypkim starzono sztucznie przez 17-godzinne nagrzewanie do 900°C w powietrzu i w celu jego uaktywnienia obrabiano przez 4 godz. przy temperaturze 450°C mieszaniną złożoną z 95% objętościowych N_2 i 5% objętościowych H_2 .

Katalizator poddano następnie przez 10 godzin przy 500°C działaniu gazu kontrolnego i badano przy przepływie gazu kontrolnego z prędkością objętościową 24 000 litrów gazu na litr katalizatora na godzinę.

Uzyskano przy tym następujące wyniki:

Temperatura katalizatora (°C)	Zmniejszenie zawartości w %		
	CO	heksan n	NO_x
225	21	—	1
250	28	—	20
260	36	—	50
275	43	8	70
300	60	12	80
325	75	15	90

Przykład II. Według stanu techniki.

Korpus o strukturze plastra pszczelego, o średnicy 24 mm i o długości 77 mm, złożony z Cordieritu ($2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), nagrzano do 350°C i nasycano składnikami czynnymi według przykładu I przez rozkład azotanów. W celu dokonania sztucznego starzenia katalizator na korpusie o strukturze plastra pszczelego ogrzewano przez 17 godzin przy 800°C w powietrzu i uaktywniono przez 2-godzinną obróbkę mieszaniną złożoną z 95% objętościowych N_2 i 5% objętościowych H_2 w temperaturze 450°C.

Katalizator ten zawierał 18% wagowych mieszaniny tlenków metali na 82% wagowych materiału nośnego.

Badanie tego katalizatora, przeprowadzono tak jak opisano w przykładzie I, dało następujące wyniki:

Temperatura katalizatora (°C)	Zmniejszenie zawartości w %		
	CO	heksan n	NO_x
225	12	—	10
240	22	—	33
300	48	—	44
360	74	6	67
285	85	13	89
425	94	28	95

Przykład III. Według wynalazku.

Korpus o strukturze plastra pszczelego, o średnicy 24 mm i o długości 77 mm złożony z Cordieritu ($2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), nagrzano do 350°C i zanurzono w gorącym, 50-cio procentowym roztworze wodnym azotanu glinowego na 30 min. Po przedmuchaniu i wysuszeniu korpus nagrzewano w celu rozłożenia azotanu przez 3 godz. w temperaturze 200 do 450°C, po czym przez 5 godzin trzymano w temperaturze 500°C.

Nasycanie tak przygotowanego korpusu składnikami czynnymi oraz starzenie i aktywowanie katalizatora przeprowadzono tak jak podano w przykładzie II.

Korpus o strukturze plastra pszczelego zawierał 17% wagowych mieszaniny tlenków metali i 8% wagowych tlenku glinowego na 75% wagowych materiału nośnego.

Badanie tego katalizatora, przeprowadzono tak jak opisano w przykładzie I, dało następujące wyniki:

Temperatura katalizatora (°C)	Zmniejszenie zawartości w %		
	CO	heksan n	NO_x
130	5	—	0
150	10	—	10
157	16	—	20
180	18	—	50
235	72	9	80
300	95	22	90
320	98	29	95

Przykład IV. Według wynalazku.

Korpus o strukturze plastra pszczelego, o średnicy 100 mm i o długości 77 mm, złożony z tlenku

glinowego (produkt Ceraport firmy Feldmühle AG), nagrzano do 350°C i zanurzono w gorącym, 34%-owym roztworze wodnym zasadowego chlorku glinowego ($Al_2(OH)_5Cl$) na 30 min. Po wydmuchaniu i wysuszeniu korpus ogrzewano przez 3 godz. w temperaturze 450°C, a następnie przez dalsze 5 godzin wyżarzano w temperaturze 700°C.

Nasycanie oraz starzenie i aktywację katalizatora przeprowadzono tak jak w przykładzie II. Katalizator zawierał 18% wagowych mieszaniny tlenków metali i 8% wagowych tlenku glinowego na 74% wagowych materiału nośnego. Badanie tego katalizatora, przeprowadzone tak jak w przykładzie I, dało następujące wyniki:

a) po 10 godzinach obciążenia gazem kontrolnym przy 500°C:

Temperatura katalizatora (°C)	Zmniejszenie zawartości w %		
	CO	heksan n	NO _x
160	2	—	0
175	8	—	10
240	62	7	50
320	93	20	90
380	98	32	100

b) po 110 godzinach obciążenia gazem kontrolnym przy 600°C:

Temperatura katalizatora (°C)	Zmniejszenie zawartości w %		
	CO	heksan n	NO _x
175	5	—	0
190	11	—	10
265	66	8	50
365	95	23	90
425	98	32	100

Przykład V. Według wynalazku.

Cztery korpusy o strukturze plastra pszczelego, wytworzone według przykładu IV, poddano próbie ciągłej z silnikiem.

Na stanowisku prób silnika czterocylindrowego (VM 1600) z elektronicznie sterowanym wtryskiem paliwa, licznikiem obrotów i hamulcem wodnym w rurze wydechowej silnika umieszczono po dwa umieszczone w reaktorze jeden za drugim korpusy o strukturze plastra pszczelego. Pomiędzy oba reaktory wprowadzano powietrze. Przy 3250 obr/min i 25 KM otrzymano następujące wartości:

Temperatura katalizatora (°C)	Ilość dopływającego powietrza m ³ /h	Z silnika			Za katalizatorem			Zmniejszenie zawartości w %		
		% obj. CO	heksan n ppm	ppm NO _x	% obj. CO	heksan n ppm	ppm NO _x	CO	heksan n	NO _x
660	3,9	1,5	260	2680	0,54	120	60	64	54	97,8
670	5,2	1,5	260	2640	0,30	91	80	80	65	97,0
680	6,5	1,5	260	2640	0,10	55	120	93,3	80,8	95,5
680	7,1	1,5	260	2640	0,02	31	800	98,7	88,0	68
680	7,8	1,5	260	1600	0,02	30	1000	98,7	88,5	60

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator do zmniejszania zawartości składników trujących w gazach spalinowych silników spalinowych, stanowiący korpus o strukturze plastra pszczelego z materiału ceramicznego jako nośnika, nasycony mieszaniną tlenków miedzi, niklu i manganu jako składników czynnych, **znamienny tym**, że jako korpus o strukturze plastra pszczelego zawiera korpus ceramiczny z nałożoną na powierzchnię warstwą pośrednią z tlenku glinowego, stanowiącą 5—15% ciężaru katalizatora.

2. Sposób wytwarzania katalizatora do zmniejszania zawartości składników trujących w gazach spalinowych silników spalinowych polegający na nasyceniu nośnika roztworem soli miedzi, niklu i manganu, **znamienny tym**, że korpus ceramiczny o strukturze plastra pszczelego nagrzewa się do temperatury 300—400°C, zanurza się go w stężonym roztworze soli glinowej lotnego kwasu na 15—60 minut, następnie korpus przedmucha się i suszy w temperaturze pokojowej, po czym przez 1—4 godzin ogrzewa się w temperaturze 350—450°C i przez 2—6 godzin wyżarza się w temperaturze 500—700°C, następnie korpus z warstwą pośrednią ogrzewa się do 300—400°C i zanurza się w gorącym stężonym roztworze wodnym soli miedzi, niklu i manganu lotnych kwasów na 15—60 min, po czym korpus po przedmuchiowaniu i wysuszeniu ogrzewa się przez 1—4 godzin w temperaturze 350—450°C i następnie przez 5—20 godzin wyżarza się w temperaturze 700—1000°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że korpus o strukturze plastra pszczelego z warstwą pośrednią i składnikami czynnymi przez 1—3 godzin ogrzewa się w słabo redukcyjnej atmosferze w temperaturze 400—500°C.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że korpus o strukturze plastra pszczelego ogrzewa się w mieszaninie wodoru i azotu o zawartości około 5% wodoru.

5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako sól glinu stosuje się azotan glinowy.

6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako sól glinu stosuje się zasadowy chlorek glinowy.

7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako sole miedzi, niklu i manganu stosuje się azotany.

8. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny soli zawierający pierwiastki Cu, Ni, Mn o stosunku molowym 1:1:1.