



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 31.08.1972 (P. 157565)

Pierwszeństwo: 02.09.1971 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15. 02. 1977

MKP B01j 11/00
F01n 3/14
B01d 53/34

Int. Cl². B01J 23/84
F01N 3/14
B01D 53/34

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Snam Progetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania tlenku węgla, węglowodorów i redukcji tlenków azotu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do utleniania tlenku węgla, węglowodorów i redukcji tlenków azotu.

Zagadnienie utleniania tlenku węgla występuje w wielu gałęziach przemysłu chemicznego. Dlatego też od pewnego czasu prowadzono badania nad reakcjami tego typu.

Ostatnio istotny stał się także problem ochrony środowiska. Duża liczba silników wewnętrznego spalania i coraz dłuższe ich działanie powoduje, na skutek wydzielania gazów spalinowych zawierających tlenek węgla, znaczny ich udział w zanieczyszczeniu atmosfery tlenkiem węgla. Sytuacja ta stale się pogarsza. Według danych z USA każdego dnia tylko na terenie Los Angeles do atmosfery wprowadza się 2500 t związków organicznych, 8000 t tlenku węgla i 700 t tlenków azotu. 70% tych substancji organicznych, 50% tlenków azotu i prawie 100% tlenku węgla pochodzi z silników samochodowych. Alarm wszczęty wskutek stale pogarszającej się sytuacji jest w pełni uzasadniony, biorąc pod uwagę szkody czynione przez substancje, które pośrednio lub bezpośrednio pochodzą z gazów spalinowych z silników samochodowych. Najbardziej szkodliwym składnikiem tych gazów jest tlenek węgla, związek niezwykle toksyczny, powodujący śmierć człowieka przebywającego w ciągu około 1 godziny w atmosferze 4000 ppm tlenku węgla.

Węglowodory wraz z tlenkami azotu powodują

2

powstawanie mgieł nad dużymi miastami, utrudniając naturalne przewietrzenie terenu. Szkodliwy wpływ tych mgieł przejawia się w zahamowaniu wzrostu niektórych roślin oraz zapaleniu oczu i dróg oddechowych u ludzi.

Badano mechanizm tworzenia się mgieł i stwierdzono, że najpierw zachodzi fotochemiczna dysocjacja dwutlenku azotu (NO_2), wskutek czego powstaje tlenek azotu (NO) i tlen atomowy (O). Związki te reagują ze znajdującymi się w atmosferze produktami częściowego utleniania węglowodorów dając azotan nadtlenoocylu i ozon, które ujemnie działają na rośliny i powodują wyżej wymienione stany zapalne.

Uwaga wszystkich gałęzi przemysłu zajmujących się pośrednio lub bezpośrednio, rozwiązaniem problemu ograniczenia stężenia tych substancji w atmosferze była skoncentrowana na źródle zanieczyszczeń. Badania prowadzone w ciągu ostatnich 20 lat rozwijano w 4 następujących kierunkach:

- 1) homogenicznego dopalania gazów odlotowych,
- 2) katalitycznego dopalania gazów odlotowych,
- 3) ulepszenia układu zasilania i zapłonu,
- 4) ulepszenia silnika i składu paliwa.

W wyniku długotrwałych badań stwierdzono, że zmiany w układzie zasilania i zapłonu oraz w układzie paliwa mogą tylko częściowo rozwiązać problem wydalania szkodliwych związków do atmosfery. Zmniejszenie tych ilości do dopuszczalnych

granic można osiągnąć tylko przez dopalanie homogeniczne lub katalityczne. Osiągnięcie w 1980 r. przewidzianych w ustawodawstwie USA norm mogą zapewnić tylko dopalacze katalityczne.

Zastosowanie dopalaczy katalitycznych jest szczególnie korzystnym rozwiązaniem problemu oczyszczania atmosfery z gazów spalinowych pochodzących z silników spalania wewnętrznego. Dopalecz ma niewielkie rozmiary, jest tani i może działać w każdych warunkach pracy silnika, na przykład przy małej liczbie obrotów, kiedy silnik jest nierozgrzany, przy dużej liczbie obrotów i kiedy silnik jest gorący.

Dopalacze katalityczne stosuje się do gazów spalinowych praktycznie w każdych warunkach termicznych, do mieszanin o różnym składzie jakościowym i ilościowym.

Oprócz tlenku węgla gazy zawierają węglowodory i inne związki organiczne. Dlatego też w celu skutecznego zredukowania ilości szkodliwych składników wprowadzanych do atmosfery katalizator stosowany w dopalaczu winien zapewniać utlenianie tych związków do dwutlenku węgla i wody.

Z powyższego wynika, że uzyskanie katalizatora spełniającego wszystkie wymagania jest zadaniem niezwykle skomplikowanym. Nawet w przypadku otrzymania odpowiedniego katalizatora jego zastosowanie w praktyce wymagałoby nadania odpowiednich właściwości mechanicznych, co jest istotne z ekonomicznego punktu widzenia. Przy częstej wymianie katalizatora, krótko zachowującego dobre właściwości katalityczne i mechaniczne, koszty utleniania byłyby stosunkowo wysokie.

Proponowano wiele sposobów rozwiązania tego problemu, jednak żaden z nich nie znalazł zastosowania w praktyce. Sugerowano stosowanie metali szlachetnych, na przykład platyny lub mieszaniny tlenków różnych metali. Główną zaletą platyny jest duża aktywność w reakcjach utleniania.

Platyna odznacza się jednak dużą wrażliwością na działanie trucizn i jest bardzo droga, a jej zastosowanie jako katalizatora stwarza konieczność odzyskiwania metalu ze zużytego kontaktu i zapas dużych ilości do zastosowania w samochodach, głównie przyczyniających się do zanieczyszczenia atmosfery. Jest to zatem problem właściwego doboru wszystkich pro i kontra praktycznego zastosowania tego metalu.

Prowadzono też badania nad mieszaninami tlenków innych metali, w przypadku których nie występuje konieczność odzyskiwania surowców i nie występuje problem wysokich kosztów. Wykazują one mniejszą wrażliwość na działanie trucizn. Aktywność ich nie zawsze jest równa aktywności katalizatorów platynowych. Dotychczas nie wynaleziono jednak katalizatora, którego zastosowanie byłoby ekonomiczne. Najbardziej odpowiednimi katalizatorami są mieszaniny tlenków. Dlatego też w wielu opisach patentowych przedstawiono liczne mieszaniny tlenków, będące aktywnymi składnikami, osadzone na ogół na znanych nośnikach.

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3272769, 3230182, 3230034 i 3202618, w brytyjskich opisach patentowych nr 986934 i 1136021 oraz we francuskim opisie patentowym

nr 1466134 przedstawiono rozmaite mieszaniny tlenków jako składników aktywnych, na ogół osadzone na γ - Al_2O_3 i poddane odpowiedniej obróbce.

Wielkie bogactwo danych literaturowych w tej dziedzinie wynika z ogromnej liczby połączeń różnych tlenków, a także ze złożoności problemu otrzymania trwałego katalizatora o dużej aktywności i jak najlepszych właściwościach mechanicznych. Wiadomo, że na jakość katalizatora wpływają czynniki, takie jak proporcje składników, sposób wytwarzania katalizatora, charakter nośnika, sposób obróbki podczas wytwarzania itd. Dlatego więc właściwości znanych katalizatorów nie zawsze odpowiadały wymaganiom.

Celem wynalazku jest opracowanie składu katalizatora odpowiadającego całkowicie wszystkim wyżej wymienionym warunkom.

Sposób według wynalazku polega na wytworzeniu roztworu zawierającego 1—2 gramocząsteczki soli manganu zawierającej każda 1 gramoatom Mn^{+2} , 1—6 gramocząsteczek soli kobaltu zawierającej każda 1 gramoatom Co^{+2} , 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającą 1 gramoatom Cu^{+2} lub 3 gramocząsteczki soli chromu zawierające każda 1 gramoatom Cr^{+3} , 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającej 1 gramoatom Cu^{+2} , 1 gramocząsteczkę soli manganu zawierającą 1 gramoatom Mn^{+2} lub 3 gramocząsteczki soli chromu zawierające każda 1 gramoatom Cr^{+3} , 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającą 1 gramoatom Cu^{+2} , 1,4 gramocząsteczki soli niklu zawierające każda 1 gramoatom Ni^{+2} tak, że poszczególne składniki są w stosunku odpowiadającym wzorowi $\text{CuMn}_x\text{Me}_y\text{Cr}_z\text{O}_w$ w którym Me oznacza atom niklu lub kobaltu, x, y, z oznaczają liczby poszczególnych składników, a w oznacza liczbę atomów tlenu konieczną do nasycenia wartościowości, przy czym jeżeli jako Me stosuje się Ni wówczas $x=0$, $y=1$, $z=3$, a gdy $y=0$ wówczas $z=3$, a $x=1$ i jeżeli jako Me stosuje się Co wówczas $z=0$, y oznacza liczbę 1—6, a x oznacza liczbę 1—2, i ewentualnym impregnowaniu otrzymanym roztworem γ -tlenku glinu o kształcie sferycznym, porowatości 0,5—1 cm^3/g i powierzchni właściwej 150—350 m^2/g , a następnie odparowanie rozpuszczalnika i kalcynowanie w temperaturze niższej od temperatury spiekania nośnika.

Wzór powyższy obejmuje korzystny skład katalizatora znajdujący się w obszarze a b c d w trójkącie przedstawionym na rys. 1. Naroża A, B i C tego trójkąta odpowiadają, odpowiednio 100% kobaltu, miedzi i manganu. Według fig. 1 punkt a odpowiada mieszaninie i wzorze $\text{Mn}_2,3\text{Co}_6,5\text{Cu}_{1,2}-\text{O}_w$, punkt b odpowiada mieszaninie o wzorze $\text{Mn}_{1,8}\text{Co}_{6,5}\text{Cu}_{1,7}-\text{O}_w$, punkt c odpowiada mieszaninie o wzorze $\text{Mn}_{3,5}\text{Co}_{3,5}\text{Cu}_3\text{O}_w$, a punkt d odpowiada mieszaninie o wzorze $\text{Mn}_4\text{Co}_{3,5}\text{Cu}_{2,5}\text{O}_w$. Rysunek opracowano na podstawie stwierdzenia, że stosunki składników aktywnych są ściśle ograniczone do nieregularnego obszaru przedstawionego na trójkącie.

Korzystne jest, jeśli katalizator otrzymany sposobem według wynalazku stanowi mieszaninę tlenków lub tlenowych związków typu soli albo mieszaninę tlenków z solami tlenowymi. Nie jest znana struktura krystaliczna tego katalizatora,

która jest prawdopodobnie bardzo skomplikowana. Przy obecnym stanie nie można ustalić ścisłych zależności między strukturą krystaliczną katalizatora według wynalazku i jej aktywnością katalityczną.

Sposób według wynalazku polega na tym, że związki rozpuszczalne w rozpuszczalniku, rozтворя się w takich proporcjach, aby ostateczny produkt odpowiadał powyższemu wzorowi. Po rozpuszczeniu cały rozpuszczalnik odparowuje się, a stałą pozostałość poddaje się obróbce usuwania wszystkich pierwiastków nie występujących w ogólnym wzorze mieszaniny katalizatora, a po której to obróbce w katalizatorze pozostają tylko metale znajdujące się we wzorze i tlen z nimi związany.

Najkorzystniej, jako rozpuszczalnik stosuje się wodę. Stosując wodę należy, do wytworzenia mieszaniny dobierać związki rozpuszczalne w wodzie. Dobór ten nie stanowi żadnego problemu. Na przykład jako rozpuszczalny związek chromu stosuje się dowolną sól rozpuszczalną w wodzie, taką jak octan lub azotan. To samo odnosi się do kobaltu, niklu, manganu i miedzi.

Obróbka roztworu zawierającego związki wszystkich metali, mających utworzyć składnik aktywny katalizatora również nie przedstawia żadnych trudności i można ją wykonać znanymi sposobami. Można, na przykład suszyć roztwór drogą termiczną. Przy stosowaniu roztworów wodnych wystarczy je utrzymywać w temperaturze 80—120°C w czasie niezbędnym do usunięcia wody, lub też po wysuszeniu rozdrobnić w odpowiednim urządzeniu do rozdrabniania.

W tym drugim przypadku otrzymuje się wysuszony produkt w postaci pyłu. Kolejnym etapem wytwarzania katalizatora jest obróbka cieplna, której działaniu poddaje się mieszaninę w celu usunięcia pierwiastków niepożądanych. Do prażenia mieszaniny ciał stałych stosuje się temperaturę około 500°C. Czas prażenia może być różny, przy czym na ogół stosuje się około 2 godzin.

Sposób obróbki, zmierzającej do otrzymania aktywnego katalizatora może różnić się w przypadku stosowania innego rozpuszczalnika lub innych substratów.

W celu otrzymania katalizatora osadzonego na nośniku, nośnik nasycy się roztworem po czym suszy się go i praży. W sposobie według wynalazku można stosować tylko pewne znane nośniki. Odpowiedni nośnik impregnowany roztworem aktywnych składników katalizatora, musi odznaczać się dużą wytrzymałością mechaniczną, małą gęstością, dużą powierzchnią właściwą i wysoką odpornością termiczną. W sposobie według wynalazku stosuje się nośnik z γ -tlenku glinu o kształcie kulistym, ponieważ do minimum zmniejszone jest wówczas scieranie powierzchniowe.

Odpowiedni rodzaj materiału na nośnik katalizatora przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3416888.

Sposób wytwarzania nośnika przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3416888.

Według sposobu przedstawionego w wyżej wymienionym opisie patentowym najpierw sporządza się mieszaninę octanu amonowego, zasadowego

chlorku glinowego oraz odpowiedniego środka żelującego i oziębia się ją do temperatury -5°C . Następnie mieszaninę wkrapla się do cieczy nie mieszającej się z nią, na przykład do oleju, otrzymywanego w temperaturze 90°C , znajdującego się w kolumnie, z dołu której odbiera się zżelowane kuliste ziarno z tlenku glinowego. Ziarna te poddaje się działaniu gazowego amoniaku w temperaturze 90°C w ciągu kilku godzin i przemywa wodnym roztworem amoniaku o wartości $\text{pH} = 9 - 11$, w temperaturze 90°C w ciągu 1—5 godzin.

Po kontrolowanej krystalizacji, prowadzonej zawsze w wodzie amoniakalnej o wartości $\text{pH} = 9 - 11$ w temperaturze 90°C , otrzymuje się kuliste ziarna zawierające wodzian α -tlenku glinowego, które suszy się w piecu i praży w celu przeprowadzenia tlenku w odmianę γ i otrzymania produktu o dużej powierzchni. Szczególnie dokładnie kontroluje się temperaturę podczas przemywania i krystalizacji, wartość pH wody amoniakalnej oraz czas krystalizacji.

Kuliste ziarna z tlenku glinowego o najkorzystniejszych właściwościach mechanicznych i małym ciężarze właściwym otrzymuje się przez odpowiedni dobór powyższych parametrów.

Dalszą poprawę cieplnych własności tych materiałów otrzymuje się dodając pierwiastki stabilizujące, takie jak SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 itd.

Otrzymany nośnik nasycy się roztworem zawierającym związki metali, wchodzące w skład katalizatora rozpuszczone w ilości odpowiadającej żądanym proporcjom w produkcie, po czym suszy się i praży w temperaturze poniżej temperatury spiekania nośnika, korzystnie w temperaturze 500—800°C. Po naniesieniu katalizatora na nośnik często obserwuje się spadek aktywności katalitycznej w stosunku do katalizatora bez nośnika, co nie zmniejsza możliwości zastosowania katalizatora, ale w pewnych przypadkach jest szkodliwe.

Stwierdzono, że zasadniczo można zachować właściwości katalityczne katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku osadzonego na nośniku, jeżeli nośnik podda się uprzednio impregnacji wstępnej.

Proces ten ma duży wpływ na aktywność i stabilność katalizatora. Polega ona na nasyceniu nośnika roztworem rozpuszczalnego związku metalu dwuwartościowego lub chromu. Jeżeli składniki aktywne katalizatora odpowiadają wzorowi $\text{Cr}_3\text{CuNi}_{1,4}$ lub $\text{Cr}_3\text{CuMnO}_w$, korzystnie jest stosować roztwory związków miedzi, niklu, manganu lub chromu. W przypadku katalizatora o ogólnym wzorze $\text{CuMn}_{(1+2)}\text{Co}_{(1+6)}\text{O}_w$, korzystnie jest stosować wstępną impregnację nośnika roztworem związku kobaltu lub miedzi. Wstępna impregnacja jest procesem prostym, który wykonuje się znanymi sposobami, zilustrowanymi w przykładach. Po wstępnej impregnacji nośnik nasycy się roztworem związków pozostających na nośniku jako składniki aktywne.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się katalizator o najlepszych właściwościach katalitycznych. W połączeniu z nośnikiem składnik aktywny daje katalizator o najlepszych właściwościach mechanicznych i dobrych właściwościach katalitycznych,

zaś w połączeniu z nośnikiem przygotowanym według opisanym sposobem otrzymuje się katalizator o dobrych właściwościach mechanicznych i katalitycznych.

Stwierdzono, że katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się najlepszymi właściwościami, przy stosowaniu ich w reakcji utleniania tlenku i węglowodorów, a zwłaszcza gazów spalinowych z silników spalania wewnętrznego. Katalizator ten, pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia utlenienia tlenku węgla i węglowodorów i pracuje stabilnie przy różnych warunkach pracy silnika.

Utlenianie gazów spalinowych stanowi specjalny przypadek spalania produktów częściowego utleniania, takich jak tlenek węgla, przebiegającego w warunkach praktycznie nie podlegających kontroli.

Jeżeli katalizator otrzymany sposobem według wynalazku ma być zastosowany do utleniania gazów spalinowych, wówczas korzystnie jest stosować go w postaci mieszaniny osadzonej na nośniku, który został poddany wstępnej impregnacji. W innych przypadkach można stosować katalizator w postaci mieszaniny osadzonej na nośniku, który nie został poddany wstępnej impregnacji.

Wszystkie katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku wykazują znaczną aktywność przy utlenianiu tlenku węgla, a także węglowodorów, w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia. Katalizatory te powodują odpowiednio szybkie spalanie tlenku węgla już w temperaturze 45°C przy objętościowej prędkości przepływu gazów 27000 l/godz. Wykazują one stabilność mechaniczną i termiczną odpowiednią do zastosowania w tłumikach — dopalaczach katalitycznych.

Zastosowanie katalizatora nie ogranicza się tylko do utleniania gazów spalinowych, chociaż stanowi to jego najbardziej interesujący aspekt.

Aktywność katalityczną katalizatorów otrzymanych sposobem według wynalazku badano w laboratorium oraz w pojazdach silnikowych. Stwierdzono, że ich aktywność nie zmienia się w czasie, jak również nie pogarszają się ich dobre właściwości fizyczne. Niektóre katalizatory badano w pojazdach, wyładowywano okresowo z samochodów i poddawano analizie kontrolnej, stwierdzając, że właściwości ich były takie same, jak na początku badań. Katalizatory te ponownie umieszczano w samochodach i kontynuowano badania. Ocenę właściwości katalizatorów, prowadzono w poniżej podany sposób

W badaniach laboratoryjnych stosowano mikroreaktor w postaci rury ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 9 mm i długości 320 mm. W reaktorze przy wylocie gazów umieszczano 1 mm katalizatora o rozmiarach 40—100 mesh (według ASTM). Początkowa część reaktora, wypełniona perełkami kwarcowymi, służyła jako podgrzewacz gazów. Część ta ulokowana była w piecu elektrycznym.

Temperaturę w dowolnym miejscu w podgrzewaczu i w strefie reakcji mierzono za pomocą ruchomego termoelementu. Do mikroreaktora doprowadzono mieszaniny zawierające CO, CO₂, N₂, O₂

i C₄H₁₀, których stężenia były prawie równe stężeniom występującym w gazach spalinowych pochodzących z silników spalinowych.

Za pomocą urządzenia do pobierania próbek gazowych pobierano próbki gazów doprowadzanych i odprowadzanych z reaktora i poddawano analizie wykonywanej za pomocą sprzężonych chromatografów pozwalających na rozdzielenie i oznaczenie badanych substancji tj. CO, CO₂, N₂ i O₂. Badane substancje oddzielano na kolumnie zawierającej żel krzemionkowy i sita cząsteczkowe 5A w chromatografii z detektorem termokondukto-metrycznym, zaś C₄H₁₀ oznaczano za pomocą chromatografu z detektorem płomieniowojonizacyjnym. Z analiz składu gazów wlotowych i wylotowych określano stopnie przemiany CO i C₄H₁₀ do CO₂ i H₂O. Gaz podawano do reaktora z prędkością objętościową 2700 l/godzinę pod ciśnieniem równym prawie ciśnieniu otoczenia.

Typowa mieszanina gazowa stosowana w badaniach katalizatora zawiera 15% objętościowych CO₂, 2,5% objętościowych O₂, 70 części na milion C₄H₁₀, a resztę stanowił azot. Do określania zawartości poszczególnych składników o gazach spalinowych opuszczających tłumiki samochodowe zastosowano standartowe przyrządy do pobierania próbek i metody analityczne, opisane szczegółowo w „Control of Air Pollution from new motor vehicles and new motor vehicles engines”, wydanym przez Federal Register. Vol. 33, nr 108 czerwiec 1968, część II.

W badaniach stosowano obroty silnika symulujące różne prędkości, przyspieszenia i zmniejszenia prędkości, cykle pracy silnika standaryzowano według „1971 USA cycle (7 — mode cycle)”. Podczas całego cyklu rejestrowano ilości składników wydalonych z gazami i obliczano ilość niespalonych węglowodorów i tlenku węgla w gazach spalinowych. Podobny do tego sposobu jest test „Europa cycle (W/tranz) WP29”, uzgodniony na spotkaniu WP29 w Genewie w dniach 17—21 marca 1969 r., pt. „Prescriptions uniformes a l'homologation des vehicules et equipes des moteurs a allumage comande en ce qui concerne les emissions des gas polluants par les moteurs”.

Szczególnym przypadkiem zastosowania katalizatora, mającym duże znaczenie praktyczne, jest wprowadzenie gazów spalinowych z silników spalania wewnętrznego do strefy katalitycznej (tłumik), w której znajduje się katalizator osadzony na nośniku.

Silnik można zasilać paliwami o różnej wartości przeciwstukowej, charakteryzowanej zazwyczaj liczbą oktanową, ewentualnie zawierającymi dodatki związków ołowiu, takie jak czteroetylen lub czterometylen ołowiu. Korzystne jest stosowanie paliwa nie zawierającego związków ołowiu, ponieważ po spalaniu tworzą się stałe tlenowe związki ołowiu odkładające się na katalizatorze, co może niekorzystnie wpłynąć na aktywności katalizatora w czasie długotrwałej pracy.

Unika się tego przez stosowanie benzyny pozbawionej związków ołowiu. Katalizator otrzymany sposobem według wynalazku można jednak stosować do gazów powstających przy spalaniu ben-

zyn zawierających dodatki ołowiowe, a zwłaszcza benzyn odpowiednio preparowanych, zawierających 0,6—0,8 cm³ czteroetylku ołowiu w litrze paliwa.

Utlenianie gazów spalinowych z silników pojazdów, szczegółowo zilustrowano w niniejszym opisie, lecz wynalazek obejmuje szerszy zakres zastosowania.

Fakt, iż uzyskuje się szczególnie dobre rezultaty w warunkach tak trudnych, jak przy utlenianiu gazów spalinowych, nie komplikuje możliwość zastosowania wynalazku w warunkach łatwiejszej kontroli parametrów utleniania, nawet jeżeli zaistniałaby konieczność sprawdzenia pewnych urządzeń lub dostosowania do różnych sytuacji.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Do roztworu 46,8 g 50% Mn(NO₃)₂ dodaje się roztwór zawierający 24,2 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O i 116,4 g Co(NO₃)₂ · 6 H₂O w 200 cm³ wody. Otrzymany roztwór odparowuje się całkowicie, ogrzewając go do temperatury 120°C. Po odpędzeniu par azotu w temperaturze 250—300°C, otrzymaną substancję stałą kalcynuje się w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator o wzorze Co₄Mn_{1,3}CuO_w.

1 cm³ takiego katalizatora, o granulacji 40—100 mesh (według ASTM) wprowadza się do reaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godz mieszalinę zawierającą 2% objętościowych CO, 2% objętościowych O₂, 1000 części na milion C₄H₁₀, 18% objętościowych CO₂, a resztę stanowi azot.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Temperatura mierzona przy wlocie gazów do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO ^{a)}	C ₄ H ₁₀ ^{b)}
45°C	45	15,1
51°C	100	27,1
65°C	100	37,8
93°C	100	60,6

a) % wprowadzonego CO — % nieprzereagowanego CO · 100 % wprowadzonego CO

b) % wprowadzonego C₄H₁₀ — % nieprzereagowanego C₄H₁₀ · 100 % wprowadzonego C₄H₁₀

Przykład II. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, otrzymuje się katalizator o wzorze Co₂Mn_{1,3}Cu₁O_w i 1 cm³ tego katalizatora o granulacji 40—100 mesh (według ASTM) wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godz, mieszalinę zawierającą 3,5% objętościowych CO, 3% objętościowych O₂, 800 części na milion C₄H₁₀, 15% objętościowych CO₂, resztę stanowi azot. Otrzymane wyniki zamieszczono w tablicy 2.

Tablica 2

Temperatura mierzona przy wlocie gazów do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C ₄ H ₁₀
42°C	98,2	0,8
59°C	100	28,3
153°C	100	78,9

Przykład III. Postępując w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się katalizator o wzorze Co_{5,5}Mn₃Cu₁O_w i 1 cm³ takiego katalizatora, o granulacji 40—100 msh (według ASTM) wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazów zawierającą 3% objętościowych CO, 2,5% objętościowych O₂, 700 ppm C₄H₁₀, 15% objętościowych CO₂, resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla takiego katalizatora przedstawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C ₄ H ₁₀
74°C	7,1	0
80°C	98,1	33,1
94°C	100	45,1

Z przykładu tego wynika, że katalizator o składzie innym, od wchodzącego w zakres niniejszego wynalazku odznacza się niższą aktywnością katalityczną.

Przykład IV. Postępując w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I otrzymuje się katalizator o wzorze Co_{1,5}Mn₇Cu_{1,5}O_w i 1 cm³ tego katalizatora o granulacji 40—100 mesh (według ASTM) wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazową zawierającą 3% objętościowych O₂, 700 ppm C₄H₁₀, 15% objętościowych CO₂, resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla tego katalizatora przedstawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C ₄ H ₁₀
110°C	20,1	1,3
120°C	100	39,1
147°C	100	58

Również z wyników uzyskanych w tym przykładzie widać, że katalizator o składzie innym, od wschodzącego w zakres niniejszego wynalazku odznacza się niższą aktywnością katalityczną.

Przykład V. Do wytwarzania katalizatora stosuje się kuliste ziarna γ - Al_2O_3 o dużej powierzchni właściwej i o dużej odporności na ścieranie, otrzymane sposobem opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3416888. Porowatość produktu wynosi 0,8–0,9 cm^3/g , a średnia ziaren wynosi 2,5–3 mm. Nośnik ten impregnuje się roztworem zawierającym sole Co, Mn i Cu. Do 800 g γ - Al_2O_3 , suszonego pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 1/2 godziny dodaje się roztwór otrzymany przez rozpuszczanie 426 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 340 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 1000 g 50% roztworu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i dodanie 200 cm^3 wody.

Po całkowitym zaabsorbowaniu roztworu przez γ - Al_2O_3 , suszy się go w temperaturze 120°C, w ciągu 12 godzin, następnie praży w atmosferze powietrza, w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 23% wagowych tlenków Co, Mn i Cu, w którym stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 1:2:1.

1 cm^3 otrzymanego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazów zawierającą 4% objętościowych Co, 3,5% objętościowych O_2 , 700 części na milion C_4H_{10} , 15% objętościowych CO_2 , resztę stanowi azot.

Wyniki uzyskane dla katalizatora przedstawiono w tablicy 5.

Tablica 5

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
156°C	44,2	0
162°C	93,6	5,8
184°C	100	13,6
284°C	100	53,5

Przykład VI. Do 1000 g kulistych ziaren γ - Al_2O_3 omówionego w niniejszym opisie, suszonego pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 1/2 godziny, dodaje się roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 966 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w roztworze 50% i dodanie 400 cm^3 wody.

Po całkowitym zaabsorbowaniu się roztworu w γ - Al_2O_3 , suszy się go w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin, a potem praży w atmosferze powietrza w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 28% wagowych tlenków Co, Mn i Cu, w którym stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 4:1,3:1.

1 cm^3 takiego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prę-

kością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazów zawierającą 2% objętościowych CO, 2,5% objętościowych O_2 , 1100 części na milion C_4H_{10} , 20% objętościowych CO_2 , resztę stanowi azot. Wyniki otrzymane dla tego katalizatora przedstawiono w tablicy 6.

Tablica 6

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
148°C	52,2	2,1
166°C	97,1	7,6
178°C	100	13,5
220°C	100	24,3
248°C	100	48,6

Przykład VII. 1000 g kulistego γ - Al_2O_3 impregnuje się roztworem zawierającym 483 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w 800 cm^3 wody. Po wysuszeniu całości w temperaturze 150°C w ciągu 12 godzin katalizator praży się w temperaturze 700°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej impregnuje się go z kolei roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 483 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 200 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w roztworze 50 % i dodanie 400 cm^3 wody. Po całkowitym zaabsorbowaniu roztworu przez γ - Al_2O_3 , suszy się go w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin, a następnie praży w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin.

Otrzymuje się katalizator zawierający 22% wagowych tlenków Co, Mn i Cu, w którym stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 4:1,3:1.

1 cm^3 tak otrzymanego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazów zawierającą 2,5% objętościowych Cu, 2% objętościowych O_2 , 20% objętościowych CO_2 , 1000 części na milion C_4H_{10} , resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla tego katalizatora zamieszczono w tablicy 7.

Tablica 7

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
135°C	12,2	2,8
140°C	100	12,6
193°C	100	36,4
220°C	100	55,9

Około 2 kg otrzymanego katalizatora wprowadzono do tłumika-dopalacza o przepływie promieniowym, przedstawionego na rys. 2, umieszczonego pod podwoziem samochodu Alfa Romeo 1300 TI o pojemności silnika 1300 cm^3 . Do tłumika dopro-

wadzone dodatkowo strumień powietrza. Wyniki uzyskane dla takiego urządzenia katalitycznego przedstawiono w tablicy 8 i 9.

Tablica 8
„Total cycles 1971/7 — mode cycle)”

	Analiza gazów odlotowych	
	THC *), części na milion	CO, %
Samochód bez tłumika-dopalacza	1700	4,5
Samochód z tłumikiem-dopalaczem i dodatkowym wtryskiem powietrza	82	0,08

*) THC — sumaryczna zawartość węglowodorów

Tablica 9
„Not cycles USA 1971 (7 — mode cycle)”

	Analiza gazów spalinowych	
	TXC, części na milion	CO, %
przed tłumikiem	640	3,4
po tłumiku	24	0,03

Przykład VIII. 1000 g kulistego γ - Al_2O_3 impregnuje się roztworem zawierającym 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 900 cm^3 H_2O . Po wysuszeniu całości w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin nośnik praży się w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej impregnuje się go roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie 966 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 391,5 g 50% roztworu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w 500 cm^3 wody.

Po całkowitym zaabsorbowaniu roztworu przez γ - Al_2O_3 , całość suszy się w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin, a następnie praży w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 22% wagowych tlenków Co, Mn i Cu, w którym stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 4:1,3:1.

1 cm^3 takiego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godz., a mieszaninę gazów zawierającą 3% objętościowe Co, 2,5% objętościowych O_2 , 15% objętościowych CO_2 , 700 części na milion C_4H_{10} , resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla takiego katalizatora przedstawiono w tablicy 10.

Przykład IX. 1000 g kulistego γ - Al_2O_3 impregnuje się roztworem zawierającym 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 900 cm^3 H_2O . Po wysuszeniu w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin katalizator praży się w temperaturze 700°C w ciągu 2 godzin. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej impregnuje się go z kolei roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 966 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w roztworze 50% i dodanie 500 cm^3 wody.

Tablica 10

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
146°C	90,5	0,9
152°C	100	3
258°C	100	55,6

gnuje się go z kolei roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 966 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i 391,5 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ w roztworze 50% i dodanie 500 cm^3 wody.

Po całkowitym zaabsorbowaniu roztworu przez γ - Al_2O_3 suszy się go w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin, a następnie praży w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 22% wagowych tlenków Co, Mn i Cu, w których stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 4:1,3:1.

1 cm^3 otrzymanego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazową zawierającą 3% objętościowych CO, 2,5% objętościowych O_2 , 15% objętościowych CO_2 , 700 części na milion C_4H_{10} , resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla tego katalizatora przedstawiono w tablicy 11.

Tablica 11

Temperatura mierzona przy wlocie gazów do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
136°C	95,6	0
152°C	100	1,2
170°C	100	4,7
260°C	100	33,6
270°C	100	58,7

Przykład X. 1200 g γ - Al_2O_3 przygotowanego sposobem opisanym uprzednio impregnuje się roztworem jony Cr^{+3} , Ni^{+2} i Cu^{+2} . W tym celu nasyca się γ - Al_2O_3 , pod zmniejszonym ciśnieniem, roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 1330 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 410 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz 220 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w 650 cm^3 H_2O . Po zaabsorbowaniu całego roztworu na γ - Al_2O_3 , suszy się go w temperaturze 120°C w czasie potrzebnym do całkowitego usunięcia wody.

Następnie katalizator praży się w atmosferze utleniającej w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 26% wagowych tlenków Cr, Ni i Cu, o powierzchni właściwej wynoszącej 182 m^2/g , całkowitej porowatości 0,72 cm^3/g oraz gęstości pozornej równej 0,67 g/cm^3 .

1 cm^3 takiego katalizatora wprowadza się do mikroreaktora, przez który przepuszcza się, z prędkością objętościową 27000 l/godz., a mieszaninę gazów zawierającą 3% objętościowe Co, 2,5% objętościowych O_2 , 15% objętościowych CO_2 , 700 części na milion C_4H_{10} , resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla takiego katalizatora przedstawiono w tablicy 10.

kością objętościową 27000 l/godzinę, mieszaninę gazową zawierającą 3% objętościowe Co, 2,5% objętościowych O₂, 700 części na milion C₄H₁₀, resztę stanowi azot. Wyniki uzyskane dla takiego katalizatora podano w tablicy 12.

Tablica 12

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C ₄ H ₁₀
190°C	95	28
200°C	100	45
210°C	100	65
250°C	100	90

2 kg otrzymanego katalizatora wprowadza się do tłumika-dopalacza o promieniowym przepływie gazów (rys. 2) umieszczonego pod podwoziem Alfa Romeo 1300 TI o pojemności 1300 cm³. Do tłumika doprowadzono dodatkowy strumień powietrza. Na rysunku 2 element 1 oznacza wlot gazów spalinowych do tłumika 2 — strefę, w której znajduje się katalizator według wynalazku, 3 — perforowaną przegrodę, 4 — siatkę do utrzymania katalizatora, 5 — wylot gazów spalinowych, 6 — otwory zasilające ze śrubami zamykającymi, a 7 widok poprzecznego przekroju tłumika w płaszczyźnie A—A.

Wyniki uzyskane dla powyższego urządzenia katalitycznego zamieszczono w tablicach 13 i 14.

Tablica 13

„Total cycles USA 1971 (7 — mode cycle)”

	Analiza gazów odlotowych	
	THC *) części na milion	CO, %
Samochód bez tłumika-dopalacza	1700	4,5
Samochód z tłumikiem-dopalaczem z dodatkowym wtryskiem powietrza	80	0,08

*) THC — sumaryczna zawartość węglowodorów

Tablica 14

„Hot cycles USA 1971 (7 — mode cycle)”

	Analiza gazów spalinowych	
	THC *) części na milion	CO, %
Przed tłumikiem	867	2,2
Za tłumikiem	24	0,045

*) THC — sumaryczna zawartość węglowodorów

Wyniki uzyskane dla urządzenia katalitycznego po przejechaniu 9000 km tym samym samochodem po ulicach miasta, poza miastem i na autostradzie bez ograniczenia szybkości przedstawiono w tablicy 15.

Tablica 15

„Total cycles USA 1971 (7 — mode cycle)”

Analiza gazów	
THC, części na milion	CO, %
105	0,1

Po zakończeniu badań nie stwierdzono znacznych strat katalizatora, który wykazywał aktywność równą początkowej.

Ten sam katalizator wprowadzono do tłumika — dopalacza z radialnym przepływem gazów, zainstalowanego w samochodzie Fiat 850 o pojemności 860 cm³ bez doprowadzania dodatkowego strumienia powietrza. Wyniki pomiarów wykonywanych według „Europa cycle” podano w tablicy 16.

Tablica 16

	THC, g	CO, g
Samochód bez katalitycznego tłumika	4,5	35
Samochód z katalitycznym tłumikiem		

Przykład XI. 1200 g kulistego γ -Al₂O₃, takiego samego, jak używany w przykładzie V, impregnuje się roztworem 110 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O rozpuszczonego w 900 cm³ H₂O. Po wysuszeniu katalizatora w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin kalcynuje się go w temperaturze 700°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej katalizator impregnuje się z kolei roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 1330 g Cr(NO₃)₃ · 8 H₂O, 110 g Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O i 410 g Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O w 650 cm³ wody.

Po całkowitym zaabsorbowaniu roztworu na γ -Al₂O₃, suszy się go w temperaturze 120°C w ciągu 12 godzin, a następnie kalcynuje w temperaturze 120°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator do katalizatora otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie X.

1 cm³ takiego katalizatora oceniano za pomocą badań laboratoryjnych opisanych poprzednio. Uzyskane wyniki zebrano w tablicy 17.

Tablica 17

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C ₄ H ₁₀
162°C	10	3,2
170°C	100	50,0
184°C	100	59,0

Dane te wskazują, w porównaniu z wynikami z przykładu X, na korzystny wpływ wstępnej impregnacji tlenku glinowego stanowiącego nośnik katalizatora zawierającego Cr, Cu i Ni.

Przykład XII. 1000 g kulistego γ - Al_2O_3 impregnuje się, pod zmniejszonym ciśnieniem, roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 1050 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ i 220 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ w 490 g 50% roztworu $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i dodanie 450 $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$. Po całkowitym zaobserwowaniu roztworu na γ - Al_2O_3 suszy się go w temperaturze 120°C w ciągu czasu niezbędnego do całkowitego usunięcia wody, a następnie kalcynuje w atmosferze utleniającej, w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Otrzymuje się katalizator zawierający około 24% wagowych tlenków Cr, Cu i Mn, o powierzchni właściwej wynoszącej 142 m^2/g , całkowitej porowatości 0,858 cm^3/g oraz ciężarze właściwym równym 0,70 g/cm^3 .

Próbkę katalizatora oceniono na podstawie badań laboratoryjnych opisanych powyżej. Otrzymałe wyniki przedstawiono w tabelicy 18.

Tabela 18

Temperatura mierzona przy wlocie gazu do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
170°C	80	25
180°C	98	37
190°C	100	45
200°C	100	90

Okolo 2 kg takiego samego katalizatora wprowadzono do tłumika opisanego w przykładzie X i przymocowano do samochodu takiego samego, jak stosowany w przykładzie X. Wyniki badań zestawiono w tabelicy 19.

Tabela 19
„1971 USA total cycles”

	Analiza gazów odlotowych	
	IHC, części na milion	CO, %
Samochód bez dopalacza	17000	4,5
Samochód z dopalaczem i dodatkowym wtryskiem powietrza	75	0,09

Tabela 20
„1971 USA hot cycles”

	Analiza gazów spalinowych	
	IHC, części na milion	CO, %
Przed dopalaczem	867	2,2
Za dopalaczem	24	0,045

Samochód z otrzymanym dopalaczem przebył odległość 12000 km po ulicach miast, poza mia-

stem, na autostradach, z maksymalną szybkością 120 km/godz . Po zakończeniu badań, fizyczne właściwości katalizatora nie uległy zmianie. Nie zauważono strat katalizatora, a wydajność dopalacza zilustrowano danymi zamieszczonymi w tabelicy 21.

Tabela 21

	Analiza gazów spalinowych	
	IHC, części na milion	CO, %
Za dopalaczem	85	0,13

Przykład XIII. Do wytwarzania katalizatora stosuje się γ - Al_2O_3 o powierzchni właściwej 110 m^2/g , porowatości całkowitej 0,46 cm^3/g i ciężarze właściwym 0,85 g/cm^3 . Postępując z tym nośnikiem zasadniczo w sposób opisany w przykładzie V otrzymuje się katalizator zawierający 16% tlenków związków Cr i Cu, w którym stosunek atomowy tych pierwiastków wynosi 1:1. Próbkę tego katalizatora badano laboratoryjnie uprzednio opisanym sposobem. Wyniki zamieszczono w tabelicy 22.

Tabela 22

Temperatura gazów przy wlocie do reaktora	Stopień przemiany, %	
	CO	C_4H_{10}
200°C	20	8
210°C	55	12
230°C	90	17
250°C	100	25
300°C	100	55

Okolo 2 kg katalizatora załadowano do dopalacza opisanego w przykładzie X zainstalowanego w takim samym samochodzie jak opisany w przykładzie X. Wyniki badań podano w tabelicy 23.

Tabela 23
„1971 USA total cycles”

	Analiza gazów odlotowych	
	IHC, części na milion	CO, %
Samochód bez dopalacza	1520	3,5
Samochód z dopalaczem i dodatkowym wtryskiem powietrza	165	0,42

Samochód ten przebył 4000 km w ruchu miejskim, poza miastami i na autostradach bez ograniczeń szybkości maksymalnej, po czym powtórzono badania gazów spalinowych, których wyniki przedstawiono w tabelicy 24.

Tablica 24
„1971 USA total cycles”

	Analiza gazów odlotowych	
	THC, części na milion	CO, %
Po dopalaczu	251	0,73

Katalizator zawierający związki Cr i Cu osadzone na tlenku glinowym jest opisany w literaturze patentowej. W niskich temperaturach wykazuje on niewielką tylko aktywność katalityczną i duży stopień emisji zanieczyszczeń z gazami odlotowymi. Stosunkowo szybko ulega dezaktywacji przy stosowaniu w tłumikach-dopalaczach katalitycznych zainstalowanych w pojazdach motorowych.

Powyższe przykłady zilustrowały zastosowanie katalizatora według wynalazku do zmniejszenia zawartości szkodliwych składników gazów spalinowych. Do tych składników należy również za-

Poniżej zobrazowano wpływ katalizatora otrzymanego sposobem według wynalazku na zmniejszenie zawartości tlenków azotu w gazach spalinowych.

5 Przykład XIV. 100 g kulistego γ - Al_2O_3 o średnicy 2–3 mm, przygotowanego sposobem opisanym w przykładzie V, nasyca się roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 30 g CrO_3 , 40 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 24 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w takiej 10 ilości wody, aby objętość roztworu wynosiła 80 cm^3 . Po impregnowaniu, ziarna suszy się w temperaturze 110°C w ciągu 24 godzin. Część materiału praży się w powietrzu w temperaturze 500°C w ciągu 4 godzin zaś pozostałość kalcynuje 15 się w temperaturze 900°C w ciągu 48 godzin.

Próbki obu produktów badano w ogrzewanym elektrycznie mikroreaktorze, przepuszczając przez niego mieszaninę gazową zawierającą 3% objętościowych CO, 12% objętościowych CO_2 , 1500 części 20 na milion NO i 350 części na milion C_4H_{10} , resztę stanowił azot. Prędkość objętościowa przepływu wynosiła 22000–28500 l/godzinę. Temperatura reakcji wynosiła 200–500°C. Zawartość NO w gazach opuszczających reaktor oznaczono za pomocą 25 analizy w podczerwieni. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 25.

Tablica 25

Temperatura w reaktorze °C	Prędkość objętościowa w l/godz.	Stopień redukcji NO, %	
		Katalizator prażony do temp. 500°C	Katalizator prażony w temp. 900°C
200	22.000	50,2	—
250	22.000	98,9	—
200	39.000	24,3	—
250	39.000	40,5	50,1
300	39.000	98,9	100,0
320	39.000	100,0	100,0
250	285.000	10,5	11,2
300	285.000	22,2	24,3
350	285.000	51,5	39,2
400	285.000	60,5	65,3
450	285.000	77,5	75,2
500	285.000	90,5	94,3

Katalizator prażony w temperaturze 900°C w ciągu 48 godzin umieszczono dwuwarstwowo w mikroreaktorze. Do pierwszej, redukującej warstwy 50 katalizatora doprowadzono gazową mieszaninę zawierającą 3% objętościowych CO, 12% objętościowych CO_2 , 1511 części na milion NO i 1% objętościowy H_2 , resztę stanowił azot. Do drugiej części 55 doprowadzono tlen w takiej ilości, aby jego stężenie w mieszaninie wynosiło 3%. Prędkość

objętościowa w obu warstwach wynosiła 40000 l/godzinę.

Analiza gazów opuszczających reaktor, w którym temperatura redukcji wynosiła 400°C, a temperatura utleniania wynosiła 550°C, wykazała, że całkowity stopień redukcji NO do azotu wynosi 90–95%, a zatem ilość NH_3 wytworzonego w warstwie redukującej może być pominięta. Wyniki badań podano w tablicy 26.

Tablica 26

Wyniki badań w reaktorze dwuwarstwowym

Katalizator	Stopień przemiany, %		Zawartość tlenu w gazach wylotowych %
	CO	NO	
prażony 900°C	100	95–100	0,3–0,5

Przykład XV. Próbkę stopu Monel 400 badano w mikroreaktorze opisanym w poprzednim przykładzie, przepuszczając przezeń mieszaninę o składzie podanym w przykładzie XIV.

Wyniki podano w tablicy 27.

Tablica 27

Temperatura	Prędkość objętościowa w l/godz.	Stożek redukcji NO, %
300	140.000	23,2
350	140.000	34,9
400	140.000	58,9
450	140.000	80,0
500	140.000	94,3
400	285.000	41,2
450	285.000	56,2
500	285.000	71,5
550	285.000	95,0

Ten sam katalizator, umieszczony w reaktorze dwuwarstwowym, w którym jako drugą warstwę zastosowano katalizator używany do tego celu w badaniach opisanych w przykładzie XIV, silnie katalizuje reakcję tworzenia amoniaku, na co wskazuje wysoki końcowy stopień redukcji NO, wynoszący 60—65%.

Przykład XVI. 1100 cm³ katalizatora wytwarzanego sposobem opisanym w przykładzie XIV umieszczono w tłumiku o promieniowym przepływie gazów, zainstalowanym w samochodzie Alfa Romeo 1300 TI o pojemności 1330 cm³. Tłumik ten zamontowano pod podwoziem pojazdu zamiast tłumika fabrycznego.

Samochód nie wyposażony w drugi tłumik-dopalec utleniający, bez pompy wtryskującej dodatkowo strumień powietrza, badano według testu „USA 71 running cycles”. Wyniki badań zamieszczono w tablicy 28, ilość NO_x określano za pomocą przyrządu chemiluminiscencyjnego Thermo Electron w takich warunkach, aby móc obliczyć ilość wytwarzanego amoniaku.

Przykład XVII. Prowadzono badania sposobem opisanym w przykładzie XVI lecz umieszczając tłumik tuż poniżej silnika, za kolektorem gazów spalinowych.

Również i w tym przypadku nie doprowadzono dodatkowego strumienia powietrza ze względu na brak drugiego, utleniającego tłumika-dopaleca. Badania wykonywano przy użyciu samochodu Fiat 125 według „USA 1971 and 1973 cycles on dynamometr”. Wyniki badań przedstawiono w tablicach 29 i 30.

Tablica 28

Rodzaj testu	Zawartość w gazach									Temperatura w reaktorze °C
	Węglowodory (ppm)		CO (%)		NO (ppm)		stopień redukcji			
	AM	BM	AM	BM	AM	BM	węglowe	CO	NO	
średnia zawartość O ₂ AM 0,75%	728	316	2,3	1,15	1182	307	57	50	74	610+620 610+620
	809	300	2,5	1,26	1154	289	62	50	75	
średnia zawartość O ₂ AM 0,5%	820	469	4,5	3,5	859	151	43	20	83	610+630 610+620
	864	528	4,24	3,64	643	97	40	18	85	
średnia zawartość O ₂ AM	835	234	4,95	2,45	521	76	72	50	86	700+730 610+680
	857	451	4,75	3,53	608	100	48	25	84	

AM = przed tłumikiem
BM = po tłumiku

Tablica 29
Samochód: Fiat 125

Nr	„USA 1971 Cycle Test”						Temperatura katalizatora °C
	Ilość przed tłumikiem			Ilość za tłumikiem			
	węglow. ^x	CO	NO _x	węglow. ^x	CO	NO _x	
1	4,4	35,7	3,3	1,3	21,1	0,56	680
2	3,8	54,6	2,4	2,5	43,3	0,18	700
3	—	—	—	3,4	84,7	0,22	650
4	—	—	—	2,6	57,2	0,20	650

1) USA 71 Cycle — całkowity, z normalną karburacją
2) USA 71 Cycle — w normalnym ruchu, z normalną karburacją

3) USA 71 Cycle — całkowity, z karburacją olejową
x) w gramach na milę (1619 m) przejechaną przez samochód.

Tablica 30

Nr	„USA 73 Cycle Test” przed tłumikiem x)			za tłumikiem x)			Temperatura °C
	węglowodory	CO	NO _x	węglowodory	CO	NO _x	
1	5,28	65,88	3,5	3,45	59,38	0,4	600
2	6	90	2,5	5,50	83,74	0,2	600

1) Karburacja normalna
2) Karburacja olejowa

x) w gramach na milę (1619 m) przejechaną przez samochód.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania tlenku węgla, węglowodorów i redukcji tlenków azotu, polegający na wytwarzaniu roztworu soli manganu, kobaltu oraz miedzi lub miedzi, manganu oraz chromu albo miedzi, niklu oraz chromu i impregnacji nośnika otrzymanym roztworem, a następnie kalcynowaniu impregnowanego nośnika, w temperaturze 500—800°C, **znamienny tym**, że wytwarza się roztwór zawierający 1—2 gramocząsteczki soli manganu zawierającej każda 1 gramoatom Mn⁺², 1—6 gramocząsteczek soli kobaltu zawierającej każda 1 gramoatom Co⁺², 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającą 1 gramoatom Cu⁺² lub 3 gramocząsteczki soli chromu zawierające każda 1 gramoatom Cr⁺³, 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającą 1 gramoatom Cu⁺², 1 gramocząsteczkę soli manganu zawierającą 1 gramoatom Mn⁺² albo 3 gramocząsteczki soli chromu zawierające każda 1 gramoatom Cr⁺³, 1 gramocząsteczkę soli miedzi zawierającą 1 gramoatom Cu⁺², 1,4 gramocząsteczek soli niklu zawierających 1,4

gramoatomu Ni⁺² tak, że poszczególne składniki znajdują się w roztworze w stosunku odpowiadającym wzorowi Cu Mn_x Me_y Cr_z O_w, w którym Me oznacza atom Ni lub Co, x, y, z oznaczają liczby wymienionych składników, a w oznacza liczbę atomów tlenu niezbędną do nasycenia wartościowości, przy czym jeżeli jako Me stosuje się Ni wówczas x = 0, y = 1,4, z = 3, a gdy y = 0 wówczas z = 3, x = 1, jeżeli jako Me stosuje się Co to z = 0, y oznacza liczbę 1—6, a x oznacza liczbę 1—2, i ewentualnie nanosi się na nośnik stanowiący gamma tlenek glinu o kształcie sferycznym, porowatości 0,5—1 cm³/g i powierzchni właściwej 150—350 m²/g, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a następnie kalcynuje w temperaturze poniżej temperatury topnienia nośnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gamma tlenek glinu przed impregnowaniem roztworem związków metali o określonym w zastrz. 1 stosunku składników, impregnuje się wstępnym roztworem związków Cu, Ni, Mn i Cr, następnie suszy w temperaturze 80—120°C i kalcynuje się w temperaturze niższej od temperatury spiekania nośnika.

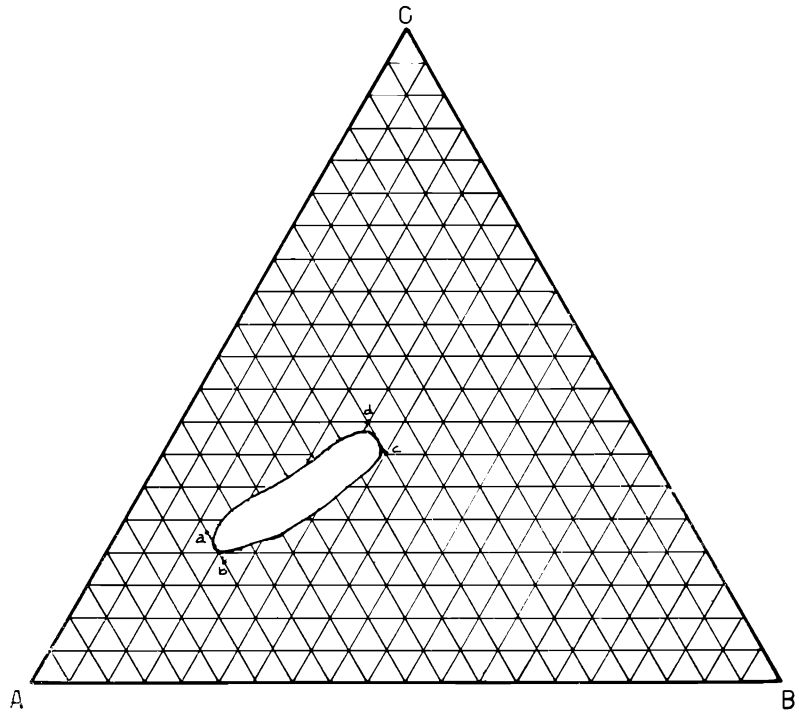


FIG.1

83456

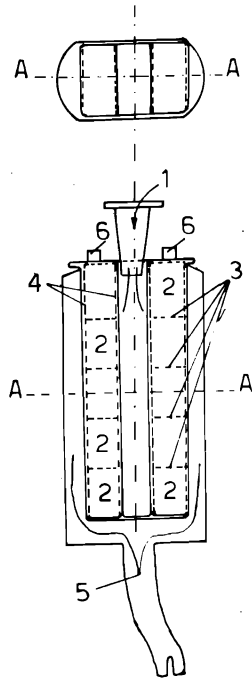


FIG. 2