

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

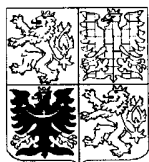
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1051-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 03. 99**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **27.03.98**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **98/19813655**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 01 D 53/86
B 01 D 53/94

(71) Přihlášovatel:

DEGUSSA-HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT,
Marl, DE;

(72) Původce:

Strehlau Wolfgang Dr., Grosskrotzenburg,
DE;
Göbel Ulrich Dr., Hattersheim, DE;
Domesle Rainer Dr., Alzenau, DE;
Lox Egbert Dr., Hanau, DE;
Kreuzer Thomas Dr., Karben, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Akumulační materiál akumulující oxidy
síry a způsob jeho výroby**

(57) Anotace:

Akumulační materiál obsahuje hořečnato-hlinitanový spinel /MgO.Al₂O₃/ s molárním poměrem oxidu hořečnatého k oxidu hlinitému nad 1,1:1, přičemž oxid hořečnatý, vyskytující se ve stechiometrickém nadbytku, je v akumulacním materiálu homogenně rozptýlen ve vysoce disperzní formě. Materiál může dále obsahovat 1 až 40 % hmotn. alespoň jednoho z oxidů kovů alkalických zemin. Způsob výroby spočívá v kalcinaci hořečnato-hlinitého hydrotalcitu při teplotě 400 až 600°C po dobu 1 až 20 hodin.

CZ 1051-99 A3

28.05.99

Akumulační materiál akumulující oxidy síry *a způsob jeho výroby*Oblast techniky

Předložený vynález se týká akumulčního materiálu akumulujícího oxidy síry, který obsahuje hořečnato-hlinitanový spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) a může se ho použít jako takzvaného pohlcovače síry k odstranění oxidů síry z odpadních plynů z průmyslových procesů, obsahujících kyslík. Může se ho použít zejména při katalytickém čištění výfukových plynů ze spalovacích motorů k odstranění oxidů síry z výfukových plynů, aby se katalyzátory chránily před kontaminací sírou.

Dosavadní stav techniky

Ve výfukových plynech spalovacích motorů se nacházejí jako podstatné škodliviny oxid uhelnatý CO , nespálené uhlovodíky HC a oxidy dusíku NO_x . Kromě toho obsahují výfukové plyny ještě malé podíly vodíku H_2 a oxidy síry SO_x , které pocházejí ze síry obsažené v motorovém palivu a v mazacích olejích motoru. Pomocí moderních katalyzátorů výfukových plynů se mohou škodliviny s výjimkou oxidů síry v stechiometrickém provozu spalovacího motoru proměňovat ve vysoké procentuální míře v neškodné složky vodu, oxid uhličitý a dusík. Katalyzátory vyvinuté pro čištění výfukových plynů stechiometricky provozovaných spalovacích motorů se označují jako trojcestné katalyzátory.

Moderní spalovací motory se v rostoucí míře provozují kvůli úspoře motorového paliva chudými směsmi vzduchu a motorového paliva. Zatím co čištění výfukových plynů ze stechiometricky provozovaných spalovacích motorů dosáhlo velmi

vysokého stavu, čištění výfukových plynů spalovacích motorů poháněných chudou směsí představuje ještě velký problém. V průběhu převážného trvání svého provozu pracují tyto spalovací motory se součiniteli přebytku vzduchu většími než 1,3. Jejich výfukové plyny obsahují přibližně 3 až 15 % objemových kyslíku. Pomocí součinitele přebytku vzduchu λ se označuje poměr vzduch/pohonná látka normovaný na stechiometrické podmínky.

Ve výfukových plynech spalovacích motorů poháněných chudou směsí tedy existují silně oxidační podmínky. Za těchto podmínek se oxidy dusíku ve výfukovém plynu již nemohou přeměňovat jednoduchým způsobem v neškodný dusík.

K řešení tohoto problému se vyvinuly mezi jiným takzvané katalyzátory akumulující oxidy dusíku, které za podmínek chudých výfukových plynů oxidují oxidy dusíku na oxid dusičitý a tento ve formě dusičnanů akumulují. Po dosažení akumulární kapacity katalyzátoru se tento regeneruje. Toto nastává pomocí nasycení výfukových plynů a popřípadě pomocí zvýšení teploty výfukových plynů. Tím se akumulované dusičnany rozloží a jako oxidy dusíku odevzdají do proudu výfukových plynů. Uvolněné oxidy dusíku se potom redukují na akumulárním katalyzátoru na dusík za oxidace redukčních složek (uhlovodíků, oxidu uhelnatého a vodíku) obsažených v sytém výfukovém plynu. Tím získá akumulární katalyzátor znovu svou původní akumulární kapacitu. Takový akumulární cyklus trvá přibližně 60 až 100 sekund, přičemž pro regeneraci je třeba přibližně 0,5 až 20 sekund.

Způsob funkce a složení katalyzátorů akumulujících oxidy dusíku jsou známy například z EP 0 560 991 B1. Jako aku-

mulační materiál obsahují tyto katalyzátory alespoň jednu složku ze skupiny alkalických kovů (draslík, sodík, lithium, cesium), kovů alkalických zemin (baryum, vápník) nebo kovů vzácných zemin (lanthan, yttrium). Jako katalyticky aktivní prvek obsahuje akumulací katalyzátor platinu. Úkolem katalyticky aktivní složky je jednak oxidovat oxidy dusíku ve výfukových plynech za chudých podmínek na oxid dusičitý a jednak uvolněné oxidy dusíku za podmínek sytých výfukových plynů redukovat na dusík.

Podstatnou překážkou pro použití katalyzátorů akumulujících oxidy dusíku představuje obsah oxidů síry ve výfukových plynech, protože tyto se rovněž na akumulacím katalyzátoru oxidují za podmínek chudých výfukových plynů a reagují s akumulací složkami za vzniku termicky velmi stabilních síranů, které se nemohou během normální regenerace akumulací katalyzátoru rozložit. Tím se snižuje akumulací kapacita akumulací katalyzátoru s rostoucí dobou provozu tím, že se akumulací složky blokují sírany.

Akumulace oxidů dusíku a oxidů síry na akumulacím katalyzátoru ukazuje výraznou teplotní závislost. Akumulace a uvolnění oxidů dusíku se uskutečňuje jen v úzce omezeném teplotním intervalu („teplotní okno“), který je například u často používaných oxidů kovu alkalických zemin mezi přibližně 200 a 500 °C. Dolní hranice teploty je podmíněna kinetikou, zatím co horní hranice teploty je dána termickou stabilitou vytvořených dusičnanů. Sírany oxidů kovů alkalických zemin se rozkládají teprve při ještě vyšších teplotách za redukčních podmínek výfukových plynů.

Pro zabránění kontaminace akumulčního katalyzátoru sírany se podle EP 0 582 917 A1 navrhuje snižování kontaminace akumulčního katalyzátoru sírou pomocí pohlcovače síry vloženého do proudu výfukových plynů proti proudu akumulčního katalyzátoru. Jako akumulční materiály se navrhují alkalické kovy (draslík, sodík, lithium a cesium), kovy alkalických zemin (baryum a vápník) a kovy vzácných zemin (lanthan, yttrium). Pohlcovač síry přitom má přidavně platinu jako katalyticky aktivní složku.

Při návrhu podle EP 0 582 917 A1 je však nevýhodné, že se nepředpokládá žádné odsíření pohlcovače síry, to znamená, že po dosažení akumulční kapacity pohlcovače síry procházejí oxidy síry, obsažené ve výfukovém plynu, bez překážky pohlcovačem síry a mohou kontaminovat za ním zařazený katalyzátor akumulující oxidy dusíku.

Zlepšení tohoto konceptu poskytuje EP 0 625 633 A1. Podle tohoto spisu se rovněž před katalyzátor akumulující oxidy dusíku uspořádá pohlcovač síry v proudu výfukových plynů spalovacího motoru. Tato kombinace pohlcovače síry a katalyzátoru akumulujícího oxidy dusíku se provozuje tak, že za podmínek chudého výfukového plynu se oxidy síry akumulují na pohlcovači síry a oxidy dusíku se akumulují na katalyzátoru akumulujícího oxidy dusíku. Periodickou změnou podmínek výfukového plynu z chudého na sytý se rozkládají sírany akumulované na pohlcovači síry na oxid siřičitý a dusičnany akumulované na katalyzátoru akumulujícím oxidy dusíku na oxid dusičitý. Přitom však vzniká nebezpečí, že oxid siřičitý a oxid dusičitý navzájem zreagují nad katalyzátorem akumulujícím oxidy dusíku za vzniku oxidu sírového a oxidu dus-

natého a oxid sírový se akumuluje na katalyzátoru akumulujícím oxidy dusíku ve formě síranů.

Alternativně k tomu se může navrhovat zvýšení teploty výfukových plynů k odsíření pohlcovače síry na hodnoty, které jsou vyšší než mezní teplota akumulčního katalyzátoru pro akumulaci oxidů dusíku. V tomto případě se zajistí, že v průběhu odsíření pohlcovače síry již nejsou na akumulčním katalyzátoru žádné akumulované oxidy dusíku. Výše popsaná reakce oxidu siřičitého s oxidy dusíku se v tomto případě nemůže uskutečnit. To však předpokládá, že oxidy síry se teprve nad určitou teplotou výfukových plynů uvolní z pohlcovače síry, která je s přihlédnutím k možnému teplotnímu rozdílu mezi pohlcovačem síry a akumulčním katalyzátorem vyšší než horní mezní teplota akumulčního katalyzátoru.

Požadavky na akumulční materiály pro pohlcovače síry při použití v popsaných způsobech vyžadují vysokou akumulční kapacitu, teplotu $T_{S,DeSOx}$ (teplota odsíření) pro začátek odsíření, která se dá pomocí určitých opatření přizpůsobit potřebám katalyzátoru akumulujícího oxidy dusíku a teplotních poměrů ve výfukové soustavě, jakož i nejvyšší možnou rychlost rozkladu pro sírany vyšší než teplota odsíření $T_{S,DeSOx}$.

Úkolem předloženého vynálezu je poskytnout akumulční materiál akumulující oxidy síry, který rozsáhle splňuje výše popsané požadavky.

Podstata vynálezu

Tento úkol se řeší pomocí akumulačního materiálu akumulujícího oxidy síry, který obsahuje hořečnato-hlinitanový spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Tento materiál se vyznačuje tím, že má molární poměr oxidu hořečnatého k oxidu hlinitému nad 1,1:1 a že oxid hořečnatý, vyskytující se v stechiometrickém nadbytku je v akumulačním materiálu homogenně rozptýlen ve vysoce disperzní formě.

Z US 4,883,783 je známo použití hořečnato-hlinitanového spinelu ke snížení emisí oxidu siřičitého z katalytických krakovacích zařízení. Podle tohoto patentového spisu se hořečnato-hlinitanový spinel vyrábí přednostně synteticky reakcí ve vodě rozpustné anorganické hořečnaté soli s hlinitanovou solí rozpustnou ve vodě. Hořečnatá a hlinitanová sůl se rozpustí ve vodném prostředí. Přitom se vysráží spinelový prekurzor neutralizací hlinitanu kyselou hořečnatou solí. Přitom se musí dbát toho, aby se nepoužil žádný nadbytek kyselé hořečnaté soli nebo hlinitanu, aby se zabránilo vysrážení přebytečného oxidu hořečnatého nebo oxidu hlinitého. Podle tohoto patentového spisu obsahuje hořečnato-hlinitanový spinel ještě malá množství alespoň jedné složky alkalického kovu, složky vápníku, složky barya, složky stroncia a složky beryllia. Kromě toho může materiál obsahovat ještě složky kovů vzácných zemin.

Naproti znění tohoto patentového spisu obsahuje akumulační materiál podle vynálezu oxid hořečnatý v stechiometrickém přebytku. Přebytečný oxid hořečnatý je homogenně rozptýlen v hořečnato-hlinitanovém spinelu a stabilizuje jeho specifický povrch také při použití vysokých teplot. K to-

muto účelu se vyžaduje alespoň molární poměr oxidu hořečnatého k oxidu hlinitému 1,1:1. Přednostně se využívá molárních poměrů 2:1 až 10:1, zejména 2:1 až 6:1.

Na akumulačním materiálu podle vynálezu se akumulují oxidy síry v podstatě pomocí reakce s přebytečným oxidem hořečnatým ve formě síranu hořečnatého. Nosná struktura z hořečnato-hlinitanového spinelu přispívá jen malou měrou k akumulační schopnosti. Akumulační materiál podle vynálezu má dobrou odolnost proti stárnutí, což se dá vysvětlovat tím, že oxidy síry přednostně reagují s vysoce disperzním oxidem hořečnatým. Tím se chrání nosná struktura materiálu s velkým povrchem před rozkladem reakcí s oxidy síry z výfukového plynu.

Pro akumulaci oxidů síry je potřebné, aby tyto se nejdříve oxidovaly na oxid sírový. Toto může nastat pomocí předřazeného oxidačního katalyzátoru. Přednostně se však akumulační materiál samotný opatří katalyticky aktivními složkami pro oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový. K tomu se hodí kovy skupiny platinových kovů: platina, palladium a rhodium, zejména platina, která se může vnést do materiálu pomocí impregnace rozpustnou prekurzorovou sloučeninou. Kovy skupiny platinových kovů se mohou vnést do akumulačního materiálu v koncentraci až 5 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti akumulačního materiálu.

Sírany akumulované na akumulačním materiálu se rozkládají pomocí poklesu součinitele přebytku vzduchu výfukových plynů pod 1 (sycení výfukového plynu) a zvýšení teploty výfukových plynů na hodnoty vyšší než přibližně 500 °C a de-

sorbují ve formě oxidů síry. Materiál získá tímto „odířením“ znovu svou původní akumulační kapacitu.

V jedné přednostní formě uskutečnění se akumulační materiál ještě dotuje alespoň jedním z oxidů kovů alkalických zemin: oxidem vápenatým, oxidem strontnatým a oxidem barnatým v množství 1 až 40 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti materiálu. Pomocí tohoto přímísení se může teplota pro počátek odsíření posunout k vyšším hodnotám. Tato možnost má zvláštní význam pro kombinaci pohlcovače síry s dodatečně zařazeným akumulačním katalyzátorem pro oxidy dusíku.

Přídavně může akumulační materiál obsahovat jeden nebo více oxidu kovů vzácných zemin, zejména oxid ceru a oxid lanthanu, které podporují rozklad vytvořených síranů za podmínek sytých výfukových plynů a při zvýšené teplotě. Přísada oxidů kovů vzácných zemin k akumulačnímu materiálu může být rovněž 1 až 40 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti materiálu. Oxid ceru je v kombinaci s oxidem hlinitým nevhodným materiálem pro oxidy síry (viz srovnávací příklad 3). V spojení s akumulačním materiálem podle vynálezu však pozitivně působí na kinetiku odsíření.

Akumulační materiál podle vynálezu má specifický povrch (měřeno podle DIN 66132) mezi 100 a 300 m²/g. Za teplotního zatížení se tento povrch zmenšuje, je však ještě stále alespoň 20 m²/g po kalcinaci při 1050 °C po dobu 24 hodin.

Akumulační materiál podle vynálezu se přednostně vyrábí kalcinací hořečnato-hlinitého hydrotalcitu. Hydrotalcit je dvouvrstvý hydroxid oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého. Jeho stechiometrické složení je znázorněno sumárním vzorcem

$6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Molární poměr oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého je tedy 6. Komerčně dostupné jsou materiály s molárními poměry 1 až 6. Výroba syntetického hořečnato-hlinitého hydrotalcitu se popisuje například ve WO 96/05140.

Za účelem převedení hořečnato-hlinitého hydrotalcitu do materiálu akumulujícího oxidy síry se tento kalcinuje při teplotě 400 až 600 °C 1 až 10, přednostně 4 hodiny. Hořečnato-hlinitý hydrotalcit, použitý jako výchozí materiál, má přitom molární poměr oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého, který je žádoucí pro hotový akumulační materiál. Pomocí kalcinace se mění hydrotalcit v stechiometricky složený spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), přičemž oxid hořečnatý vyskytující se v stechiometrickém nadbytku je nejjemněji rozptýlen v takto vytvořeném akumulačním materiálu.

Kalcinace hořečnato-hlinitého hydrotalcitu před použitím jako akumulačního materiálu není bezpodmínečně potřebná, protože proměna hydrotalcitu v spinel může probíhat také v průběhu aplikace, například pomocí horkých výfukových plynů spalovacích motorů. Ve smyslu reprodukovatelné výroby je však možno doporučit kalcinaci hydrotalcitu před použitím jako materiálu akumulujícího oxidy síry.

Před nebo po kalcinaci se zavedou dotovací prvky, popřípadě oxidy kovů vzácných zemin a katalyticky aktivní složky pomocí impregnace vodnými roztoky prekurzorových sloučenin do akumulačního materiálu. Následně se materiál znovu kalcinuje za účelem termického rozkladu prekurzorových sloučenin. Vnesení doplňkových látek do akumulačního materiálu se může provádět buď současně, nebo v libovolném po-

řadí za sebou. Oxidy kovů vzácných zemin se mohou smíchat s akumulacním materiálem také jako pevné látky.

Pro akumulacní materiál podle vynálezu existují rozmanité možnosti použití v průmyslových procesech, jako například při způsobu fluid catalytic cracking (FCC) (fluidní katalytické krakování) a při čištění výfukových plynů z automobilů. V posledním případě se ho může, jak se již vysvětluje, použít jako odděleného pohlcovače síry nebo se může zapracovat přímo do katalyzátoru akumulujícího oxidy dusíku, který se má chránit před kontaminací sírou. Poslední forma provedení vede k výraznému zvýšení odolnosti katalyzátoru, akumulujícího oxidy dusíku, proti síře a může způsobit, že použití odděleného pohlcovače síry je zbytečné.

Pokud se použije akumulacního materiálu jako odděleného pohlcovače síry, potom je potřebný pro oxidaci oxidů síry výfukových plynů na oxid sirový buď předřazený oxidační katalyzátor, nebo se musí akumulacní materiál samotný opatřit katalyticky aktivními složkami pro oxidaci oxidů síry. Pokud se pohlcovač síry v tomto případě umístí těsně za spalovacím motorem, potom také zároveň přejímá funkci předkatalyzátoru.

Akumulacního materiálu se může použít přednostně k výrobě pohlcovačů síry k čištění výfukových plynů ze spalovacích motorů s chudým pohonem. K tomuto účelu se nanáší samotný nebo ve směsi s jinými materiály ve formě vrstvy na monolitické nosné těleso. Při těchto nosných tělesech se může jednat o voštinové těleso z keramiky nebo kovu, o keramické pěny s otevřenými póry nebo o libovolné jiné nosné struktury propustné pro plyny. Koncentrace akumulacního ma-

teriálu na těchto nosných tělesech je přednostně mezi 50 a 200 gramů na litr objemu nosného tělesa.

U materiálů použitelných ve směsi s akumulačním materiálem se může jednat o materiály s velkým povrchem, kterých se obvykle používá při výrobě katalyzátorů výfukových plynů z automobilů jako nosných materiálů pro katalyticky aktivní ušlechtilé kovy. Jako materiály s velkým povrchem se obvykle označují materiály se specifickým povrchem větším než $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Vhodnými materiály tohoto druhu jsou aktivní oxid hlinitý, oxid titanu, oxid zirkonu, oxid křemíku a jejich směsné oxidy, zeolity nebo fyzikální směsi těchto oxidů. Akumulační materiál přitom může být k přísadám v hmotnostním poměru 1:5 až 20:1.

Katalyticky aktivní složky (platina, palladium, rhodium, ruthenium, iridium, osmium) se vnášejí do pohlcovače síry pomocí impregnace. Pohlcovač síry může být dále opatřen promotory ze skupiny oxidů přechodných kovů. Vhodnými přechodnými kovy, které podporují katalytickou funkci pohlcovače síry jsou zinek, nikl, chrom, kobalt, měď a stříbro.

Akumulačního materiálu se může použít tedy v kombinaci s několika jinými složkami v pohlcovači síry. Přednostní pohlcovač síry se skládá například ze směsi oxidu hlinitého a materiálu podle vynálezu. Kromě toho se může akumulační materiál dotovat ještě kovy alkalických zemin. Principiálně mohou také tyto doplňkové složky pohlcovače síry vázat oxid sírový ve formě síranů.

Pokud se například použije oxidu hlinitého jako jediného materiálu, potom se budou složky síry vázat ve formě sí-

ranu hlinitého. Tím se však velmi zmenšuje specifický povrch oxidu hlinitého. Toto má za následek, že klesá rychlost tvorby síranu hlinitého s pokračujícím stárnutím pohlcovače síry. Pomocí smíchání oxidu hlinitého s akumulacním materiálem podle vynálezu se může tomuto procesu stárnutí rozsáhle zabráňovat, protože v tomto případě se přednostně tvoří stabilnější síran hořečnatý.

V následujících příkladech a srovnávacích příkladech se navzájem porovnávají rozličné formulace pohlcovačů síry s použitím nebo bez použití akumulacního materiálu podle vynálezu. Aby se zajistila porovnatelnost různých formulací, množství jednotlivých složek se vždy odměřovaly tak, aby teoretická celková akumulacní kapacita pohlcovačů síry byla ve všech případech přibližně 4,7 mol síranu. K tomu se předpokládalo, že oxid hlinitý se může úplně převádět v síran hlinitý a oxid hořečnatý v síran hořečnatý. Stejně se postupovalo u dotovacích prvků. Daná množství dotovacích prvků se odměřovala tak, aby jejich akumulacní kapacita byla 0,17 mol síry na litr pohlcovačů síry. Akumulacní kapacita spinelu se vypočítala jako součet akumulacních kapacit v něm obsažených podílů oxidu hořečnatého a oxidu hlinitého.

U všech pohlcovačů síry se použilo platiny jako složky ušlechtilých kovů.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 až 4 znázorňují pohlcovače síry z příkladů 2 až 5;

Obr. 5 až 7 znázorňují odsíření pohlcovačů síry ze srovnávacích příkladů 1 až 3;

Obr. 8 znázorňuje chování pohlcovače síry při odsíření při 640 °C a snížení součinitele přebytku vzduchu na hodnotu 0,98;

Obr. 9 znázorňuje chování pohlcovače síry při odsíření při 640 °C a snížení součinitele přebytku vzduchu na hodnotu 0,95;

Obr. 10 znázorňuje odsíření v závislosti od součinitele přebytku vzduchu;

Obr. 11 znázorňuje procentuální podíly oxidu siřičitého a sulfanu ve výfukovém plynu za pohlcovačem síry při různých součinitelích přebytku vzduchu v průběhu odsíření.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

K přípravě akumulačního materiálu podle vynálezu se použilo 3 rozličně složených hořečnato-hlinitých hydrotalcitů I, II a III. Za účelem převedení na materiál podle vynálezu se hydrotalcity 4 hodiny kalcinovaly při 550 °C.

Tabulka 1 ukazuje molární poměry pro tyto 3 materiály a jejich specifické povrchy podle DIN 66132 v čerstvém stavu a po čtyřhodinové kalcinaci při 550 °C (převedení na akumulační materiál podle vynálezu) a po kalcinaci při 1050 °C po

dobu 24 hodin. Akumulační materiál má po této kalcinaci ještě stále specifický povrch alespoň 20 m²/g.

Tabulka 1

	Hořečnato-hlinitý hydrotalcit		
	I	II	III
Molární poměr MgO/Al ₂ O ₃	5,7	2,6	1,3
Specifický povrch			
čerstvý [m ² /g]	200	235	256
550 °C 4 h [m ² /g]	155	200	214
1050 °C 24 h [m ² /g]	56	37	26

Příklad 2

Připravila se vodná disperze γ -Al₂O₃ (specifický povrch 140 m²/g, velikost částic d₅₀ = 4 μm) a hořečnato-hlinitého hydrotalcitu (velikost částic d₅₀ = 4 μm) s celkovým molárním poměrem hořečnato-hlinitého hydrotalcitu ke γ -Al₂O₃ 14:3. Použitý hořečnato-hlinitý hydrotalcit měl molární poměr MgO/Al₂O₃ 2,6. Kalcinoval se v předúpravě při 550 °C 4 hodiny na vzduchu a takto se převedl v akumulaci materiál podle vynálezu. Potom měl materiál ještě specifický povrch 200 m²/g (hydrotalcit II z příkladu 1).

Několik voštinových těles z kordieritu o hustotě pórů 62 cm⁻² a objemu 0,8 litrů se ponořením do této disperze pokrylo celkem 170 g suché hmoty na litr objemu voštinového tělesa (140 g/l hydrotalcitu a 30 g/l γ -Al₂O₃). Vrstva se vysušila při 120 °C a kalcinovala 2 hodiny při 500 °C na vzdu-

chu. Následně se pokrytá voštinová tělesa impregnovala ponořením do vodného roztoku dusičnanu tetraamminplatnatého ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$), vysušila při 120 °C a kalcinovala při 500 °C 2 hodiny. Hotové pohlcovače síry obsahovaly 2 g platiny na liter voštinového tělesa.

Příklad 3

Pohlcovač síry vyrobený v příkladu 2 se ponořením do vodného roztoku dusičnanu vápenatého, sušením při 120 °C a kalcinací při 500 °C na vzduchu pokryl 10 g oxidu vápenatého na liter objemu pohlcovače síry.

Příklad 4

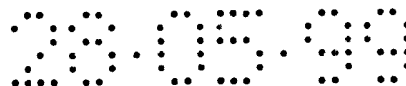
Další pohlcovač síry, vyrobený v příkladu 2, se ponořením do vodného roztoku octanu strontnatého, sušením při 120 °C a kalcinací při 500 °C na vzduchu pokryl 17,5 g oxidu strontnatého na liter.

Příklad 5

Další pohlcovač síry, vyrobený v příkladu 2, se ponořením do vodného roztoku octanu barnatého, sušením při 120 °C a kalcinací při 500 °C na vzduchu pokryl 26,0 g oxidu barnatého na liter.

Příklad 6

Další pohlcovač síry, vyrobený v příkladu 2, se ponořením do vodného roztoku octanu lathanitého, sušením při 120



°C a kalcinací při 500 °C na vzduchu pokryl 10 g oxidu lanthanitého na litr.

Srovnávací příklad 1

K přípravě konvenčního pohlcovače síry se připravila vodná disperze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (specifický povrch 140 m²/g, velikost částic $d_{50} = 4 \mu\text{m}$) a další voštinové těleso z kordieritu se ponořením do této disperze pokrylo 160 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na litr objemu voštinového tělesa. Nanesená vrstva se vysušila při 120 °C a kalcinovala 2 hodiny při 500 °C.

Nanesená vrstva se impregnovala vodným roztokem dusičnanu tetraamminplatnatého, znovu vysušila při 120 °C a kalcinovala při 500 °C 2 hodiny na vzduchu. Hotová nanesená vrstva obsahovala 2 g platiny na litr objemu voštinového tělesa. Následně potom se nanesená vrstva impregnovala opětovným ponořením do vodného roztoku dusičnanu železitého, vysušila při 120 °C a kalcinovala na vzduchu při 500 °C. Kalcinovaná nanesená vrstva obsahovala železo v množství 9,1 g na litr, počítáno ako oxid železitý.

Srovnávací příklad 2

Další konvenční pohlcovač síry se připravil podle srovnávacího příkladu 1. Na rozdíl od srovnávacího příkladu 1 se nanesená vrstva neimpregnovala dusičnanem železitým, nýbrž octanem manganu. Hotový pohlcovač síry obsahoval mangan v množství 14,8 g na litr objemu voštinového tělesa, počítáno jako oxid manganičitý.

Srovnávací příklad 3

Další konvenční pohlcovač síry se připravil podle srovnávacího příkladu 1. Na rozdíl od srovnávacího příkladu 1 se nanesená vrstva neimpregnovala dusičnanem železitým, nýbrž octanem ceru. Hotový pohlcovač síry obsahoval cer v množství 29,2 g na litr objemu voštinového tělesa, počítáno jako oxid ceričitý.

Složení pohlcovačů síry připravených v předcházejících příkladech jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2: Složení pohlcovačů síry.

Příklad	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [g/l]	Hydrotalcit [g/l]	Dotování Materiál	Dotování [g/l]	Platina [g/l]
B1	30	140	--	--	2
B2	30	140	CaO	10	2
B3	30	140	SrO	17,5	2
B4	30	140	BaO	26	2
B5	30	140	La ₂ O ₃	18,5	2
B6	30 + 30 g Rh/Al ₂ O ₃	140	--	--	2 + 0,9 g Rh
VB1	160		Oxid železa	9,1	2
VB2	160		Oxid manganu	14,8	2
VB3	160		Oxid ceru	19,5	2

Tabulka 3: Naměřené výsledky

Příklad	Emitovaná síra jako SO ₂ [g]	Uvolněná síra v jako		SO ₂ / H ₂ S / COS Desorpce	
		SO ₂ [g]	H ₂ S [g]	T _{s,Desox}	T _{End}
B1	4,53	4,11	0,02	475	675
B2	4,49	3,93	0,03	500	700
B3	4,65	4,61	0,01	520	730
B4	4,43	4,32	0,01	550	735
VB1	4,46	1,33	0,03	520	610
VB2	4,61	2,47	0,02	400	700
VB3	4,55	4,41	0,01	350	600

000000

Příklad využití 1

Pro účinné použití pohlcovače síry v spojení s katalyzátorem akumulujícím oxidy dusíku má význam jeho akumulační kapacita za podmínek chudých výfukových plynů, zabránění sekundárním emisím při uvolňování akumulované síry ve formě sulfanu H_2S a karbonylsulfidu COS , jakož i teplota odsíření $T_{\text{S,Desox}}$ a rychlost uvolňování oxidů síry v závislosti na teplotě výfukových plynů a součiniteli přebytku vzduchu výfukových plynů.

K posouzení pohlcovačů síry podle příkladů 2 až 6 a srovnávacích příkladů 1 až 4 se uskutečnily tyto zkoušky:

Pohlcovače síry popsané v příkladech se nejdříve na 5 hodin uložily se sírou na zážehový motor s chudým chodem, který se poháněl při součiniteli přebytku vzduchu 1,5, za použití motorového paliva s obsahem síry 400 ppm hmotn. Teplota výfukových plynů před pohlcovačem síry přitom byla 400 °C. Použité pohlcovače síry měly objem 0,8 litru. Průtok výfukového plynu byl 42 000 Nl/h .

Nejdříve se pomocí iontovo-molekulárního reakčního hmotnostního spektrometru (IMR-MS) stanovily surové emise motoru oxidu siřičitého, sulfanu a karbonylsulfidu. Po zamontování daného pohlcovače síry do výfukové soustavy se měřil časový průběh emisí za pohlcovačem síry. Z těchto naměřených hodnot se integrací podle času vypočítala jednak množství síry emitovaná motorem a jednak i množství síry absorbovaná pohlcovačem síry. Následně se pohlcovače síry pomalu ohřály na 750 °C při součiniteli přebytku vzduchu 0,98. Pomocí IMR-MS se určily koncentrace oxidu siřičitého,

sulfanu a karbonylsulfidu, odevzdané z pohlcovačů síry, v proudu výfukových plynů během procesu ohřívání v závislosti na času a teplotě. Výsledky zkoušek jsou znázorněny v tabulce 3 a v příkladech 1 až 7.

Měření ukazují, že pohlcovače síry z příkladů 2 až 5 během chudého chodu přibližně kvantitativně absorbují množství síry emitovaná motorem. Během odsíření v systému výfukovém plynu se mohla síra znovu rozsáhle uvolňovat. Srovnávací příklad 1 ukazuje naproti tomu výrazně nižší pohlcení síry. Odsíření probíhá však také zde přibližně kvantitativně. Srovnávací příklad 2 ukazuje velmi širokou desorpční oblast pro síru, která nedovoluje rychlé odsíření pohlcovačů síry. Kromě toho začíná odsíření stejně jako u srovnávacího příkladu 3 již při velmi nízkých teplotách. Překrývání uvolňování síry s oknem aktivity obvyklých akumulčních katalyzátorů se tím nemůže zabránit.

Poslední dva sloupce v tabulce 3 udávají teplotu výfukových plynů na začátku odsíření $T_{s, desox}$ a konečnou teplotu T_{End} po ukončení odsíření. Rozdíl mezi oběma by měl být co možná nejmenší, aby se zajistilo rychlé odsíření pohlcovače síry. Při příkladech 1 až 4 podle vynálezu je teplotní rozdíl 200, 210 a 185 °C. Při srovnávacích příkladech VB2 a VB3 se naměřily hodnoty 300 a 250 °C. Ve srovnávacím příkladu 1 byl teplotní rozdíl pouze 90 °C.

Zkoušky dále ukázaly, že sekundární emise sulfanu a karbonylsulfidu při hodnotě součinitele přebytku vzduchu 0,98, zvolené pro odsíření, představují u všech příkladů a srovnávacích příkladů pouze zlomky emisí oxidu siřičitého.

Sekundární emise závisí v podstatě na součiniteli přebytku vzduchu výfukových plynů, použitém pro odsíření. Jak ukazují následující zkoušky, existují dva přednostní rozsahy součinitele přebytku vzduchu pro odsíření. První rozsah leží blízko stechiometrického bodu mezi přibližně 0,97 a 1,0, druhý mezi 0,6 a 0,8.

K určení doby potřebné pro odsíření se jeden exemplář pohlcovačů síry se sírou z příkladu 1 jako předtím naložil na zážehový motor s chudým chodem při 400 °C na 5 hodin za použití motorového paliva s obsahem síry 400 ppm hmotn. Objem pohlcovače byl 0,8 litru. Následně se teplota výfukových plynů při hodnotě součinitele přebytku vzduchu 1,05 zvýšila až na teplotu 640 °C. Po dosažení této teploty součinitel přebytku vzduchu klesl na hodnotu 0,98 a ve druhém průchodu na hodnotu 0,95. Objemový proud výfukových plynů byl přitom přibližně 102000 Nl/h. Chování při odsíření je znázorněno na obr. 8 a 9 v závislosti na času.

Pokud se odsíření provádí při hodnotě součinitele přebytku vzduchu 0,95 (obr. 9), potom pohlcovač síry uvolňuje nejdříve za krátkou dobu velkou část síranů ve formě oxidu siřičitého. Ale značnou část akumulované síry emituje ve formě sulfanu během delší doby. Toto pomalé uvolňování sulfanu zodpovídá za to, že pro odsíření je potřebná poměrně dlouhá doba.

Pokud se odsíření naproti tomu provádí při hodnotě součinitele přebytku vzduchu 0,98 (obr. 8), potom se síra uvolňuje výhradně ve formě oxidu siřičitého. Uvolňování oxidu siřičitého trvá sice při tom déle než při $\lambda = 0,95$, ale nepřítomnost časově velmi rozsáhlého uvolňování sulfanu vede k

tomu, že trvání odsíření je v případě $\lambda = 0,98$ celkově výrazně kratší.

Obr. 10 znázorňuje trvání odsíření při 4 různých součinitelích přebytku vzduchu. Zatím co součinitel přebytku vzduchu 0,98 představuje vzhledem k trvání odsíření i potlačování sulfanu příznivou hodnotu, je možno zkracovat trvání odsíření pomocí velkého snížení součinitele přebytku vzduchu. Tak se u součinitele přebytku vzduchu 0,75 dosahuje rychlejšího odsíření než u součinitele přebytku vzduchu 0,98. Přitom se ovšem uvolněná síra téměř kvantitativně mění v sulfan a musí se v tomto případě pomocí zvláštních opatření znovu oxidovat na oxid siřičitý.

Obr. 11 znázorňuje procentuální podíly oxidu siřičitého a sulfanu ve výfukovém plynu za pohlčovačem síry v závislosti na součiniteli přebytku vzduchu v průběhu odsíření. Tyto poměry velmi závisí na objemu použitého pohlčovače síry a tím na době setrvání uvolněného oxidu siřičitého v pohlčovači síry. Čím je větší doba setrvání v oblasti pohlčovače síry, tím více sulfanu se tvoří.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Akumulační materiál akumulující oxidy síry, který obsahuje hořečnato-hlinitanový spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), v y z n a č u j í c í s e t í m , že akumulaciční materiál má molární poměr oxidu hořečnatého k oxidu hlinitému nad 1,1:1 a že oxid hořečnatý, vyskytující se ve stechiometrickém nadbytku, je v akumulacičním materiálu homogenně rozptýlen ve vysoce disperzní formě.

2. Akumulační materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je dotován alespoň jedním z oxidů kovů alkalických zemin: oxidem vápenatým, oxidem strontnatým nebo oxidem barnatým v množství 1 až 40 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti materiálu.

3. Akumulační materiál podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že přídatně obsahuje alespoň jeden z oxidů kovů vzácných zemin v množství 1 až 40 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti materiálu.

4. Akumulační materiál podle nároku 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že má specifický povrch 100 až 300 m^2/g .

5. Akumulační materiál podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že po kalcinaci při 1050 °C po dobu 24 hodin má specifický povrch ještě alespoň 20 m^2/g .

6. Akumulační materiál podle jednoho z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje alespoň jeden z platinových kovů: platinu, palladium nebo

rhodium v množství 0,01 až 5 % hmotn. vzhledem k hmotnosti akumulčního materiálu.

7. Akumulační materiál podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje doplňkově zeolity, oxid titanu a/nebo oxid hlinitý v hmotnostním poměru akumulčního materiálu k přísadám 1:5 až 20:1.

8. Způsob výroby akumulčního materiálu akumulujícího oxidy síry kalcinací hořečnato-hlinitého hydrotalcitu s molárním poměrem oxidu hořečnatého k oxidu hlinitému 1,1:1 až 10:1 při teplotě 400 až 600 °C po dobu 1 až 10 hodin.

9. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že akumulční materiál se po kalcinaci impregnuje alespoň jednou rozpustnou prekurzorovou sloučeninou oxidů kovů alkalických zemin: oxidem vápenatým, oxidem strontnatým nebo oxidem barnatým a potom se znovu kalcinuje.

10. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že akumulční materiál se dodatečně impregnuje alespoň jednou rozpustnou prekurzorovou sloučeninou oxidů kovů vzácných zemin a potom se znovu kalcinuje.

11. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že akumulční materiál se po kalcinaci impregnuje rozpustnou prekurzorovou sloučeninou alespoň jednoho z platinových kovů: platiny, palladia nebo rhodia.

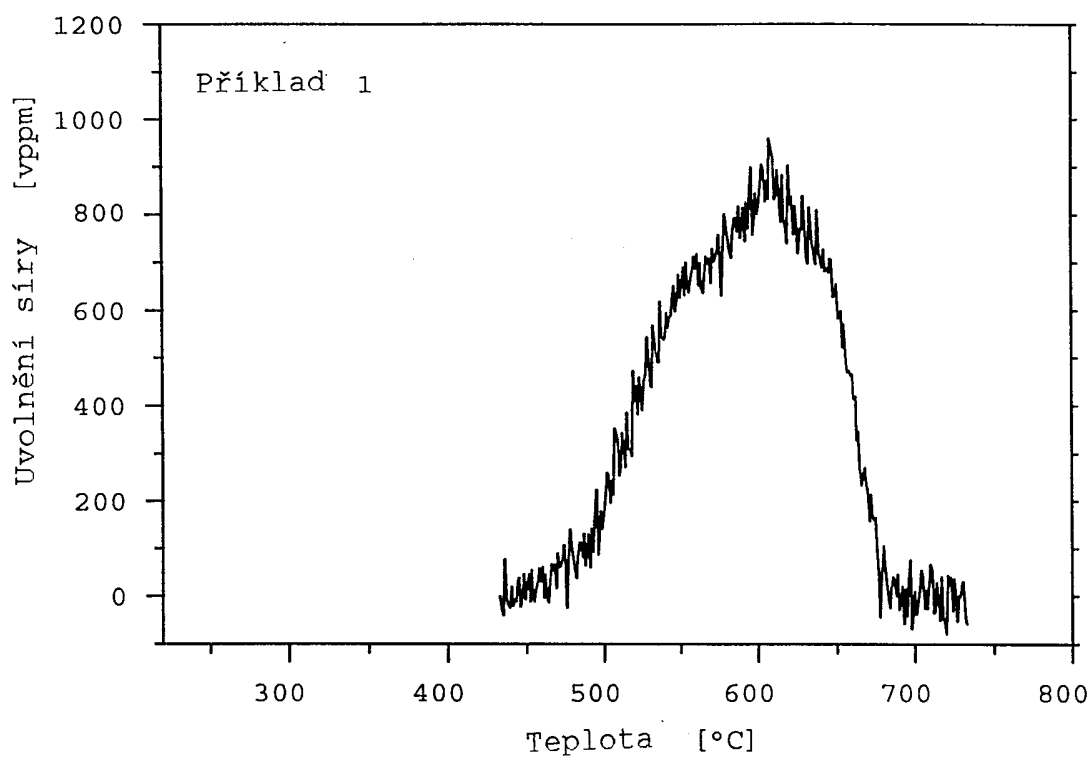
12. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že akumulční materiál se po kalcinaci impregnuje alespoň jedním rozpustným prekurzorem oxidů kovů alkalických

kých zemin: oxidem vápenatým, oxidem strontnatým nebo oxidem barnatým, s rozpustným prekurzorem alespoň jednoho z oxidů kovů vzácných zemin a rozpustným prekurzorem alespoň jednoho z platinových kovů: platiny, palladia nebo rhodia a potom se znovu kalcinuje.

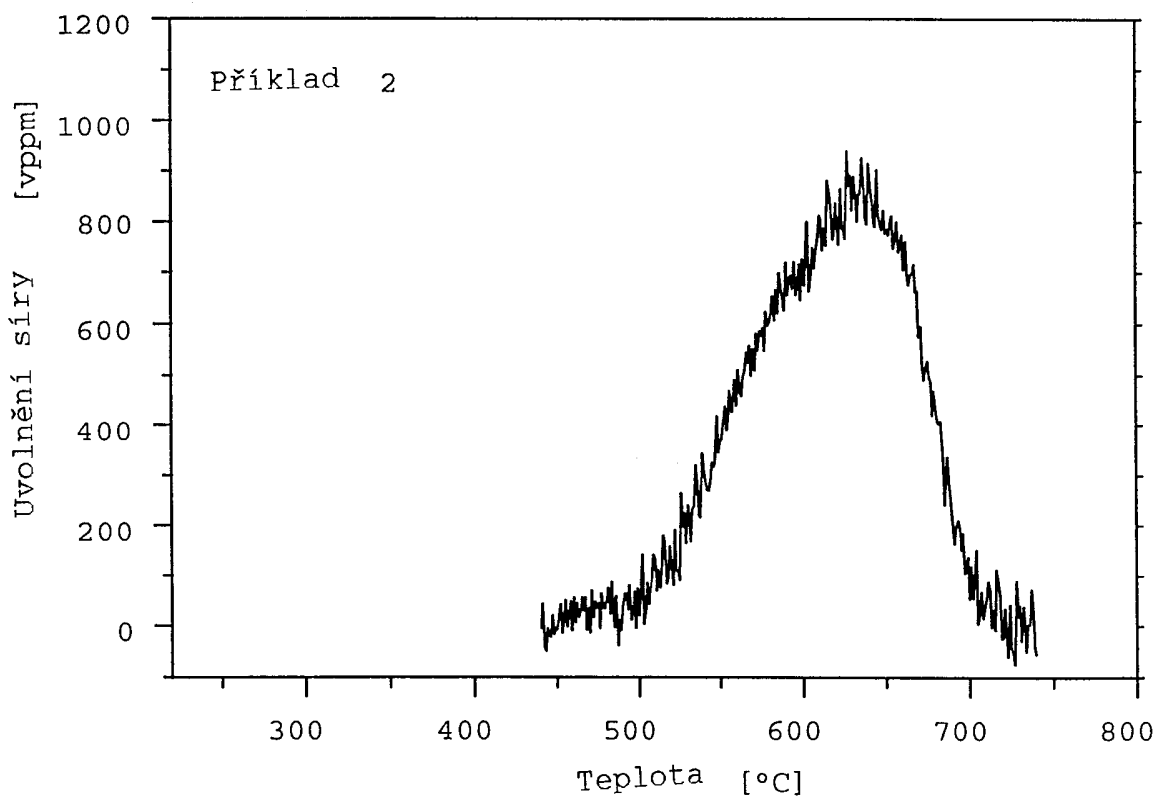
13. Použití akumulčního materiálu podle jednoho z nároků 1 až 6 jako akumulčního materiálu akumulujícího oxidy síry v zařízeních k čištění výfukových plynů pro spalovací motory.

28.05.99

1/6



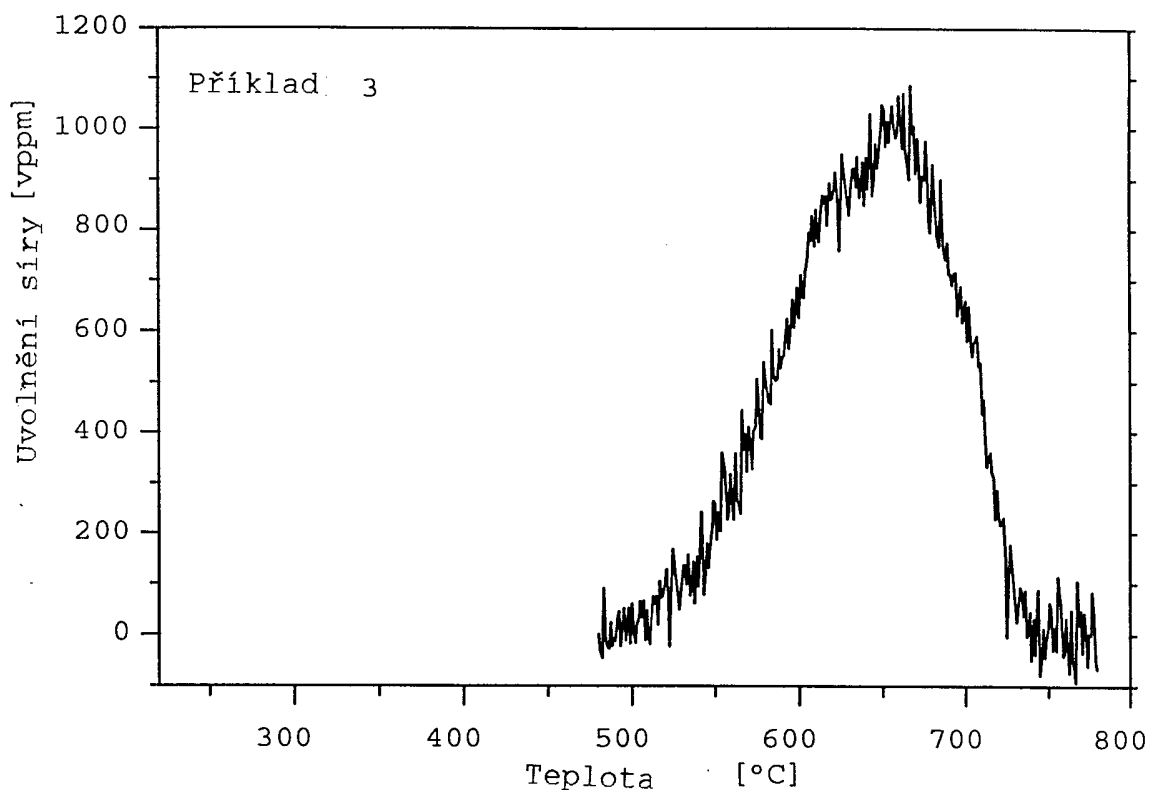
OBR. 1



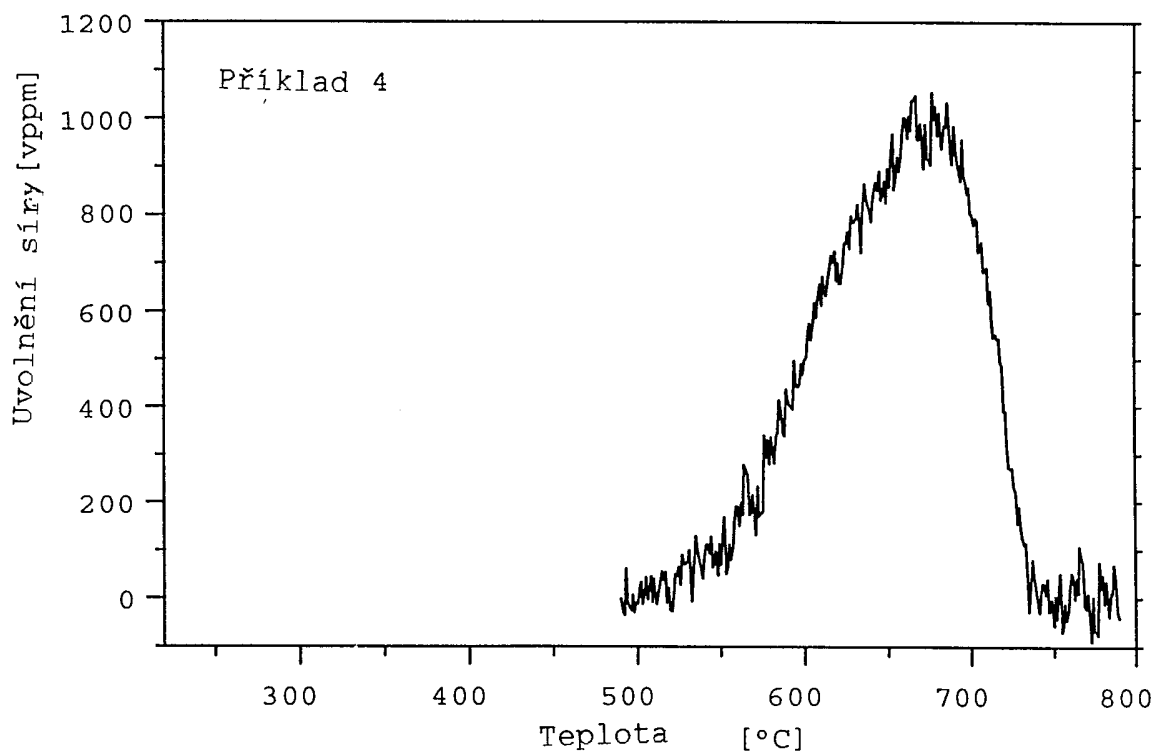
OBR. 2

28.05.99

2/6



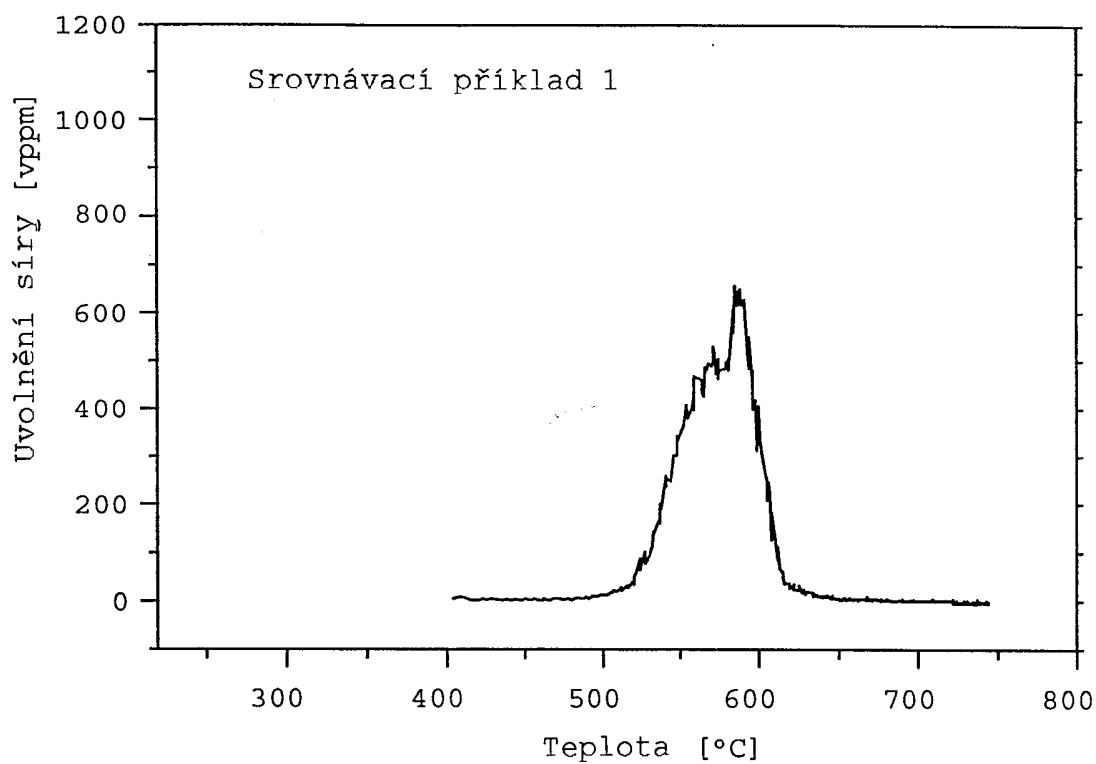
OBR. 3



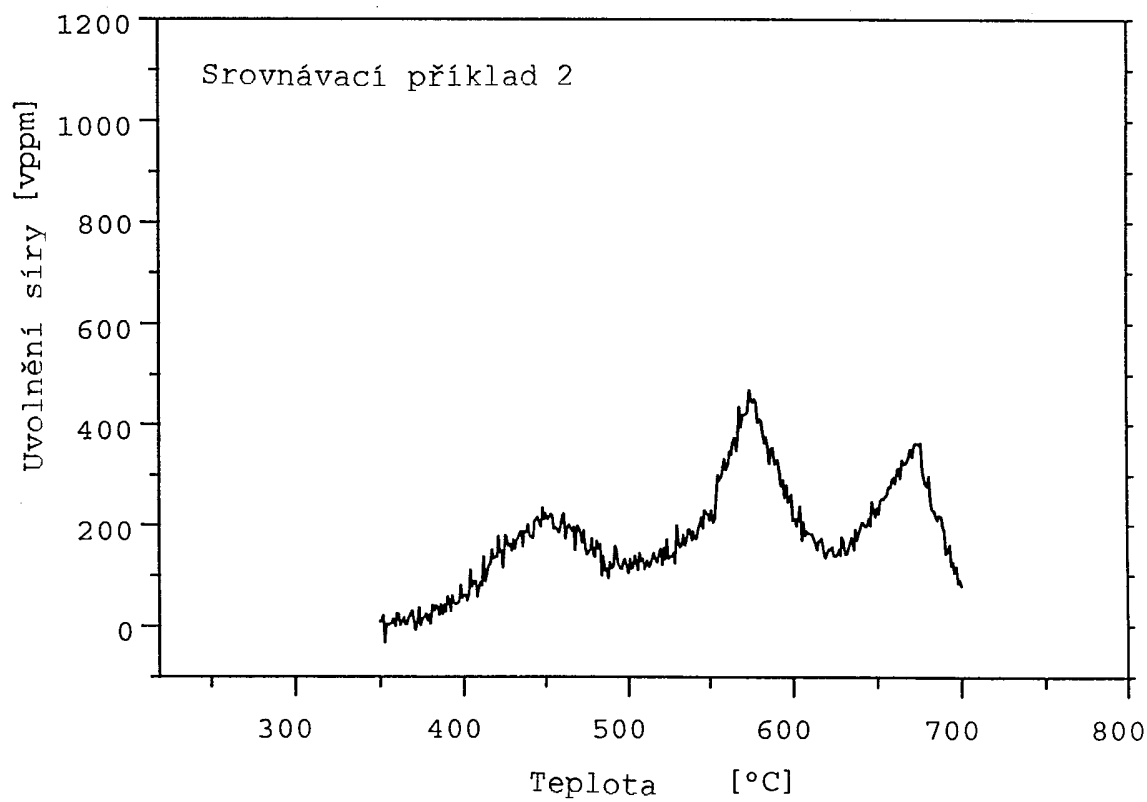
OBR. 4

28.05.99

3/6



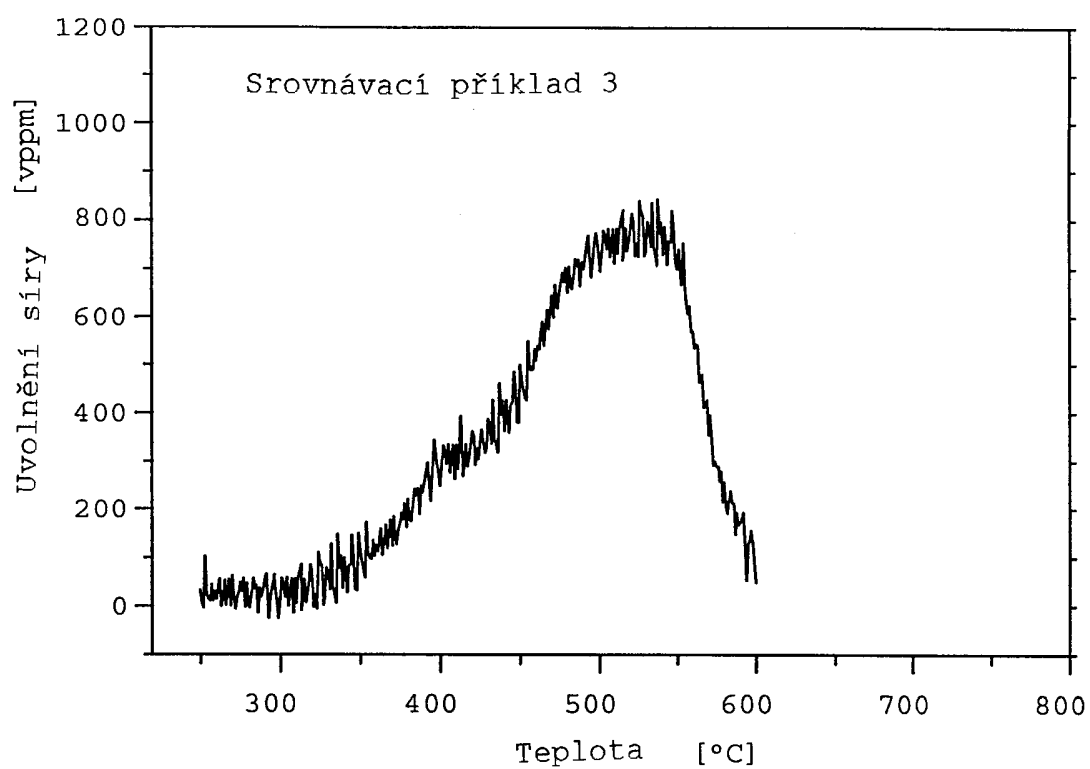
OBR. 5



OBR. 6

28.05.99

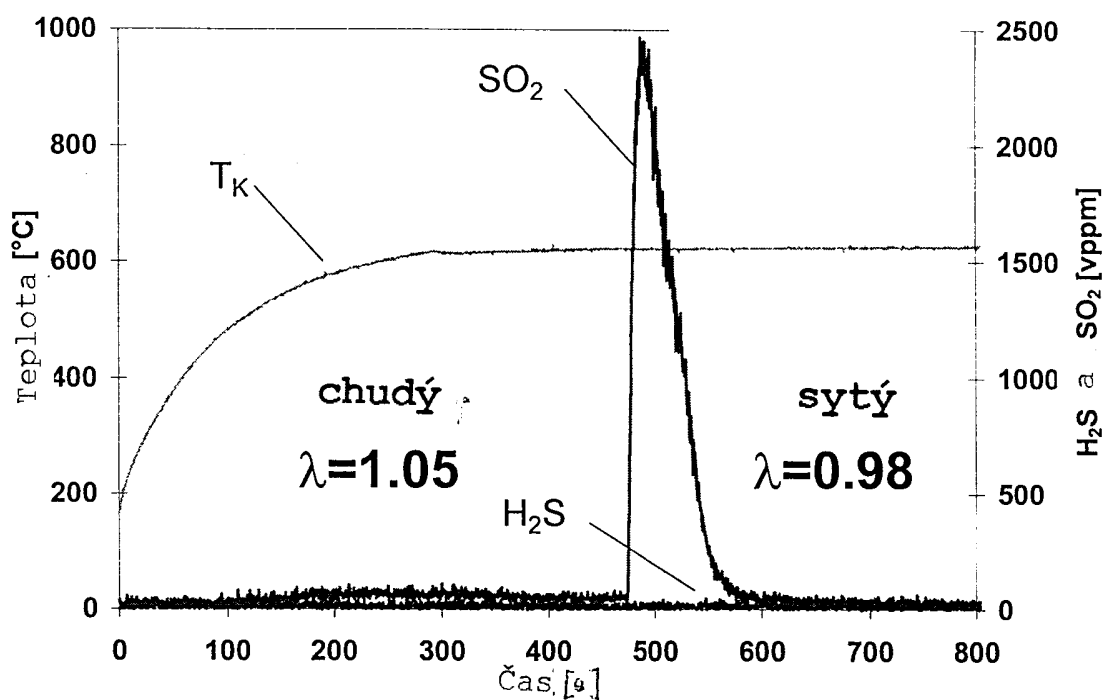
4/6



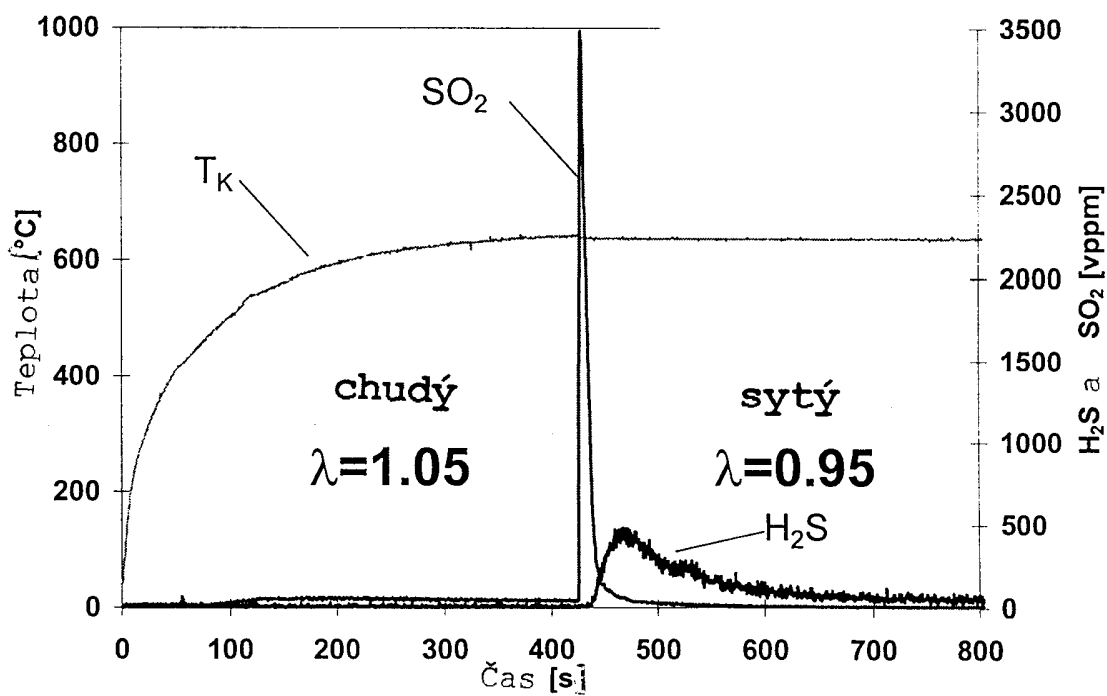
OBR. 7

28.05.99

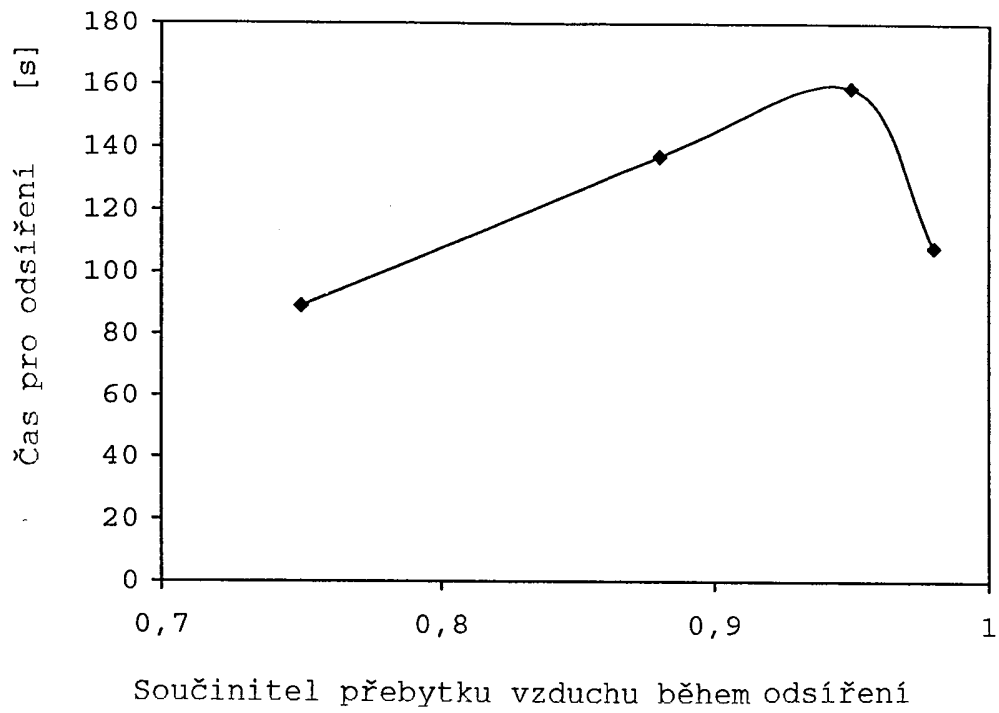
5/6



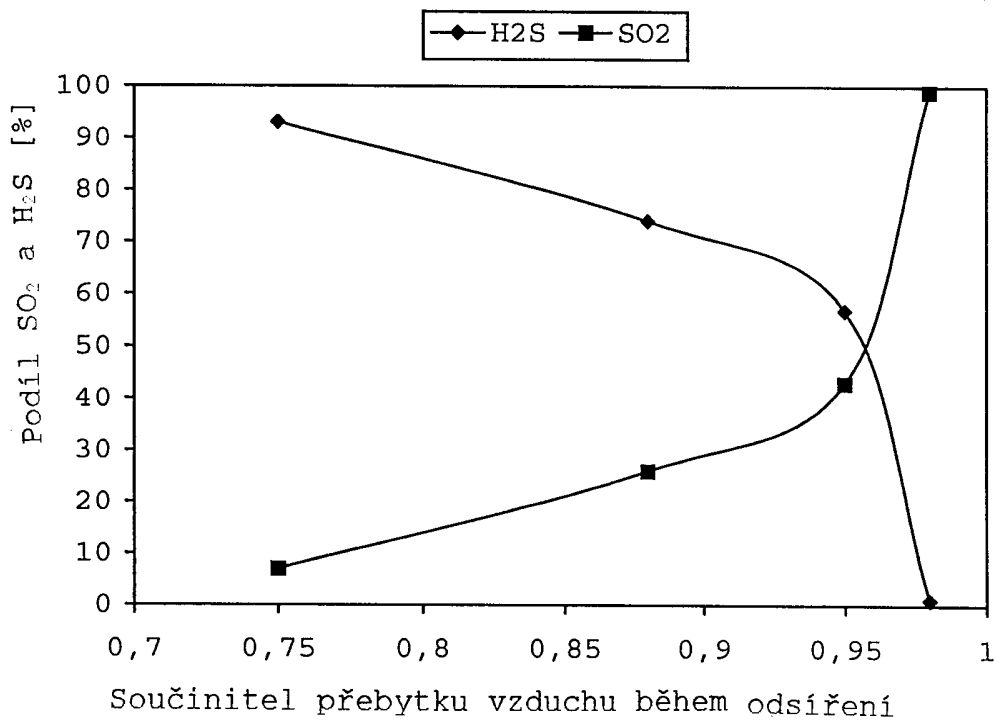
OBR. 8



OBR. 9



OBR. 10



OBR. 11