

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94 341

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.03.74 (P. 169220)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

MKP

B01j 11/16

Int. Cl.².

B01J 23/40

WYKŁADNIA

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: Benedykt Kubica

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Oświęcim”,
Oświęcim (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do oczyszczania gazów przemysłowych emitowanych do atmosfery

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora służącego do katalitycznego utleniania szkodliwych związków organicznych i ewentualnie siarkowych, zawartych w gazach przemysłowych emitowanych do atmosfery.

Najkorzystniejszą metodą oczyszczania gazów od organicznych związków jest katalityczne utlenienie tych związków do nieszkodliwych produktów, na przykład do CO_2 i H_2O . Katalizatorami stosowanymi w tych procesach są przede wszystkim metale szlachetne, takie jak pallad i platyna osadzone na różnych nośnikach.

Obok podstawowego składnika katalizującego reakcję utleniania związków organicznych, katalizator musi być osadzony na termicznie odpornym i mechanicznie wytrzymałym nośniku, który w wysokich temperaturach nie może ulegać spiekaniu i kruszeniu. Katalizatory te muszą charakteryzować się również długim okresem pracy, prostotą wykonania i niskimi kosztami produkcji.

Jeden ze znanych sposobów otrzymywania katalizatora do oczyszczania gazów przemysłowych polega na tym, że nośnik z gliny i tlenku glinu, zmieszanych ze sobą w stosunku 1 : 1,56 części wagowych, zarabia się na pastę z 3,7 częściami wagowymi emulsji syntetycznej. Pastę tę formuje się, suszy i praży w temperaturze od 900 do 1400°C. Na tak otrzymany nośnik nanosi się pallad lub platynę przez zanurzenie w roztworze tlenku czteroamino-palladowego lub platynowego i tak otrzymany katalizator aktywuje się w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze około 800°C.

Stosowanie roztworu tlenku czteroamino-palladowego lub platynowego wymaga aktywacji katalizatora przez prażenie w wysokiej temperaturze. Nośnik stosowany w tym katalizatorze jest bardzo drogi, gdyż składa się w dużym stopniu z czystego tlenku glinu lub syntetycznych glinokrzemianów.

Innym sposobem wytwarzania podobnych katalizatorów (polski opis patentowy nr 80425) jest nasycanie nośnika (tlenków glinu lub syntetycznych glinokrzemianów) roztworem kompleksowej soli palladu, platyny i soli miedzi, niklu, kobaltu, żelaza, rutenu i rodu, a następnie suszenie i prażenie w temperaturze 200–400°C w czasie 1–3 godzin. Zaleca się również dodatki chlorku sodowego lub wapniowego. Według tego patentu nie uwzględnia

się szczególnej roli sposobu przygotowania nośnika, który byłby odporny na zmiany strukturalne, a zwłaszcza na spiekanie zachodzące podczas pracy tego katalizatora w wysokich temperaturach.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania taniego i aktywnego katalizatora, który charakteryzowałby się nośnikiem odpornym na wysokie temperatury i który byłby przydatny do utleniania związków organicznych z ewentualną domieszką związków siarki znajdujących się w gazach odlotowych emitowanych do atmosfery.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku polega na tym, że szlamowany kaolin lub glinę koalinową i montmorylonitową zarabia się na pastę z roztworem wodorotlenku potasu lub sodu. Pastę formuje się na kształtki o wymiarach od 2–6 mm, suszy i praży w temperaturze od 600 do 900°C w czasie od 6 do 8 godzin. Tak otrzymany nośnik granuluje się i nasyca roztworem azotanu palladu lub kwasu chloroplatynowego w ilości od 0,01 do 0,2% palladu lub platyny w przeliczeniu na masę nośnika, a następnie suszy się i praży w temperaturze od 400 do 450°C w czasie potrzebnym do rozłożenia naniesionego azotanu palladu lub kwasu chloroplatynowego. Dodatek alkaliów do nośnika zwiększa jego wytrzymałość mechaniczną.

Tak otrzymany katalizator pozwala na skuteczne oczyszczenie gazów odlotowych ze związków organicznych oraz związków siarki, które są utleniane do SO_2 . Do oczyszczania gazów od związków ogranicznych nie zawierających połączeń siarkowych można stosować katalizatory o obniżonej zawartości metali szlachetnych, zastąpionych częściowo niklem, miedzią i chromem. W tym przypadku, nośnik otrzymany sposobem według wynalazku nasyca się azotanem palladowym lub kwasem chloroplatynowym w ilości od 0,01 do 0,05% palladu lub platyny w przeliczeniu na masę nośnika a następnie dodatkowo zanurza się, najkorzystniej trzykrotnie, w roztworze azotanów miedzi i niklu oraz chromianu lub dwuchromianu potasowego, suszy i praży w temperaturze 400–450°C.

Katalizatory otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się przede wszystkim wysoką aktywnością i długim okresem pracy. Zapewniają one ponad 90% stopień oczyszczania gazów od związków organicznych, takich na przykład, jak węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, alkohole, aldehydy itp. i od związków zawierających siarkę.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku przedstawiono bliżej w przykładach wykonania.

Przykład I. Szlamowany kaolin, glinę koalinową lub montmorylonitową (o składzie: 60–70% SiO_2 , 25–35% Al_2O_3 , 2–3% CaO , 0,5–1,0% Fe_2O_3 i śladowych ilości MgO i TiO_2) w ilości 300 kg zarabiano z odmineralizowaną wodą i wodorotlenkiem potasu lub sodu w ilości 7,5 kg na pastę o zawartości 15% wody. Z otrzymanej pasty formowano wyłoczki o średnicy 4 mm i suszono w strumieniu gorącego powietrza w temperaturze około 120°C do zawartości wilgoci poniżej 1%. Wysuszone wyłoczki wyprażano bezpośrednio w spalinach lub powietrzu w temperaturze około 900°C w czasie 8 godzin. Wyprażone wyłoczki posiadające wytrzymałość mechaniczną na ściskanie ponad 200 kg/cm^2 , powierzchnię właściwą ponad 100 m^2/g oraz wysoką odporność termiczną na spiekanie, rozdrobniono i segregowano oddzielając właściwą frakcję ziaren o wymiarach 10–20 mm. Tak otrzymany nośnik umieszczono w ogrzonym do temperatury około 80°C urządzeniu obrotowym, do którego przez odpowiednie dysze, wprowadzono roztwór azotanu palladowego w ilości 0,1% metalicznego palladu w przeliczeniu na masę nośnika. Nasycony tym roztworem nośnik suszono i prażono w temperaturze około 400°C.

Skład chemiczny otrzymanego katalizatora i jego własności fizyko-mechaniczne zestawiono w tabeli.

Przykład II. Nośnik otrzymany jak w przykładzie I, nasycono w piecu obrotowym, przez dyszowy natrysk, roztworem kwasu chloroplatynowego w ilości 0,1% platyny metalicznej w przeliczeniu na masę nośnika. Nasycony nośnik suszono i prażono jak w przykładzie I. Skład chemiczny i własności fizyko-mechaniczne katalizatora otrzymanego według tego przykładu zestawiono w tabeli.

Przykład III. Nośnik otrzymany jak w przykładzie I, nasycono w temperaturze około 80°C w urządzeniu obrotowym, przez dyszowy natrysk, azotanem palladowym w ilości 0,02% metalicznego palladu w przeliczeniu na nośnik. Uzyskaną masę katalityczną suszono i nasycono przez trzykrotne zanurzenie (i suszenie) w roztworze zawierającym około 60 g/l miedzi w postaci azotanu miedzi, około 10 g/l niklu w postaci azotanu niklu i około 30 g/l dwuchromianu potasu. Tak nasycony nośnik suszono i prażono w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze około 450°C. Skład chemiczny i własności fizyko-mechaniczne otrzymanego katalizatora zestawiono w tabeli.

Przykład IV. Nośnik otrzymany jak w przykładzie I, nasycono przez dyszowy natrysk, w urządzeniu obrotowym w temperaturze około 80°C, roztworem kwasu chloroplatynowego w ilości 0,02% metalicznej platyny w przeliczeniu na nośnik. Uzyskaną masę katalityczną suszono i prażono jak w przykładzie III. Skład chemiczny i własności fizyko-mechaniczne tego katalizatora zestawiono w tabeli.

T a b e l a

Własności fizyko-mechaniczne	Katalizatora wytworzonego	
	wg przykładu I i II	wg przykładu III i IV
Wytrzymałość mechaniczna w kg/cm^2	200–250	200–250
Porowatość w %	30–40	30–38
Objętość porów w cm^3/g	0,15–30	0,10–25
Ciężar nasypowy w g/l	700–850	650–800
Skład chemiczny, % wagowy		
SiO_2	50–65	48–60
Al_2O_3	45–38	40–35
Fe_2O_3	1,5–0,8	1,0–0,5
CaO	2,5–1,2	1,5–2,0
Cu	—	4,5–4,0
Ni	—	0,2–0,3
Pt lub Pd	0,1–0,15	0,015–0,02
Cr	—	0,3–0,4
K lub Na	0,5–1,0	0,5–1,0
Straty prażenia	reszta do 100%	reszta do 100%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do oczyszczania gazów przemysłowych emitowanych do atmosfery, zawierającego pallad lub platynę na nośniku glikokrzemianowym, polegający na wprowadzaniu na nośnik soli palladu lub platyny, z n a m i e n n y t y m, że szlamowany kaolin lub glinę kaolinitową i montmorylonitową zarabia się na pastę z wodorotlenkiem potasu lub sodu w ilości od 2–3%, formuje na kształtki, suszy i praży w temperaturze od 600–900°C w czasie 6–8 godzin oraz granuluje i na tak otrzymany nośnik nanosi się pallad lub platynę w ilości 0,01 do 0,2% w przeliczeniu na masę nośnika a następnie suszy się i praży w temperaturze 400–450°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że na nośnik nanosi się pallad lub platynę w ilości od 0,01 do 0,05% w przeliczeniu na masę nośnika, suszy się i następnie nanosi się roztwór azotanu miedzi, niklu oraz soli chromu, suszy i praży w temperaturze 400–450°C.

