



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: F 01 N

3/20

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

621 386

<p>21 Gesuchsnummer: 2144/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 20.02.1976</p> <p>30 Priorität(en): 29.03.1975 DE 2513942</p> <p>24 Patent erteilt: 30.01.1981</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 30.01.1981</p>	<p>73 Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE)</p> <p>72 Erfinder: Dr. Wilhelm Vogt, Efferen (DE) Hermann Glaser, Erfstadt-Lechenich (DE) Helmut Dyrschka, Erfstadt-Köttingen (DE)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

54 Verfahren zur Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren.

57 Bei einem Verfahren zur Reinigung der Abgase von mindestens teilweise mit Methanol betriebenen Verbrennungsmotoren durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen setzt man die Abgase mit überschüssigem Sauerstoff bei Temperaturen über 100° C in Gegenwart eines Trägerkatalysators um, welcher aus mindestens zwei der Aluminate des Kupfers, Mangans, Nickels und Cers als aktive Bestandteile und aus reinem Aluminiumoxid als Trägerstoff besteht. Zur Herstellung dieses Trägerkatalysators verpresst man vorzugsweise reines Aluminiumoxid unter Zusatz von Graphit zu Formkörpern, brennt den Graphit bei Temperaturen von 600 bis 700° C ab, glüht die Formkörper bei 1000 bis 1200° C, tränkt die geglühten Formkörper mit mindestens zwei der Nitrate des Kupfers und/oder Mangans und/oder Nickels und/oder Cers in wässriger Lösung, zersetzt die auf die Formkörper aufgezogenen Metallnitrate bei Temperaturen von 350 bis 500° C und glüht anschliessend die metalloxidhaltigen Formkörper bei Temperaturen von 800 bis 1100° C.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reinigung der Abgase von mindestens teilweise mit Methanol betriebenen Verbrennungsmotoren durch Oxidation mit sauerstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abgase mit überschüssigem Sauerstoff bei Temperaturen über 100 °C in Gegenwart eines Katalysators umsetzt, welcher aus reinem Aluminiumoxid als Trägerstoff besteht und als katalytisch aktive Bestandteile mindestens zwei der Aluminate des Kupfers, Mangans, Nickels und Cers enthält, wobei die Summe der Aluminate 5 bis 40 Gew.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abgase bei Temperaturen von 150 bis 600 °C umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Aluminate 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine Druckfestigkeit von 2 bis 8 kg/mm aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckfestigkeit 3 bis 5 kg/mm beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Abgas mit einem solchen Trägerkatalysator in Berührung bringt, welcher durch Verpressen von reinem Aluminiumoxid unter Zusatz von Graphit zu Formkörpern, Abbrennen des Graphits bei Temperaturen von 600 bis 700 °C, Glühen der Formkörper bei 1000 bis 1200 °C, Tränken der geglähten Formkörper mit mindestens zwei der Nitrate des Kupfers und/oder Mangans und/oder Nickels und/oder Cers in wässriger Lösung, Zersetzen der auf die Formkörper aufgezo- genen Metallnitrate bei Temperaturen von 350 bis 500 °C und anschliessendes Glühen der metalloxidhaltigen Formkörper bei Temperaturen von 800 bis 1100 °C hergestellt wurde.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das reine Aluminiumoxid durch Hydrolyse von Aluminiumchlorid in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme gewinnt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das reine Aluminiumoxid durch Hydrolyse von aluminiumorganischen Verbindungen in der Flüssigphase gewinnt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumtrialkyle, vorzugsweise Aluminiumtriäthyl, hydrolysiert wurde.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung der Abgase solcher Verbrennungsmotoren, welche mindestens teilweise mit Methanol betrieben werden.

Seit einigen Jahren ist man bestrebt, die Blei-Emission in Autoabgasen zu senken bzw. zu vermeiden. Um bei der Verwendung von bleifreiem Benzin den gleichen Wirkungsgrad des Motors zu erzielen und die erforderliche Klopfestigkeit zu erreichen, ist es erforderlich, dem Kraftstoff Methanol zuzusetzen. Darüber hinaus sind in letzter Zeit mit Rücksicht auf andere zukünftige transportable Energieträger Motoren gebaut worden, welche mit hochprozentigem Methanol oder alternativ mit Benzin oder Benzin-Methanol-Mischungen oder Methanol betreibbar sind.

Mit Methanol oder Benzin-Methanol-Mischungen betriebene Verbrennungsmotoren emittieren aber, insbesondere in der Kaltphase, mit ihrem Abgas Formaldehyd. Formaldehyd-Konzentrationen von mehr als 2 bis 3 ppm in der Atemluft rufen jedoch Reizungen von Nase, Rachen und Augen hervor (vergleiche Industrial Hygiene and Toxicology, Band II, Interscience Publishers, New York 1963, Seite 1972).

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Reinigung der Abgase von mindestens teilweise mit

Methanol betriebenen Verbrennungsmotoren zu schaffen, bei welchem neben Kohlenmonoxid auch Formaldehyd beseitigt werden kann. Das wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass man die Abgase mit überschüssigem Sauerstoff bei Temperaturen über 100 °C in Gegenwart eines Trägerkatalysators umsetzt, welcher aus reinem Aluminiumoxid als Trägerstoff besteht und als katalytisch aktive Bestandteile mindestens zwei der Aluminate des Kupfers, Mangans, Nickels und Cers enthält, wobei die Summe der Aluminate 5 bis 40 Gew.-% beträgt.

Weiterhin kann das Verfahren gemäss der Erfindung wahlweise noch dadurch gekennzeichnet sein, dass

a) man die Abgase bei Temperaturen von 150 bis 600 °C umsetzt;

b) die Summe der Aluminate 10 bis 30 Gew.-% beträgt;

c) der Trägerkatalysator eine Druckfestigkeit von 2 bis 8 kg/mm aufweist;

d) die Druckfestigkeit 3 bis 5 kg/mm beträgt;

e) man zur Herstellung des Trägerkatalysators reines Aluminiumoxid unter Zusatz von Graphit zu Formkörpern verpresst, den Graphit bei Temperaturen von 600 bis 700 °C abbrennt, die Formkörper mit mindestens zwei der Nitrate des Kupfers und/oder Mangans und/oder Nickels und/oder Cers in wässriger Lösung tränkt, die auf die Formkörper aufgezo- genen Metallnitrate bei Temperaturen von 350 bis 500 °C zersetzt und anschliessend die metalloxidhaltigen Formkörper bei Temperaturen von 800 bis 1100 °C glüht;

f) man das reine Aluminiumoxid durch Hydrolyse von Aluminiumchlorid in der Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme gewinnt;

g) man das reine Aluminiumoxid durch Hydrolyse von aluminiumorganischen Verbindungen in der Flüssigphase gewinnt;

h) Aluminiumtrialkyle, vorzugsweise Aluminiumtriäthyl, hydrolysiert wurden.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wirken bereits im Abgas enthaltene Bestandteile wie Kohlendioxid und Wasser nicht störend. Durch die Anwendung von überschüssigem Sauerstoff bei der Umsetzung ist ein weitgehender Formaldehyd-Abbau gewährleistet.

In den folgenden Beispielen ist jeweils die Bestimmung der Oxidationsaktivität gegenüber Kohlenmonoxid und Formaldehyd mit 50 ml Trägerkatalysator, welcher sich in einem Edelstahlrohr mit 24 mm L.W. befand, durchgeführt worden, wobei über den Trägerkatalysator ein definiert vorgeheizter Gasstrom von 850 ml/h geleitet wurde. Das dabei verwendete Testgas enthielt 2 Volumen-% CO, 3 Volumen-% O₂, 400 ppm Formaldehyd, 10 Volumen-% Wasserdampf, Rest N₂. Im umgesetzten Gas wurde der Restgehalt an CO und Formaldehyd analytisch ermittelt und daraus der prozentuale Umsatz dieser beiden Komponenten errechnet. Als Mass für die Oxidationsaktivität ist die Temperatur herangezogen worden, bei welcher 50% bzw. 90% des CO und des Formaldehyds zu CO₂ und H₂O umgesetzt sind ($U_{50\text{ CO}}$; $U_{90\text{ CO}}$; $U_{50\text{ Form}}$; $U_{90\text{ Form}}$).

Beispiel 1

Ein durch Gasphasenhydrolyse hergestelltes Aluminiumoxid wurde in Wasser eingerührt und der erhaltene Brei im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. Die trockene Masse wurde gemahlen und nach Zusatz von 5% Graphit in zylindrische Körper von 2,4 mm Länge und 2,4 mm Durchmesser gepresst. Nach Abbrennen des als Presshilfe zugesetzten Graphits bei 650 °C wurden die Presslinge 20 Stunden bei 110 °C gegläht. Die so hergestellten Formkörper wiesen eine spezifische Oberfläche (gemessen nach Brunauer, Emmet und Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 [1938], Seite 309) von 5,6 m²/g sowie ein Porenvolumen von 0,30 ml/g auf. Auf die Formkörper wurden durch Tränken mit wässriger Metallsalzlösung 5,1% Cu, 2,9% Mn und 1,57% Ni in Form ihrer Nitrate aufgetragen. Die eingeschränkten Metallnitrate wurden durch Erhitzen auf 400

bis 450 °C in die entsprechenden Metalloxide umgewandelt. Schliesslich wurde der Katalysator 20 Stunden bei 1000 °C geglüht. Danach betrug seine Druckfestigkeit (gemessen durch Pressen auf die Mantellinie der Zylinderkörper zwischen planparallelen Platten) 4,15 kg/mm. Die Aktivitätsbestimmung des Katalysators ergab:

$$\begin{array}{ll} U_{50 \text{ CO}} : 160 \text{ °C} & U_{50 \text{ Form}} : 240 \text{ °C} \\ U_{90 \text{ CO}} : 190 \text{ °C} & U_{90 \text{ Form}} : 350 \text{ °C} \end{array}$$

Beispiel 2

Auf nach Beispiel 1 hergestellte zylindrische Formkörper wurden durch Tränken mit wässriger Metallsalzlösung 6,0% Cu und 1,7% Mn in Form ihrer Nitrats aufgetragen. Durch Erhitzen auf 450 °C wurden die eingetränkten Metallnitrats in die entsprechenden Metalloxide umgewandelt. Nach 20stündigem Glühen des Katalysators bei 1050 °C betrug seine wie in Beispiel 1 gemessene Druckfestigkeit 2 kg/mm. Die Aktivitätsbestimmung des Katalysators ergab:

$$\begin{array}{ll} U_{50 \text{ CO}} : 170 \text{ °C} & U_{50 \text{ Form}} : 255 \text{ °C} \\ U_{90 \text{ CO}} : 205 \text{ °C} & U_{90 \text{ Form}} : 380 \text{ °C} \end{array}$$

Beispiel 3

Auf den gemäss Beispiel 1 hergestellten Katalysator wurden durch Tränken mit wässriger Cersalzlösung 3,0% Ce in Form seines Nitrates aufgebracht. Nach Trocknen und Zersetzen des Cernitrates bei 500 °C wurde der Katalysator 10 Stunden bei 800 °C geglüht. Danach betrug seine wie in Beispiel 1 gemessene Druckfestigkeit 5,42 kg/mm. Die Aktivitätsbestimmung des Katalysators ergab:

$$\begin{array}{ll} U_{50 \text{ CO}} : 145 \text{ °C} & U_{50 \text{ Form}} : 230 \text{ °C} \\ U_{90 \text{ CO}} : 180 \text{ °C} & U_{90 \text{ Form}} : 350 \text{ °C} \end{array}$$

Beispiel 4

Ein alkalifreies Aluminiumoxid, welches durch Hydrolyse von Aluminiumtriäthyl in wässriger Phase erhalten worden war, wurde nach Zusatz von 7,5% Graphit in zylindrische Körper von 2,4 mm Durchmesser gepresst. Nach Abbrennen des als Presshilfe zugesetzten Graphits bei 700 °C wurden die Presslinge 20 Stunden bei 1150 °C geglüht. Die so hergestellten Formkörper wiesen eine BET-Oberfläche von 5 m²/g und ein Porenvolumen von 0,32 ml/g auf. Auf die Formkörper wurden 5,1% Cu, 2,94% Mn und 1,57% Ni in Form ihrer Nitrats aufgetragen. Die weitere Behandlung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Der Katalysator hatte eine wie in Beispiel 1 gemessene Druckfestigkeit von 4,0 kg/mm und wies die folgenden Aktivitäten auf:

$$\begin{array}{ll} U_{50 \text{ CO}} : 165 \text{ °C} & U_{50 \text{ Form}} : 245 \text{ °C} \\ U_{90 \text{ CO}} : 190 \text{ °C} & U_{90 \text{ Form}} : 345 \text{ °C} \end{array}$$

Beispiel 5

Zylindrische Formkörper wurden wie in Beispiel 1 angegeben hergestellt. Auf diese Formkörper wurde durch Tränken mit einer wässrigen Kupfersalzlösung 6,0% Cu als Nitrat aufgetragen. Das eingetränkte Kupfernitrats wurde durch Erhitzen auf 450 °C in sein Oxid umgewandelt und anschliessend wurde 20 Stunden bei 1000 °C geglüht. Der Katalysator wurde durch Tränken mit wässriger Cernitrat-Lösung mit 6,0% Ce nachbelegt. Das eingetränkte Cernitrat wurde durch Erhitzen auf 500 °C zersetzt und der Katalysator anschliessend 10 Stunden bei 800 °C geglüht. Danach betrug seine Druckfestigkeit (gemessen wie in Beispiel 1 angegeben) 4,6 kg/mm. Die Aktivitätsbestimmung ergab:

$$\begin{array}{ll} U_{50 \text{ CO}} : 190 \text{ °C} & U_{50 \text{ Form}} : 395 \text{ °C} \\ U_{90 \text{ CO}} : 240 \text{ °C} & U_{90 \text{ Form}} : 600 \text{ °C} \end{array}$$