

Descriere:

Invenția se referă la procedeul de obținere a catalizatorului pentru purificarea gazelor de oxid de carbon (II) și de hidrocarburi, de exemplu, gazele de eșapament de la motoarele cu ardere internă și poate fi utilizată, de asemenea, pentru purificarea gazelor de coș ale cazangeriilor și ale altor întreprinderi industriale.

Este cunoscut procedeul de obținere a catalizatorului pentru purificarea gazelor prin depunerea pe purtător a stratului activ de compuși ai metalelor prețioase [1]. Astfel de catalizator, însă, este costisitor, iar activitatea lui - nesatisfăcătoare.

Cel mai apropiat în ce privește esența și rezultatul tehnic obținut este procedeul de obținere a catalizatorului pe un suport monolit din ceramică celulară sub aspect de fagure prin procedeul de depunere în două stadii a soluțiilor apoase ale sărurilor de aluminiu, apoi a amestecului componentelor active ale metalelor prețioase și neprețioase, uscare și recoacere [2]. În acest caz în calitate de sare de aluminiu se utilizează nitratul bazic de aluminiu, iar în calitate de componente active se utilizează oxizii metalelor în formă de suspensie pe baza solvenților organici sau apoși adăugând în componența lor ca substanță de legătură acizi anorganici, baze sau compuși organici ai siliciului, urmat de prelucrare la temperaturi înalte. Însă acest procedeu nu garantează activitatea necesară și siguranța catalizatorului, datorită adeziunii nesatisfăcătoare a stratului activ și mărimii suprafeței specifice nu prea mari, iar din cauza temperaturii înalte de recoacere oxidul de aluminiu obținut își pierde proprietățile de promotor al purtătorului. Aceasta reduce gradul de purificare a gazului.

Este cunoscut și dispozitivul pentru obținerea catalizatorului, ales în calitate de prototip, prin procedeul de îmbibare a blocurilor de purtător sub aspect de fagure care include vasul de reacție, vase pentru lichide de îmbibare și sisteme de conducte ăși. Modul de funcționare a unui astfel de dispozitiv se bazează pe principiul vaselor comunicante, în unul dintre care se introduce blocul pentru îmbibare, iar în celălalt se găsește suspensia de îmbibare. Însă un astfel de dispozitiv nu asigură adâncimea satisfăcătoare de îmbibare, tăria legăturii straturilor active depuse și activitatea generală a catalizatorului.

Esența invenției constă în obținerea catalizatorului pentru purificarea gazelor ce include îmbibarea purtătorului ceramic cu aspect de fagure cu soluție apoasă pe baza compușilor de aluminiu, apoi cu soluția sărurilor metalelor active, uscarea și recoacerea, soluția apoasă conținând în calitate de compuși de aluminiu hidroxonitratul de aluminiu cu formula generală:

$Al_n(OH)_m[NO_3]_{3(n-m)}$ cu bazicitatea egală cu 30-80%, obținut prin dizolvarea electrochimică a aluminiului în soluția nitrului de sodiu și conținând suplimentar alcool polivinilic (APV), aerosil și borohidru de sodiu cu următorul raport al ingredientelor, în g/l:

Hidroxonitrat de aluminiu	32 - 40
Alcool polivinilic	5 -7
Aerosil	1-2
Borohidru de sodiu	2-3
Apă	restul.

În faza a doua de obținere a stratului activ se utilizează soluție cu conținutul cantitativ egal cu 0.1 - 0.2% de sare de paladiu în raport cu suma de ioni ai metalelor neprețioase, și procesul de îmbibare se realizează prin prelucrarea succesivă în vacuum, iar recoacerea - la 500-550°C timp de 0.5 - 1.0 oră. În acest caz în calitate de anod pentru obținerea electrochimică a hidroxonitrului de aluminiu se utilizează așchii (șpanul) de aluminiu presate obținute din prelucrarea mecanică a aluminiului, iar în calitate de electrolit - soluție de 3 - 5% de nitrat de sodiu cu valoare reglementată a pH-ului până la 8.0 - 8.5, și procesul electrolizei se efectuează prin activarea anodo-mecanică a suprafeței electrodului dizolvabil în urma rotirii catodului abraziv și menținerea densității curentului la valorile de 10 - 20 A/dm², la care reglementarea valorii pH al soluției electrolitului se efectuează prin trecerea lui prin spațiul catodic al electrolizorului cu diafragmă. În calitate de soluție a sărurilor metalelor neprețioase în etapa a doua de îmbibare se utilizează eluatul filtrelor schimbătoare de ioni de la purificarea apelor reziduale de la producțiile galvanice ce conțin ioni de nichel, cupru, fier și cobalt cu conținutul sumar de 15 - 20 g/l, și raportul corespunzător de 1.0 : 0.5 : 0.5 : 0.1.

Procesul de pregătire a catalizatorului se desfășoară în dispozitivul alcătuit dintr-un recipient de reacție, un vas pentru soluțiile de îmbibare și un sistem de conducte. În acest caz recipientul de reacție este executat cu posibilitatea ermetizării, iar dispozitivul este suplimentar dotat cu un sistem de vacuumare ce conține o pompă de vid, vacuummetru, ventile electromagnetice de închidere și un pupitru de comandă care include un sistem electric de repartizare, unit cu ventile electromagnetice și cu un traductor de presiune, instalate pe conductele recipientului, și cu întrerupătorul pompei de vid cu posibilitatea conectării și deconectării programate.

Rezultatul tehnic al invenției constă în mărirea gradului de purificare a gazelor de oxid de carbon (II) și hidrocarburi.

Conform invenției catalizatorul se obține cu utilizarea în calitate de blocuri de ceramică cu aspect de faguri a cardieritei recoapte cu compoziția, în %: Al₂O₃ - 40; SiO₂ - 50; MgO - 7; alți oxizi - restul, produse de fabrica "Electrofarfor" din Bender. Mărimea celulelor fagurilor este de 1 x 1 mm, grosimea pereților fagurilor - 0.2 mm, lungimea - până la 20 mm, cu dimensiunile exterioare corespunzătoare.

Pentru pregătirea hidroxonitrului de aluminiu prin spațiul catodic al electrolizorului cu diafragma (1) se trece soluția inițială de 3 - 5 % de nitrat de sodiu (fig.1) pentru a deplasa valoarea pH până la 8.0 - 8.5. Astfel de prelucrare preliminară a soluției urmărește trei scopuri:

- 1) asigurarea majorării activității generale a acestei soluții pe baza acțiunii electrochimice unipolare asupra lui;
- 2) ameliorarea condițiilor pentru dizolvarea anodică ulterioară a aluminiului bazându-se pe reducerea capacității de pasivizare a suprafeței lui anodice;
- 3) crearea condițiilor favorabile pentru obținerea ulterioară a soluției de îmbibare pe baza borohidruului de sodiu în mediu alcalin stabil față de reacția de descompunere.

Soluția de nitrat de sodiu activată astfel se trece prin spațiul dintre electrozi ai electrolizorului (2) executat cu catod abraziv cu rotație (3), unde în calitate de anod solubil (4) se utilizează șpanul presat de aluminiu. Procesul de electroliză s-a desfășurat la densitatea curentului anodic de 10 - 20 A/dm². În acest caz caracterul alcalin al soluției inițiale este deosebit de important pentru ameliorarea procesului anodic de dizolvare a aluminiului presat nu în formă de monolit, dar în formă de șpan presat, deoarece în acest caz asupra procesului electrochimic are loc suprapunerea procesului chimic de decapare a suprafeței, ceea ce conduce la evitarea procesului de pasivizare.

umplute cu soluții tehnologice, corespunzător, pentru prelucrarea purtătorului secundar, îmbibarea cu soluția sărurilor metalelor neprețioase și cu soluția sării metalului prețios - paladiu. Pe măsură ce presiunea aerului rarefiat în recipientul de reacție 1 atinge valoarea prestabilită, determinată cu vacuummetrul 7 cu traductor, de la pupitrul de comandă 5 se deschide ventilul 8 și, păstrând conectată pompa de vid 6, prin deschizătura 13 sub acțiunea vacuumului, soluția tehnologică se transportă din vasul 2 în recipientul de reacție 1 pentru a acoperi și îmbiba blocurile ceramice 15. După ce în recipientul de reacție a pătruns cantitatea necesară de soluție sub acțiunea presiunii exterioare începe să pătrundă în el aer, care, datorită existenței presiunii joase, pseudolichiefiază suspensia, prin ce ameliorează depunerea uniformă a suspensiei în canalele înguste ale spațiului din fagurii ceramicii. Astfel, în etapa premergătoare de vacuumare a purtătorului ceramic are loc deschiderea macro- și microporilor în masa lui, ceea ce favorizează procesul de îmbibare în volum. Prin aceasta se face posibilă îmbunătățirea adeziunii purtătorului secundar și a stratului activ al catalizatorului cu baza ceramică, și, în același timp, se mărește suprafața specifică a lui.

După aceea, concomitent, se deconectează pompa de vid 6, se deschide ventilul 11, și datorită pătrunderii aerului prin el are loc scurgerea soluției tehnologice în vasul 2, după ce, conform programului de la pupitrul de comandă 5, ventilele 8 și 11 se închid, și pompa de vid 6 se conectează pentru rarefierea repetată a aerului în recipientul de reacție 1. Datorită formării vidului are loc înlăturarea resturilor de soluții tehnologice în spațiile înguste din fagurii de ceramică, care ar putea să rămână după scurgerea soluției, și concomitent se creează condiții de uscare a suprafeței prelucrate a bazei de ceramică și, are loc polimerizarea parțială a peliculei de alcool polivinilic, datorită legăturii moleculelor lui sub acțiunea compușilor aluminiului. Totodată, celelalte ingrediente din componența purtătorului secundar, inclusiv aerosilul și borohidruza de sodiu, se rețin în stratul polimerizat, ceea ce evită spălarea lor în operațiile de prelucrare ulterioară.

După ce se atinge a doua oară valoarea necesară a rarefierii aerului în recipientul 1, fixată de traductorul vacuummetrului 7, de la pupitrul de comandă 5 se deschide ventilul 9, și, ca rezultat, sub acțiunea vacuumului, nedeconectând pompa de vid 6, soluția tehnologică din vasul 3 se transportă în recipientul de reacție 1, în care se efectuează îmbibarea masei depuse anterior, parțial polimerizate a purtătorului secundar, și, concomitent are loc acțiunea borohidruzii de sodiu cu ionii metalelor în amestecul lor, și formarea fazelor de metale libere în urma reacției de reducere.

Pentru depunerea ulterioară a stratului de paladiu activ pe stratul de metale neprețioase reduce, soluția tehnologică ce conține paladiu se introduce în vasul 4, și procesul se repetă la fel ca cel descris mai sus. Hidrogenul care se elimină în urma reacției de reducere și aburii de apă se elimină continuu cu pompa de vid 6, apoi, după uscare, se calcinează în regimul indicat mai sus.

Procedeul propus de pregătire a catalizatorului face posibilă depunerea componentelor active la orice adâncimi ale stratului purtătorului secundar pentru obținerea catalizatorilor micști cu mai multe straturi din câteva ingrediente cu acțiune poli-funcțională, de asemenea pentru depunerea diferitelor feluri de catalizatori în timpul creșterii înălțimii purtătorului în faguri, de exemplu, într-un bloc se depune catalizator de oxidare, apoi catalizator de reducere, ce poate fi utilizat pentru purificarea gazelor cu multe componente toxice.

Grosimea optimă a stratului de purtător secundar depus și a stratului de metale active este de 0.12 - 0.15 mm. Utilizarea catalizatorilor pe purtători de ceramică cu aspect de faguri, conform procedurii propus, face posibilă ameliorarea caracteristicilor gazodinamice ale sistemelor de purificare și majorarea eficacității procesului de purificare a gazelor.

Exemplu. Catalizatorul se obține conform condițiilor expuse în invenția dată cu variația compoziției în timpul depunerii purtătorului secundar și a raportului cantitativ dintre paladiu și suma metalelor neprețioase în componența stratului activ al catalizatorului, precum și a temperaturii de calcinare.

Estimarea proprietăților catalitice ale probelor obținute de catalizatori s-a efectuat în instalația experimentală de tip tubular. Debitarea gazului cu concentrația inițială de oxid de carbon (II) și C_3H_8 egală cu 1% și 0.8% corespunzător, s-a produs din rezervor de gaz cu viteza predeterminată, egală cu $5 \cdot 10^{-3}$, prin conducta de oțel inoxidabil, în care gazul se încălzea până la 250 - 450°C și se trecea prin catalizator cu aspect de fagure, temperatura fiind măsurată cu ajutorul termocuplului termoelectric. Analiza conținutului gazului CO și C_3H_8 în amestecul inițial și cel după curățare s-a efectuat cu procedeul cromatografiei de gaz.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

După cum rezultă din datele evaluării gradului de oxidare a CO și C_3H_8 din gazele de eșapament, procedeul propus de obținere a catalizatorului satisface necesitățile de reducere a consumului de energie la recoacerea lui și de majorare a eficacității purificării amestecului de gaze.

Tabelul 1

Nr.	Condițiile de obținere a catalizatorului	Rezultatele experiențelor			
		I	II	III	După condițiile prototipului
1	Compoziția: - Hidroxonitrat de aluminiu - bazicitatea, % - compoziția, g/l - Alcool polivinilic, g/l - Aerosil, g/l - Borohidruză de sodiu, g/l	48 40 6 1 2	80 38 5 2 3	35 38 7 1 3	
2	Componența paladiului la suma metalelor neprețioase din stratul activ, %	0,1	0,2	0,1	
3	Temperatura de calcinare a catalizatorului, °C	500	550	500	700
4	Temperatura gazelor la introducerea în catalizator, °C	250	280	400	400
5	Caracteristicile epurării gazului: - gradul de oxidare a CO, % - gradul de oxidare a C_3H_8 , %	100 82	100 87	100 99	98 73