



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **392503**

(22) Data zgłoszenia: **24.09.2010**

(51) Int.Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 21/02 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01D 53/70 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania katalizatora wanadowo-wolframowego do rozkładu związków organicznych zawierających chlor, a zwłaszcza dioksyn i furanów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.03.2012 BUP 07/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.11.2014 WUP 11/14

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT KATALIZY I FIZYKOCHEMII
POWIERZCHNI IM. JERZEGO HABERA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Kraków, PL
KATALIZATOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TADEUSZ MACHEJ, Kraków, PL
GRZEGORZ WIELGOSIŃSKI, Łódź, PL
ADAM GROCHOWALSKI, Wieliczka, PL
TADUESZ PAJĄK, Kraków, PL
WŁODZISŁAW ĆWIAKAŁSKI, Kraków, PL
RYSZARD WIKTOR ŁOZIŃSKI, Gdańsk, PL
EWA SERWICKA-BAHRANOWSKA,
Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Andrzej Stachowski

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora wanadowo-wolframowego do rozkładu związków organicznych zawierających chlor, mającego zastosowanie do oczyszczania gazów, zwłaszcza gazów odlotowych zawierających dioksyny i furany.

Powszechnie wiadomo, że cykliczne związki zawierające chlor są substancjami szkodliwymi dla zdrowia. Wśród nich za najbardziej szkodliwe i uciążliwe dla środowiska uważa się dioksyny (PCDD, polychlorinated dibenzo-p-dioxins), w których dwa pierścienie benzenowe zawierające dwa atomy chloru są połączone poprzez dwa atomy tlenu oraz furany (PCDF, polichlorinated dibenzofurans), w których połączenie pierścieni benzenowych jest realizowane przez jeden atom tlenu. Powstają one przy spalaniu odpadów chemicznych, głównie takich jak odpady miejskie lub medyczne, zawierających ich prekursorzy, na przykład chlorowane węglowodory. Dioksyny i furany są substancjami bardzo stabilnymi chemicznie i przez to trudnymi do unieszkodliwienia. Tworzenie się dioksyn zależy od temperatury, stężenia HCl, Cl₂, tlenu i tlenku węgla w trakcie spalania lub obróbki termicznej ich prekursorów. Powstają w zakresie temperatur 250-450°C, ale rozkładają się w temperaturze 600°C i wyższej.

Najprostszym sposobem rozkładu związków chlorowcopochodnych, w tym dioksyn i furanów, jest ich spalanie w temperaturach powyżej 700°C w obecności czynnika redukującego, na przykład wodoru lub metanu (zgłoszenie patentowe nr EP 1 201 292). Produktami spalania są dwutlenek węgla, woda oraz HCl. Oczyszczanie gazów tym sposobem jest jednak bardzo energochłonne, a poza tym rodzi problemy techniczne związane z korodującym działaniem HCl.

Wśród metod stosowanych do rozkładu chlorowcopochodnych stosowana jest również metoda katalitycznego pełnego utleniania. Zaletą tej metody w porównaniu z metodą termiczną jest to, że proces oczyszczania prowadzi się w niskich temperaturach, przez co koszty oczyszczania są niższe.

Jednak problemem kluczowym jest właściwy dobór katalizatora do tego procesu, gdyż w katalizatorze do pełnego utleniania chlorowcopochodnych, zarówno nośnik, jak i faza aktywna muszą być odporne na korodujące działanie chloru i chlorowodoru w wyższych temperaturach.

Opisy dotyczące katalizatorów stosowanych do utleniania chlorowcopochodnych i sposobów ich wytwarzania dostępne są przede wszystkim w literaturze zagranicznej.

W opisie patentowym nr EP 1 293 250 przedstawiono katalizator zawierający tlenki tytanu, wanadu i molibdenu.

Z kolei w opisie patentowym nr EP 1 205 242 ujawniony został sposób produkcji katalizatora, w którym rolę nośnika pełni tlenek tytanu, na którym rozproszono platynę i/lub pallad.

Z praktyki przemysłowej powszechnie wiadomo, że katalizatory używane w ochronie środowiska składają się z żaroodpornych nośników, na których osadzona jest masa aktywna zawierająca metale z grupy platynowców i/lub tlenki metali przejściowych.

W literaturze patentowej znaleźć można opisy wielu rodzajów nośników żaroodpornych, mogących znaleźć zastosowanie do tego celu, jakim jest katalityczny rozkład związków chlorowcopochodnych. Podstawowe wymogi stawiane materiałom na takie nośniki to: względnie wysoka powierzchnia właściwa, odpowiednia porowatość, mechaniczna odporność na ścieranie, jak również odporność chemiczna na korodujące działanie chlorowodoru.

Do najczęściej stosowanych nośników katalizatorów używanych w ochronie powietrza należą: tlenek glinu, dwutlenek tytanu, tlenek cyrkonu i tlenki ceru. Katalizatory przygotowane z użyciem tlenku glinu wykazują wysoką aktywność w reakcjach utleniania chlorowcopochodnych, ale reagują z chlorowodorem, tworząc lotny chlorek glinu. Z kolei katalizatory przygotowane na bazie dwutlenku tytanu wykazują niniejszą aktywność w porównaniu z katalizatorami opartymi o tlenek glinu, lecz za to mają dużą odporność na korodujące działanie chlorowodoru.

Katalizatory stosowane do oczyszczania powietrza mają najczęściej nośnik w postaci ceramicznego monolitu, na przykład kordierytowego. Na taki monolit w trakcie wytwarzania katalizatora nanosi się tzw. warstwę pośrednią, złożoną się z nośnika ceramicznego, na którym rozprasza się fazę aktywną katalizatora. Najczęściej stosowany do tego celu jest tlenek glinu. Warstwa pośrednia oprócz korzystnych właściwości katalitycznych musi ściśle przylegać do ścianek monolitu i mieć dużą wytrzymałość mechaniczną. Celem naniesienia na monolit warstwy pośredniej z prekursorami fazy aktywnej, zwykle tworzy się wodną zawiesinę koloidalną, złożoną z nośnika i prekursorów fazy aktywnej. Następnie, monolit zanurza w tej zawieszynie, wydmuchuje nadmiar warstwy pośredniej, suszy i kalcynuje w wysokiej temperaturze.

Typowy sposób przygotowania wspomnianej zawiesiny opisano w zgłoszeniu patentowym nr EP 1 236 510, według którego do roztworu wodnego metawanadanu amonu i parawolframianu amonu dodaje się dwutlenku tytanu, a następnie odparowuje wodę i kalcynuje w 500°C.

Wiadomo, że kalcynacja jest krytycznym etapem wytwarzania katalizatora. Jeżeli do przygotowania warstwy pośredniej użyto substratów rozkładających z wytworzeniem produktów gazowych w trakcie kalcynacji, to powstająca warstwa pośrednia jest popękana i słaba mechanicznie.

Niedogodności powyższej pozbawiony jest katalizator wytworzony sposobem według wynalazku. Okazało się bowiem nieoczekiwanie, że możliwe jest otrzymanie bez kalcynacji aktywnego wanadowo-wolframowego katalizatora monolitycznego, odpornego na korodujące działanie chlorowodoru oraz posiadającego zwartą i wytrzymałą mechanicznie warstwę pośrednią naniesioną na nośnik, zawierającą w swoim składzie tlenki glinu, tytanu, wanadu i wolframu, utworzoną bez użycia substratów wytwarzających produkty gazowe podczas preparowania katalizatora.

Istota wynalazku polega na tym, że na wytworzoną znanym sposobem na powierzchni monolitu pierwszą warstwę tlenku glinu nanosi się z koloidalnej zawiesiny drugą warstwę dwutlenku tytanu, na ziarnach którego zaadsorbowane są prekursory tlenków wanadu i wolframu, uprzednio rozpuszczone w wodzie utlenionej, po czym tak otrzymany produkt (katalizator) suszy się.

Sposób wytwarzania katalizatora według wynalazku realizuje się tak, iż na wytworzoną znanym sposobem, na powierzchni ścianek monolitu, zwłaszcza kordierytowego, pierwszą warstwę tlenku glinu, nanosi się z wodnej zawiesiny koloidalnej drugą warstwę dwutlenku tytanu, na powierzchni ziaren którego zaadsorbowano rozpuszczone, tuż przed naniesieniem, w wodzie utlenionej prekursory tlenków wanadu i wolframu, w takiej ilości aby zawartość naniesionych na nośnik składników w produkcie końcowym wynosiła Al_2O_3 od 40 do 80% wag., TiO_2 od 10 do 40% wag., V_2O_5 od 4 do 10% wag., WO_3 od 2 do 5% wag., po czym produkt suszy się w temperaturze stopniowo podnoszonej do 120°C przez 4 do 10 godzin, korzystnie podnosząc temperaturę z szybkością nie wyższą niż 30°C/godz.

Rozpuszczalne w wodzie utlenionej prekursory tlenków wanadu i wolframu otrzymuje się przez zakwaszenie wodnych roztworów soli amonowych wanadu i wolframu kwasem mineralnym, najlepiej solnym, do pH nie więcej niż 2, a następnie miesza je z wodną zawiesiną koloidalną dwutlenku tytanu przed dodaniem do niej wody utlenionej.

W rozwinięciu wynalazku, rozpuszczalne w wodzie utlenionej prekursory tlenków wanadu i wolframu otrzymuje się przez zakwaszenie kwasem mineralnym, najlepiej solnym, do pH nie więcej niż 2, wodnej zawiesiny koloidalnej dwutlenku tytanu zawierającej sole amonowe wanadu i wolframu, zaś przed dodaniem do zawiesiny wody utlenionej usuwa się, korzystnie przez przemycie zawiesiny, sole amonowe kwasu użytego do zakwaszenia.

W sposobie według wynalazku używa się takiej ilości wody utlenionej, o korzystnym stężeniu 20 do 30% wag., by prekursory tlenków wanadu i wolframu zawarte w zawieszynie uległy w całości rozpuszczeniu.

Przyczyn uzyskania nieoczekiwanych właściwości katalizatora wytworzonego sposobem według wynalazku należy upatrywać w tym, że prekursory tlenków wanadu i wolframu, czyli hydroksytlenki nie zawierają w swoim składzie, poza wodą, substancji lotnych w temperaturze suszenia. Woda utleniona powoduje chwilowe rozpuszczenie tych prekursorów, co umożliwia ich adsorpcję na powierzchni ziaren dwutlenku wanadu już na poziomie nanocząsteczkowym. Ponieważ równocześnie zachodzi proces ciągłego rozkładu wody utlenionej w trakcie nakładania warstwy dwutlenku tytanu na nośnik, to podczas procesu nakładania wspomnianej warstwy, tlenki wanadu i wolframu ulegają sukcesywnemu wytrącaniu na powierzchni ziaren dwutlenku tytanu. Z kolei powolne suszenie otrzymanego produktu w narastającej temperaturze powoduje, że woda jest usuwana w sposób łagodny nie powodując mechanicznego zniszczenia powstałej warstwy aktywnej katalizatora.

Użycie wody utlenionej pozwoliło wyeliminować z procesu nanoszenia na nośnik katalizatora: metawanadan amonu i parawolframian amonu - rozpuszczalne w wodzie sole standardowo używane do preparatyki tego typu katalizatorów i zastąpić je rozpuszczalnymi w wodzie utlenionej hydroksytlenkami tych metali. Równocześnie, wytworzenie drugiej, zewnętrznej warstwy z dwutlenku tytanu spowodowało, że katalizator stał się odporny na korodujące działanie chlorowodoru.

Zastosowanie procedury według wynalazku prowadzi do otrzymania pełnowartościowego katalizatora bez konieczności kalcynowania go w wysokiej temperaturze.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku oraz przykłady porównawcze otrzymywania katalizatora znaną metodą. Aktywność katalizatorów przedstawionych w przykładach sprawdzano stosując metodykę porównawczą opisaną w polskim patencie nr PL 146 901. Polega ona na

wyznaczaniu temperatur, przy których porównywane katalizatory mają taki sam stopień konwersji w reakcji dopalania wzorcowego związku o zadanej koncentracji, dla stałej wartości obciążenia.

Poniższe przykłady obrazują testy katalityczne polegające na przepuszczaniu przez kwarcowy reaktor przepływowy, w którym umieszczono 30 ml katalizatora w formie monolitu, 300 litrów na godzinę powietrza zawierającego dwuchloroetan o stężeniu 200 mg/Nm³ i wyznaczeniu temperatur reakcji, w których konwersja osiąga wartość 90%.

Dodatkowo, określono zdolność oczyszczania gazów odlotowych z dioksyn przez najaktywniejszy przykładowy katalizator według wynalazku. W tym celu 36 litrów katalizatora monolitycznego umieszczono w reaktorze doświadczalnym i przepuszczano przez niego 126 m³/h gazów spalinowych pochodzących z przemysłowej spalarni śmieci, w których zawartość dioksyn i furanów (PCDD/Fs) wynosiła 150-450 ng/m³. Obciążenie katalizatora w tym teście wynosiło 3500 l/h.

Przykład I (porównawczy)

Do 120 ml wody dodano 9,4 g TiO₂, 3 g metawanadanu amonu i 1,4 g parawolframanu amonu. Zawiesinę ogrzewano w 80°C przez 5 godzin ciągle mieszając ją mieszadłem magnetycznym. W zawieszynie zanurzono monolit w kształcie plastra miodu o objętości 30 ml, pokryty uprzednio w znany sposób warstwą tlenku glinu. Nadmiar zawiesiny wydmuchano z kanalików sprężonym powietrzem. Otrzymany produkt suszono w 120°C przez 4 godziny a następnie kalcynowano w 500°C przez 5 godzin. Gotowy produkt zawierał 100 g suchej masy/litr monolitu i składał się z: Al₂O₃ - 64% wag., TiO₂ - 26% wag., V₂O₅ - 6,6% wag. i WO₃ - 3,4% wag.

Przykład II (porównawczy)

Przygotowano zawiesinę o składzie jak w przykładzie I, a następnie dodano taką ilość HCl, aby pH roztworu było równe 1. Dalej, zawiesinę gotowano 2 godziny, powstały osad przemyto do zaniku jonów Cl⁻, dodano 120 ml wody, a następnie ustalono pH = 4 za pomocą kwasu octowego. Zawiesinę mieszano w młynie kulowym przez 18 godzin. W mieszaninie zanurzono monolit w kształcie plastra miodu, pokryty uprzednio w znany sposób warstwą tlenku glinu. Otrzymany produkt suszono w 120°C przez 5 godzin, podnosząc temperaturę z prędkością średnio 25°C/godz. Gotowy produkt zawierał 100 g suchej masy/1 liter monolitu i składał się z Al₂O₃ - 64% wag., TiO₂ - 26% wag., V₂O₅ - 6,6% wag. i WO₃ - 3,4% wag.

Przykład III

Zawiesinę TiO₂ z prekursorami tlenków wanadu i wolframu, do naniesienia na monolit pokryty w znany sposób warstwą tlenku glinu, przygotowano jak w przykładzie II, z tym, że tuż przed zanurzeniem monolitu w zawieszynie dodano i wymieszano z nią 20 ml wody utlenionej 30%. Nadmiar zawiesiny w kanalikach wydmuchano sprężonym powietrzem, a następnie gotowy produkt suszono w 120°C przez 5 godzin, podnosząc temperaturę z prędkością średnio 20°C/godz. Gotowy produkt charakteryzował się składem podanym w przykładzie II.

Przykład IV

Przygotowano zawiesinę wodną o składzie 16,5 litra wody, 2764 g tlenku glinu, 1123 g TiO₂, 366 g metawanadanu amonu i 174 g parawolframanu amonu. Dalej postępowano jak w przykładzie III, z tym, że po przemyciu osadu z jonów Cl⁻ dodano 16,5 litrów wody, a przed zanurzeniem monolitów w zawieszynie dodano i wymieszano z nią 2,75 litra wody utlenionej o stężeniu 30% wag. Otrzymano 36 litrów gotowego produktu o składzie podanym jak w przykładach II i III.

Wyniki testów katalitycznych przedstawiono w tabeli poniżej oraz na załączonym rysunku, przedstawiającym zależność stopnia redukcji „a” ilości wszystkich 17 kongenerów PCDD/Fs od temperatury procesu dla katalizatora z przykładu IV.

Tabela

Katalizator	T _{90%} [°C]
Przykład I	272
Przykład II	248
Przykład III	225
Przykład IV	227

T_{90%} - temperatura 90% konwersji dwuchloroetanu.

Z tabeli widać, że katalizatory otrzymane w przykładzie III i IV, sposobem według wynalazku, są aktywniejsze niż katalizatory porównawcze, a przez to pracują w niższych temperaturach, co umożliwia obniżenie kosztów oczyszczania przy ich użyciu przemysłowych gazów odlotowych.

Z rysunku widać, że katalizator przygotowany jak w przykładzie IV sposobem według wynalazku skutecznie likwiduje dioksyiny i furany, obecne w gazach spalinowych, w niskich temperaturach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora wanadowo-wolframowego do destrukcji związków organicznych zawierających chlor, w którym na monolityczny nośnik nanosi się z wodnej zawiesiny koloidalnej dwutlenek tytanu oraz związku wanadu i wolframu, **znamienny tym**, że na nośnik z osadzoną na nim pierwszą warstwą tlenku glinu nanosi się z wodnej zawiesiny koloidalnej drugą warstwę dwutlenku tytanu, na ziarnach którego zaadsorbowano, tuż przed naniesieniem na nośnik, rozpuszczone w wodzie utlenionej prekursorzy tlenków wanadu i wolframu, w takiej ilości by w gotowym katalizatorze zawartość naniesionych na nośnik składników wynosiła Al_2O_3 od 40 do 80% wag., TiO_2 od 10 do 40% wag., V_2O_5 od 4 do 10% wag., WO_3 od 2 do 5% wag., a następnie monolit suszy się przez 4 do 10 godz. w temperaturze stopniowo podnoszonej do 120°C , przy czym rozpuszczalne w wodzie utlenionej prekursorzy tlenków wanadu i wolframu otrzymuje się przez zakwaszenie wodnych roztworów soli amonowych wanadu i wolframu kwasem mineralnym, najlepiej solnym, do pH nie więcej niż 2, po czym miesza je z wodną zawiesiną koloidalną dwutlenku tytanu przed dodaniem do niej wody utlenionej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed dodaniem do zawiesiny wody utlenionej usuwa się, korzystnie przez przemycie zawiesiny, sole amonowe kwasu użytego do zakwaszenia.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że używa się takiej ilości wody utlenionej, o korzystnym stężeniu 20 do 30% wag., by prekursorzy tlenków wanadu i wolframu w całości uległy rozpuszczeniu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas suszenia katalizatora temperaturę podnosi się z szybkością nie wyższą niż $30^\circ\text{C}/\text{godz}$.

Rysunek

