

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57512

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.IV.1967 (P 119 869)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.VI.1969

Kl. 24 g, 6/80

MKP F 23 j 5/10

CZYTELNIA
UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Wojciechowski, mgr inż. Zbigniew Gortel, mgr inż. Edward Grzywa, Józef Kopytko

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia Śląska (Polska)

Sposób katalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów wylotowych pochodzących z zakładów przemysłowych oraz gazów wydechowych pochodzących z silników spalinowych, przez katalityczne spalanie.

Znane sposoby usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów polegają najczęściej na utlenianiu ich na katalizatorach z grupy platynowców.

Katalizatory te przyspieszają reakcję wiązania tlenu ze związkami organicznymi oraz obniżają temperaturę procesu. Wysoka cena katalizatorów z grupy platynowców oraz ich duża podatność na zatrucia na ogół nieodwracalnie zawęża możliwość zastosowania tych katalizatorów w procesach oczyszczania gazów. Znane są również sposoby dopalania węglowodorów i tlenku węgla na tlenkach niektórych metali jak na przykład: Ni, Co, Cr, Cu i innych, jednak względnie wysoka temperatura procesu oraz niska w porównaniu z platynowcami aktywność tych układów katalitycznych są przyczyną ograniczonego zastosowania ich w praktyce przemysłowej.

Sposób katalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów według wynalazku polega na spalaniu tych zanieczyszczeń na katalizatorze miedziowo-cynkowym osadzonym na aktywnym nośniku jak np. γ -tlenku glinu lub handlowych odmianach tlenku glinu. Miedź i

2

jej tlenki posiadają ograniczoną zdolność katalizowania reakcji spalania, nieoczekiwanie jednak stwierdzono, że wprowadzenie składnika cynkowego do miedzi naniesionej na aktywny nośnik uaktywnia otrzymany katalizator zarówno w kierunku przyspieszania reakcji spalania węglowodorów jak i obniżania temperatury procesu.

Według wynalazku proces usuwania zanieczyszczeń organicznych i CO przebiega na katalizatorze przygotowanym przez nasycanie nośnika roztworem azotanów miedzi i cynku, w czasie co najmniej 10 godzin, najkorzystniej około 24 godzin po czym katalizator suszy się w przepływie powietrza w temperaturze 20–105°C, a następnie redukuje w strumieniu wodoru w temperaturze 180–350°C i schładza azotem do temperatury poniżej 80°C.

Zredukowany katalizator nasycy się powtórnie mieszaniną wodnych roztworów azotanów miedzi i cynku, suszy i redukuje w strumieniu wodoru.

Po dwukrotnym nasycaniu można na nośniku osadzić od 1–80 części wagowych, aktywnych metali. Stosunek wagowy sumy metali do nośnika, ustala się odpowiednio do wymagań stawianych katalizatorowi. Również stosunek ilościowy miedzi do cynku dobiera się w zależności od ilościowej zawartości i rodzaju zanieczyszczeń organicznych i CO zawartych w gazach przeznaczonych do oczyszczania.

Sporządzony tak katalizator wprowadza się do reaktora a następnie w temperaturze od 200—700°C, przepuszcza się z odpowiednią szybkością przez reaktor gazy zanieczyszczone, gazami lub parami związków organicznych oraz CO, przy czym uzyskuje się oczyszczenie gazu z początkowej zawartości rzędu kilku procent do zawartości śladowych, lub całkowitego usunięcia zanieczyszczeń.

Sposób katalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów według wynalazku podają poniższe przykłady.

Przykład I. 170 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz 100 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w 330 g wody. Do roztworu wsypano 100 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ w formie granulek o wymiarach 5—10 mm i pozostawiono w naczyniu przez 24 godziny. Po tym okresie nadmiar roztworu zlano z naczynia, a nasycony nośnik wsypano do rury z ogrzewaniem elektrycznym i wysuszono w strumieniu gorącego powietrza do osiągnięcia temperatury 110°C. Po wysuszeniu katalizator przepłukano azotem i zredukowano strumieniem wodoru w temperaturze 180—300°C, a następnie schłodzono azotem do 20°C i powtórzono cykl nasycania, suszenia i redukcji. W ten sposób otrzymany katalizator wsypano w ilości 100 g do reaktora szklanego o średnicy 15 mm zaopatrzonego w elektryczną spiralę grzejną i ogrzano do temperatury 600°C. W tej temperaturze przepuszczono przez reaktor mieszaninę powietrza i metanu z szybkością 400 NI/godz. Zawartość metanu po przejściu przez warstwę katalizatora spadła od początkowej wartości 2% objętościowych do 0,01% objętościowych.

Przykład II. Przez reaktor wypełniony katalizatorem jak w przykładzie 1 przepuszczano w temperaturze 250°C mieszaninę powietrza z etylenem z szybkością 400 NI/godz. Zawartość etylenu po przejściu przez warstwę katalizatora obniżyła się od początkowej wartości 2% objętościowych do wartości poniżej 0,01% objętościowych.

Przykład III. Przez reaktor wypełniony katalizatorem jak w przykładzie 2 przepuszczano w temperaturze 250°C mieszaninę powietrza i benzenu z szybkością 400 NI/godz. Zawartość benzenu po przejściu przez warstwę katalizatora spadła z początkowej wartości 2% objętościowych poniżej 0,01% objętościowych.

Przykład IV. Przez reaktor wypełniony katalizatorem jak w przykładzie 1 przepuszczano w temperaturze 230°C mieszaninę powietrza i tlenku

węgla. Zawartość tlenku węgla po przejściu przez warstwę katalizatora spadła z początkowej wartości 2% objętościowych do wartości poniżej 0,005% objętościowych.

Przykład V. Przez reaktor wypełniony katalizatorem jak w przykładzie 1 przepuszczano w temperaturze 230°C mieszaninę powietrza z parami akroleiny z szybkością 400 NI/godz. Zawartość substancji organicznych po przejściu mieszaniny przez warstwę katalizatora spadła z pierwotnej wartości 2% objętościowych do wartości poniżej 0,005% objętościowych.

Przykład VI. Przez reaktor wypełniony katalizatorem jak w przykładzie 1 przepuszczano w temperaturze 260°C 400 NI/godz. mieszaninę o składzie 70% objętościowych azotu, 22% pary wodnej, 5% tlenu, 2,9% substancji organicznych zawierających akroleinę, akrylonitryl, aldehyd octowy, i kwas octowy oraz 0,1% H_2S . Sumaryczna zawartość substancji organicznych po przejściu przez warstwę katalizatora spadła poniżej 0,005% objętościowych.

Jak widać z powyższych przykładów, sposób według wynalazku pozwala prowadzić proces oczyszczania gazów od zanieczyszczeń organicznych w szerokim zakresie temperatur oraz dla szerokiego wachlarza substancji. Zaletą sposobu według wynalazku jest względna nieszkodliwość związków siarki na katalizator, która w wielu wypadkach eliminuje sposoby oparte na katalizatorach z grupy platynowców.

Te zalety oraz niska w porównaniu z platynowcami cena katalizatorów miedziowo-cynkowych pozwalają na szerokie zastosowanie metody w skali przemysłowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego usuwania zanieczyszczeń organicznych i tlenku węgla z gazów **znamienny tym**, że w procesie spalania zanieczyszczeń stosuje się katalizator miedziowo-cynkowy, wytrącony z wodnego roztworu azotanu miedzi i cynku osadzony na nośniku, przy czym suma metali aktywnych w katalizatorze wynosi od 1 do 80 części wagowych.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że katalizator co najmniej dwukrotnie nasycy się roztworami azotanów miedzi i cynku z tym, że po każdym nasyceniu katalizator poddaje się operacji suszenia w temperaturze 150°—400°C.