

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 134 812

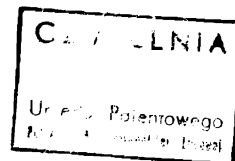
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 09 17 /P.233052/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 03 28

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31



Int. Cl.³ B01D 53/36

Twórcy wynalazku: Tadeusz Vieweger, Stanisław Ciborowski,
Kazimierz Balcerzak, Jan Rędzi, Józef Borowiec,
Antoni Janusz Gucwa

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa /Polska/

SPOSÓB OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH Z PROCESU UTLENIANIA CYKLOHEKSANU

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu poprzez usuwanie z nich cykloheksanonu, cykloheksanolu, cykloheksanu, kwasów mrówkowego, octowego i propionowego oraz węglowodorów szeregu metanu i tlenku węgla. Główną metodą otrzymywania cykloheksanonu jest prowadzone w podwyższonych temperaturach i pod zwiększonym ciśnieniem utlenianie cykloheksanu w fazie ciekłej gazami zawierającymi tlen cząsteczkowy, przy czym najczęściej stosuje się powietrze. W wyniku tak prowadzonego procesu utleniania cykloheksanu otrzymuje się mieszaninę ciekłych produktów tlenowych i nieprze-reagowanego cykloheksanu, oraz ze środowiska reakcyjnego odprowadzane są gazy zawierające azot, parę procent tlenu, gazowe produkty utleniania cykloheksanu a wśród nich tlenek węgla. Gazy poreakcyjne są następnie schładzane i poddawane absorpcji, co umożliwia usunięcie większości zawartego w nich cykloheksanu. W gazach tych nawet po schłodzeniu do temperatury poniżej 273 K i absorpcji pozostają jednak niewielkie ilości zanieczyszczeń organicznych, z których główne to: cykloheksan, cykloheksanon, cykloheksanol, węglowodory szeregu metanu - głównie butan i pentan, kwasy mrówkowy, octowy i propionowy. Obecność zanieczyszczeń organicznych, a także tlenku węgla powoduje, że mimo zawartości azotu wynoszącej około 94 % obj. strumień ten nie może być wykorzystany do celów przemysłowych.

Dotychczas nie znane są skuteczne sposoby oczyszczania tych gazów i są one wypuszczane do atmosfery. Ilość gazów emitowana przez wytwórnię cykloheksanonu średniej wielkości wynosi około 50 mln m³ rocznie. Tak znaczna ilość gazów sprawia, że mimo niskich stężeń zanieczyszczeń z wytwórni takiej kierowane jest do atmosfery kilkadziesiąt kilogramów związków organicznych i stokilkadziesiąt kilogramów tlenku węgla na godzinę. Duża szkodliwość tych zanieczyszczeń dla środowiska naturalnego powoduje, że dla ochrony najbliższego otoczenia gazy te kierowane są do atmosfery przez kominy o ponad 100 m wysokości. Rozwiązanie to zmniejsza jedynie lokalne stężenia tych związków nie zmniejszając ładunku kierowanego do atmosfery. Znane są sposoby usuwania zanieczyszczeń zawartych w gazach odlotowych z silników spalinyowych i kotłów, np. z opisu patentowego RPN DOS nr 2 319 516, w których to gazach głównymi zanieczyszczeniami szkodliwymi dla otoczenia są: tlenek węgla i metan w ilościach: tlenek

węgla 3%, metan 0,3%. Z wymienionego opisu patentowego RFN jednocześnie wynika, że problem usuwania zanieczyszczeń zawartych w gazach odlotowych z silników spalinowych i kotłów, a więc stosunkowo łatwo utleniających się, jest zagadnieniem trudnym i złożonym i na przykład zastosowanie znanych katalizatorów takich jak CoO , Cu_2O , Fe_2O_3 jak również katalizatorów zawierających pallad i platynę w reakcjach utleniania tlenku węgla i metanu do nieszkodliwych dla otoczenia produktów, nie znalazło praktycznego zastosowania. W związku z tym w opisie patentowym RFN nr 2 319 516 zaproponowano sposób preparowania masy katalitycznej o ogólnym wzorze: $\text{A}_{2-x}\text{B}_x\text{NiO}_4$, w którym A oznacza: lantan, neodym, prazeodym, samar lub itr, a B oznacza: wapń, stront lub bar i zastosowanie tak otrzymanego katalizatora do oczyszczania gazów odlotowych z silników spalinowych i kotłów o aktywności katalitycznej w zakresie $150\text{--}1100^\circ\text{C}$. Masy katalityczne według patentu RFN nie mogą być skutecznie zastosowane do usuwania zanieczyszczeń z gazów odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu ze względu na zawartość w tych gazach składników kwaśnych, przede wszystkim kwasów alifatycznych.

To że do tej pory brak jest skutecznego sposobu usuwania zanieczyszczeń zawartych w gazach odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu tłumaczyć można tym, że cykloheksanol i cykloheksanon ulegają kondensacji i zesmalaniu, a żaden ze znanych sposobów, w tym także sposób opisany w patencie RFN nr 2 319 516 nie zapobiega tym reakcjom. Według znanych sposobów oczyszczane są tylko gazy zawierające tlenek węgla i węglowodory szeregu metanu praktycznie nie ulegające kondensacji. Podczas oczyszczania gazów odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu, w wyniku kondensacji alkoholi i ketonów cyklicznych katalizatory pokrywają się szklistą twardą masą tracąc praktycznie całkowicie aktywność już po kilku dniach. Okazało się, że procesy kondensacji można wyeliminować stosując sposób oczyszczania gazów odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu według wynalazku, uzyskując długą żywotność katalizatora.

Sposób będący przedmiotem wynalazku polega na tym, że gazy zawierające te zanieczyszczenia poddaje się utlenianiu w temperaturze $400\text{--}1500\text{ K}$ pod ciśnieniem od $0,1$ do $1,0\text{ MPa}$ z zastosowaniem katalizatora chromowo-miedziowo-glinowego. Gazy poddawane oczyszczaniu przed wprowadzeniem na złożo katalizatora ogrzewa się do temperatury reakcji w podgrzewaczu, w którym czynnikiem grzewczym są gazy opuszczające układ katalitycznego utleniania zanieczyszczeń. Znaczne zmniejszenie podgrzewacza, a więc obniżenie nakładów na jego budowę jak i równomierne temperatury w złożu katalizatora uzyskuje się prowadząc cyrkulację gorącymi gazami, korzystnie za pomocą urządzenia inżektorowego napędzanego gazami kierowanymi do oczyszczania pod ciśnieniem od $0,2$ do $2,0\text{ MPa}$, przy czym część strumienia opuszczającego układ katalitycznego utleniania zanieczyszczeń kieruje się do podgrzewacza, a część cyrkuluje w układzie reakcyjnym. Rozwiązanie to powoduje ponadto obniżenie maksymalnej temperatury oraz gradientów temperatur w złożu co pociąga za sobą wydłużenie czasu pracy katalizatora.

Gazy odlotowe z procesu utleniania cykloheksanu zawierają pewną ilość tlenu, na ogół nie przekraczającą 2% obj. Ilość ta nie zawsze wystarcza do utlenienia związków organicznych i tlenku węgla zawartych w tym strumieniu. Brakującą ilość tlenu potrzebną, aby reakcja utleniania zanieczyszczeń przebiegała praktycznie do końca można doprowadzić do strumienia kierowanego na złożo katalizatora przez zasysanie go z otoczenia za pomocą urządzenia inżektorowego napędzanego gazem poddawanyemu oczyszczaniu pod ciśnieniem $0,2$ do $2,0\text{ MPa}$. Oczyszczone od związków organicznych i tlenku węgla gazy, po ewentualnym oddaniu ciepła, mogą być kierowane do atmosfery. Sposób będący przedmiotem wynalazku pozwala usunąć zanieczyszczenia z gazów odlotowych otrzymywanych w procesie utleniania cykloheksanu w takim stopniu, że uzyskany gaz po ewentualnym usunięciu dwutlenku węgla i wody, może być wykorzystany jako gaz obojętny lub azot, do celów przemysłowych, a więc oprócz radykalnej poprawy ochrony środowiska można uzyskać dziesiątki milionów metrów sześciennych gazu o różnorodnych zastosowaniach przemysłowych. Opisany wyżej sposób pozwala na uzyskanie równomiernych temperatur w złożu katalizatora, co zapewnia właściwe warunki przebiegu reakcji utleniania zanieczyszczeń w mieszaninach bardzo rozcieńczonych gazem obojętnym jakim jest azot, znaczną żywotność katalizatora oraz praktycznie całkowite spalanie trudno utleniają-

cych się związków organicznych zawartych w gazach odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu. Dzięki temu można budować węzeł oczyszczania gazów z procesu utleniania cykloheksanu przy ograniczonych nakładach na jego realizację.

Ponadto sposób ten ze względu na bardzo dobrą skuteczność usuwania zanieczyszczeń pozwala na wykorzystanie oczyszczonych gazów do celów przemysłowych, jako buforowego gazu obojętnego. Przykładowe rozwiązanie sposobu według wynalazku przedstawiono na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schematycznie układ katalitycznego utleniania zanieczyszczeń bez cyrkulacji zaś fig. 2 przedstawia układ katalitycznego utleniania zanieczyszczeń z cyrkulacją. Zamieszczone poniżej przykłady ilustrują przebieg procesu i uzyskiwane wyniki nie ograniczając sposobu będącego przedmiotem wynalazku do stosowanych w przykładach parametrów.

P r z y k ł a d I. Numeracja strumieni według figury 1. Wielkość i charakterystyka gazów odlotowych z instalacji utleniania cykloheksanu poddawanych oczyszczaniu strumieniem 1.

Wielkość strumienia	20 Nm ³ /godz.
Ciśnienie	1,5 MPa
Temperatura	273 K
Skład strumienia 1 w % objętościowych.	
tlen	2,2
tlenek węgla	2,4
dwutlenek węgla	0,9
węglowodory szeregu metanu	0,3
cykloheksan	0,04
cykloheksanon	0,01
inne związki organiczne	0,01
azot	uzupełnienie do 100

Strumień 1 kierowano jako czynnik napędzający do strumienicy S-1, która zasysała z otoczenia i sprężała 2,0 Nm³ powietrza na godzinę /strumień 2/. Gazy opuszczające strumienicę strumieniem 3 kierowano do wymiennika W-1, gdzie były ogrzewane kosztem ciepła gazów opuszczających złożo katalizatora. Gazy opuszczające wymiennik strumieniem 4 o temperaturze 480K kierowano do reaktora katalitycznego utleniania zanieczyszczeń R-1. Zarówno reaktor jak i wymiennik pracowały pod ciśnieniem 0,03 MPa. W reaktorze na złożu katalizatora zawierającego 6,5% wag. miedzi i 0,8% wag. chromu osadzonych na tlenku glinu następowało utlenianie zanieczyszczeń. Powodowało to wzrost temperatury strumienia do 970 K. Gaz opuszczający reaktor zawierał 0,7% objętościowego tlenu oraz 0,02% objętościowego związków organicznych i nie zawierał tlenku węgla. Gazy poreakcyjne po oddaniu części ciepła w wymienniku W-1 kierowano do zbiornika gazów oczyszczonych /strumień 6/.

Po 500 godzinach pracy układu stwierdzono niewielkie różnice w stopniach przereagowania poszczególnych zanieczyszczeń.

P r z y k ł a d II. Wielkość i skład strumienia gazów oczyszczonych oraz wielkość strumienia powietrza jak w przykładzie I natomiast numeracja strumieni według figury 2. Gazy poddawane oczyszczaniu /strumień 1/, i powietrze /strumień 2/ jako strumień 3 kierowano do wymiennika W-2, w którym były podgrzewane do temperatury 430 K kosztem gazów opuszczających układ katalitycznego utleniania zanieczyszczeń. Podgrzane gazy opuszczające wymiennik W-2 /strumień 4/ kierowano do sprężarki strumieniowej S-2, gdzie rozpręża się do ciśnienia atmosferycznego zasysając jednocześnie część gazów opuszczających reaktor katalitycznego utleniania zanieczyszczeń /strumień 7/.

Mieszanina gazowa z tłoczenia strumienicy S-2 o temperaturze 560 K kierowana była jako strumień 5 do reaktora katalitycznego utleniania zanieczyszczeń R-2. W reaktorze na złożu katalizatora jak w przykładzie I, nastąpiło utlenianie zanieczyszczeń, co powodowało wzrost temperatury strumienia do 900 K. Gaz opuszczający reaktor zawierał 0,7% objętościowego tlenu oraz 0,01% objętościowego związków organicznych i nie zawierał tlenku węgla. Gazy odlotowe z reaktora /strumień 6/ częściowo kierowano na ssanie strumienicy cyrkulacyjnej S-2 /strumień 7/ a częściowo do wymiennika W-2 /strumień 8/. Po tym samym czasie pracy układu jak w przykładzie I nie stwierdzono spadku stopnia przereagowania utlenianych związków.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób oczyszczania gazów odlotowych z procesu utleniania cykloheksanu, z n a m i e - n n y t y m, że gazy zawierające cykloheksanon, cykloheksanol, cykloheksan, kwasy mrówkowe, octowy i propionowy, węglowodory alifatyczne i tlenek węgla po ewentualnym dodaniu niezbędnej ilości powietrza przepuszcza się przez złożo katalizatora chromowo-miedziowo-glinowego w temperaturze 400-1500 K pod ciśnieniem 0,1 - 1,0 MPa, a gazy opuszczające układ katalityczny wykorzystuje się do ogrzewania gazów wprowadzonych na złożo katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że część strumienia gazów opuszczających układ katalitycznego utleniania kieruje się do podgrzewania a pozostałą część cyrkuluje w układzie reakcyjnym za pomocą urządzenia inżektorowego napędzanego gazami opuszczającymi podgrzewacz będący pod ciśnieniem od 0,2 do 2,0 MPa.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że uzupełniającą ilość tlenu niezbędną do prawidłowego przebiegu procesu utleniania zanieczyszczeń dostarcza się do układu w postaci powietrza, które zasysa się z otoczenia przy pomocy urządzenia inżektorowego napędzanego gazami poddawanyymi oczyszczaniu, będący pod ciśnieniem od 0,2 do 2,0 MPa.

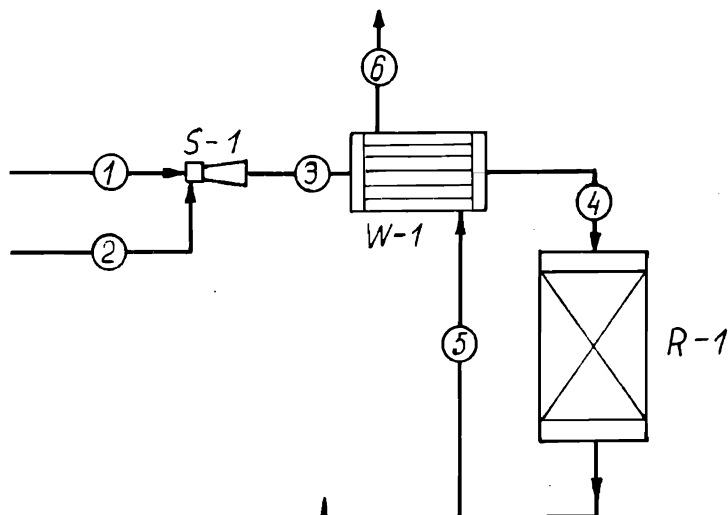


Fig. 1

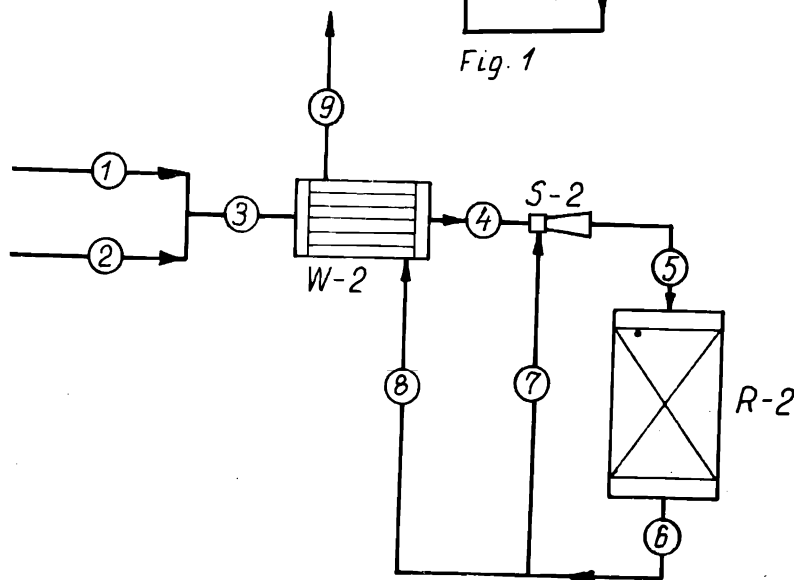


Fig. 2