



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 53/72 (2023.05)

(21)(22) Заявка: 2023108406, 04.04.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.04.2023Дата регистрации:
22.08.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.04.2023

(45) Опубликовано: 22.08.2023 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр-т, 47, ИОХ РАН,
патентный отдел, Капустиной Г.Н.

(72) Автор(ы):

Землянский Пётр Витальевич (RU),
Кучеров Алексей Викторович (RU),
Давшан Николай Алексеевич (RU),
Кустов Александр Леонидович (RU),
Кустов Леонид Модестович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук (ИОХ РАН) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Yao Y.-F.Y. Catalytic oxidation of
ethanol at low concentrations // Ind. Eng. Chem.
Process Des. Dev. - 1984. - Vol. 23. - P. 60-67.
Jiratova K., Kovanda F., Ludvikova J., Balabanova
J., Klempa J. Total oxidation of ethanol over
layered double hydroxide-related mixed oxide
catalysts: Effect of cation composition // Catal.
Today. - 2016. - Vol. (см. прод.)

(54) Способ очистки воздуха от этанола

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способу очистки воздуха от летучих органических соединений (ЛОС), в частности спиртов, конкретно к способу очистки воздуха от этанола. Способ очистки воздуха от этанола путем его адсорбции и полного окисления включает контактирование воздуха с катализатором на основе оксида кобальта формулы Co_3O_4 , нанесенного на носитель - оксид циркония, при нагревании. В качестве носителя используют оксид циркония, легированный лантаном, при соотношении компонентов катализатора, мас. %: Co_3O_4 - 20, носитель - остальное. Проводят контактирование воздуха,

содержащего примеси этанола, с катализатором при микроволновом нагреве слоя катализатора с мощностью и частотой излучения 50 Вт и 3,8 ГГц соответственно при температуре 50-160°C и объемной скорости подачи сырья 6000 ч⁻¹. Изобретение обеспечивает полную очистку (100%) воздуха от этанола и снижение температуры проведения процесса до 50°C за счет адсорбции этанола при этой температуре и его полного окисления при повышении температуры до 160°C, что существенно ниже по сравнению с прототипом, благодаря использованию микроволнового нагрева катализатора состава $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$. 3 пр.

(56) (продолжение):

277. - P. 61-67. Kovanda F., Jiratova K., Ludvikova J., Raabova H. Co-Mn-Al mixed oxides on anodized aluminum supports and their use as catalysts in the total oxidation of ethanol // Appl. Catal., A. - 2013. - Vol. 464-465. - P. 181-190. Bastos S.S.T., Orfao J.J.M., Freitas M.M.A., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L. Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol // Appl. Catal., B. - 2009. - Vol. 93. - P. 30-37. RU 2515510 C1, 10.05.2014. Кучеров А.В., Синев И.М., Ояла С., Кейски Р., Кустов Л.М. Сорбционно-каталитическая очистка воздуха от метанола и серосодержащих веществ на AU, PD, RH/HZSM-5-катализаторах. Катализ в промышленности. - 2008. -N 2, С. 20-26. US 5562885 A1, 08.10.1996.

R U 2 8 0 2 0 1 2 C 1

R U 2 8 0 2 0 1 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B01D 53/72 (2023.05)

(21)(22) Application: **2023108406, 04.04.2023**

(24) Effective date for property rights:
04.04.2023

Registration date:
22.08.2023

Priority:

(22) Date of filing: **04.04.2023**

(45) Date of publication: **22.08.2023** Bull. № 24

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij pr-t, 47, IOKH RAN,
patentnyj otdel, Kapustinoj G.N.**

(72) Inventor(s):

**Zemlyanskij Petr Vitalevich (RU),
Kuchеров Aleksej Viktorovich (RU),
Davshan Nikolaj Alekseevich (RU),
Kustov Aleksandr Leonidovich (RU),
Kustov Leonid Modestovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Institut organicheskoy
khimii im. N.D. Zelinskogo Rossijskoj akademii
nauk (IOKH RAN) (RU)**

(54) **METHOD FOR CLEANING AIR FROM ETHANOL**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: method for purifying air from volatile organic compounds, in particular alcohols, specifically to a method for purifying air from ethanol. The method of air purification from ethanol by its adsorption and complete oxidation includes contacting air with a catalyst based on cobalt oxide of the formula Co_3O_4 deposited on a carrier - zirconium oxide, when heated. As a carrier, zirconium oxide doped with lanthanum is used, with the ratio of catalyst components, wt. %: LaCoO_3 is 20, the rest is the carrier. Air containing ethanol impurities is contacted with a

catalyst during microwave heating of the catalyst layer with a radiation power and frequency of 50 W and 3.8 GHz, respectively, at a temperature of 50-160°C and volumetric feed rate of raw materials 6000 h⁻¹.

EFFECT: complete purification (100%) of air from ethanol and reduction of process temperature to 50°C due to the adsorption of ethanol at this temperature and its complete oxidation when the temperature rises to 160°C, which is significantly lower compared to the prototype due to the use of microwave heating of the catalyst composition $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$.

1 cl, 3 ex

RU 2 802 012 C1

RU 2 802 012 C1

Изобретение относится к области химической технологии, а именно к способу очистки воздуха от летучих органических соединений (ЛОС), в частности спиртов, конкретно, способу очистки воздуха от этанола.

Летучие органические соединения (ЛОС), в частности спирты, являются умеренно опасными (3 класс опасности) веществами в воздухе рабочей зоны (ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны). В качестве модельной молекулы взят этанол, поскольку он обладает схожими химическими свойствами со своими гомологами и при этом является малоопасным (4 класс опасности) в соответствии с ГН 2.2.5.3532-18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Летучие органические спирты представляют собой категорию ЛОС. Они находят широкое применение в химической отрасли, а также в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Так, этанол широко используют в качестве экологически чистого компонента биотоплива. Однако при неполном сгорании этанола в автомобильных двигателях образуются значительные количества формальдегида и ацетальдегида, которые являются канцерогенами и способствуют образованию тропосферного озона. Таким образом, проблема очистки воздуха от летучих органических спиртов, в частности этанола, путем полного окисления с образованием менее опасных для человека CO_2 и H_2O является актуальной задачей.

В качестве катализаторов процесса полного окисления спиртов традиционно используют системы на основе благородных металлов. К недостаткам этих систем следует отнести отравление активных центров, высокие температуры полного окисления и себестоимость из-за использования дорогостоящих благородных металлов. Исходя из этого, важно разрабатывать новые подходы как к синтезу катализаторов полного окисления спиртов, так и к технологии дожигания этих субстратов.

В литературе описаны способы очистки воздуха от спиртов, в частности, от этанола, на катализаторах, не содержащих благородные металлы, при внешнем термическом нагреве слоя катализатора.

Так, известен способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления этанола на катализаторе, состоящем из оксидов меди, никеля и марганца, описанный в статье (Jiráťová K., Kovanda F., Ludvíková J., Balabánová J., Klempa J. Total oxidation of ethanol over layered double hydroxide-related mixed oxide catalysts: Effect of cation composition // Catal. Today. - 2016. - Vol. 277. - P. 61-67). Процесс ведут в температурном интервале от 80 до 400°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,075% (750 ppm) и удельном расходе сырья 20 м³/(кг·ч). Лучшего результата, степени удаления этанола из воздуха, равной 90%, удалось достичь при температуре 154°C.

Недостатками данного способа являются высокая температура процесса и неполное удаление этанола из воздуха.

Известен также способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления этанола на катализаторе, состоящем из оксидов марганца и кобальта, описанный в статье (Kovanda F., Jiráťová K., Ludvíková J., Raabová H. Co-Mn-Al mixed oxides on anodized aluminum supports and their use as catalysts in the total oxidation of ethanol // Appl. Catal., A. - 2013. - Vol. 464-465. - P. 181-190). Процесс ведут в температурном интервале от 100 до 400°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,077% (770 ppm) и удельном расходе сырья 20 м³/(кг·ч). Степени удаления этанола из воздуха, равной 50%, удалось достичь при температуре 123°C.

Недостатками данного способа являются высокая температура процесса и неполное удаление этанола из воздуха.

Известен также способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления этанола на катализаторе, состоящем из оксидов марганца, кобальта и алюминия, нанесенных на оксид титана, описанный в статье (Ludvíková J., Jiráková K., Klempa J., Boehmová V., Obalová L. Titania supported Co-Mn-Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol // Catal. Today. - 2012. - Vol. 179. - P. 164-169). Процесс ведут в температурном интервале от 100 до 400°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,068% (1,4 г/м³) и удельном расходе сырья 20 м³/(кг·ч). Степени удаления этанола из воздуха, равной 50%, удалось достичь при температуре 130°C в случае, когда суммарное содержание оксидов марганца и кобальта равно 20 мас. %.

Недостатками данного способа являются высокая температура процесса и неполное удаление этанола из воздуха.

Известен также способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления этанола на катализаторах на основе оксидов марганца, описанный в статье (Bastos S.S.T., Orfao J.J.M., Freitas M.M.A., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L. Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol // Appl. Catal., B. - 2009. - Vol. 93. - P. 30-37). Процесс ведут в температурном интервале от 160 до 400°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,093% (930 ppm) и объемной скорости подачи сырья 53,05 ч⁻¹. Степени удаления этанола из воздуха, равной 100%, удалось добиться при 240°C при использовании в качестве катализаторов двух образцов: первый - Mn₂O₃; второй - KMnO₄ в смеси с Mn₂O₃ (содержание KMnO₄ в смеси - 60%, Mn₂O₃ - 40%). Недостатком данного способа является высокая температура процесса. Известен также способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления этанола на катализаторе на основе оксидов марганца и кобальта, описанный в статье (Aguilera D., Perez A., Molina R., Moreno S. Mn, Mn-Cu and Mn-Co mixed oxides as catalysts synthesized from hydrotalcite type precursors for the total oxidation of ethanol // Stud. Surf. Sci. Catal. - 2010. - Vol. 175. - P. 513-516). Процесс ведут в температурном интервале от 50 до 375°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,1% (1000 ppm) и удельном расходе сырья 60 м³/(кг·ч) (200 см³/мин при массе катализатора 0,2 г). Степени удаления этанола из воздуха, равной 100%, удалось добиться при 300°C.

Недостатком данного способа является высокая температура процесса.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является способ очистки воздуха от этанола путем полного окисления на катализаторе Co₃O₄/ZrO₂, описанный в статье (Yao Y.-F.Y. Catalytic oxidation of ethanol at low concentrations // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. - 1984. - Vol. 23. - P. 60-67). Процесс ведут в температурном интервале от 200 до 400°C, с использованием внешнего термического нагрева, при концентрации этанола в воздухе 0,14% и объемной скорости подачи сырья 300000 ч⁻¹. Степени удаления этанола из воздуха, равной 100%, удалось добиться при 345°C при составе катализатора, мас. %: Co₃O₄ - 4,4, носитель - остальное.

Недостатком данного способа является высокая температура процесса. Технической задачей настоящего изобретения является разработка способа очистки воздуха от этанола, характеризующегося полной (100%) очисткой воздуха от этанола при более низкой температуре проведения процесса. Поставленная техническая задача достигается

предлагаемым способом очистки воздуха от этанола путем его адсорбции и полного окисления, включающий контактирование воздуха с катализатором на основе оксида кобальта формулы Co_3O_4 , нанесенного на носитель - оксид циркония, при нагревании и, отличающийся тем, что в качестве носителя используют - оксид циркония,

5 легированный лантаном, при соотношении компонентов катализатора, мас. %: Co_3O_4 - 20, носитель - остальное и контактирование воздуха, содержащего примеси этанола, с катализатором проводят при микроволновом нагреве слоя катализатора с мощностью и частотой излучения 50 Вт и 3,8 ГГц, соответственно, при температуре 50-160°C и
10 объемной скорости подачи сырья 6000 ч⁻¹.

В предлагаемом способе очистки воздуха от этанола последний контактирует в реакторе с предлагаемым катализатором состава $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$ при микроволновом нагреве с частотой и мощностью микроволнового излучения 3,8 ГГц и 50 Вт, соответственно, объемной скорости подачи сырья 6000 ч⁻¹. Контактное
15 производят при температурах 50-265°C. При этом катализатор одновременно выполняет роль адсорбента при температурах от 50 до 130°C. При температурах от 130 до 160°C происходит полное окисление адсорбированного этанола при сохранении той же степени удаления, равной 100%. В интервале от 130 до 160°C реализуется смешанный (адсорбционно-каталитический) механизм удаления этанола. Катализатор состоит из
20 коммерческого носителя, оксида циркония, легированного лантаном, в отличие от прототипа, где использован чистый ZrO_2 , и активной фазы оксида кобальта Co_3O_4 в концентрации 20 мас. %, в отличие от прототипа, где концентрация активной фазы составляла 4,4 мас. %.

Предлагаемое изобретение позволяет снизить температуру полного удаления (100%) этанола из воздуха до 50°C, что существенно ниже, по сравнению с прототипом. Механизм очистки заключается в том, что при 50°C катализатор полностью удаляет (100%) этанол из воздуха за счет адсорбции, а при дальнейшем повышении температуры происходит десорбция этанола с его мгновенным полным окислением, что обеспечивает
25 не просто полное удаление (100%) этанола из воздуха, но и его превращение в менее
30 опасные химические вещества.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Кварцевый реактор, где предварительно размещали катализатор, помещали в цилиндрический металлический резонатор, соединенный с микроволновой установкой. Использование резонаторной схемы позволяет концентрировать СВЧ мощность в
35 активной зоне реактора со слоем катализатора, что обеспечивает очень высокий КПД передачи энергии (до 98%). Усредненная температура в каталитическом слое измерялась с помощью тонкой внутренней термопары, погруженной в слой катализатора и соединенной с термоэлектрическим конвертером М5-78V. Микроволновый нагрев
40 самой термопары в пустом реакторе был пренебрежимо мал. При регулировке температуры варьировали как мощность (до 50 Вт), так и частоту микроволнового излучения (2,56-4 ГГц). Каталитическое тестирование проводили при атмосферном давлении в токе газовой смеси (0,15-0,17% этанола в воздухе) при объемной скорости
45 подачи 6000 ч⁻¹. Пробы газа на выходе периодически анализировали с помощью газового хроматографа для определения содержания остаточного этанола.

Используемый катализатор в предлагаемом способе очистки воздуха от этанола получают следующим образом. Первоначально готовят пропиточный раствор. Для этого нитрат кобальта растворяют в 10 мл дистиллированной воды. После полного

растворения соли металла в полученный раствор добавляют глицин. При этом молярное отношение глицина и катиона Co^{2+} составляет 2,5:1. Нитрат кобальта и носитель берут в таких количествах, чтобы получить Co_3O_4 в концентрации 20 мас. % в расчете на массу готового катализатора. Далее носитель $\text{ZrO}_2\text{-La}$ пропитывают полученным раствором глицинового комплекса кобальта, сушат до полного удаления влаги и прокаливают в муфельной печи при 600°C 5 ч.

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие изобретение, но не ограничивающие его.

Пример 1.

Катализатор получают по методике, описанной выше. Для этого в плоскодонную колбу с магнитной мешалкой заливают 10 мл дистиллированной воды. Затем в нее при перемешивании добавляют 5,1733 г гексагидрата нитрата кобальта. После полного растворения нитрата в колбу добавляют 3,3333 г глицина. Эту смесь перемешивают 24 ч. Далее 3 мл полученного раствора глицинового комплекса пропитывают 1,6000 г коммерческого носителя $\text{ZrO}_2\text{-La}$. После этого носитель сушат до полного удаления влаги при 120°C и затем прокаливают при 600°C в течение 5 ч в муфельной печи. Образующийся продукт - $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$.

Процесс очистки воздуха от этанола на синтезированном катализаторе осуществляют по технологии, описанной выше, следующим образом.

Кварцевый реактор, где предварительно размещали 0,24 г синтезированного катализатора, помещают в цилиндрический металлический резонатор, соединенный с микроволновой установкой. Усредненная температура в каталитическом слое измеряется с помощью тонкой внутренней термопары, погруженной в слой катализатора и соединенной с термоэлектрическим конвертором М5-78V. Каталитическое тестирование проводили при атмосферном давлении, температурах от 50 до 265°C , в токе газовой смеси (0,17% этанола в воздухе), при объемной скорости подачи 6000 ч^{-1} , мощности и частоте микроволнового излучения 50 Вт и 3,8 ГГц, соответственно. Пробы газа на выходе периодически анализировали с помощью газового хроматографа для определения содержания остаточного этанола.

Степень удаления этанола из воздуха составляет 100% уже при 50°C за счет адсорбции субстрата. При 160°C и выше этот показатель по-прежнему равен 100% за счет полного окисления этанола.

Пример 2.

Катализатор получают по методике, описанной в примере 1. Процесс очистки воздуха от этанола на синтезированном катализаторе осуществляют по технологии, также описанной в примере 1, за исключением того, что концентрация этанола в воздухе составляет 0,15%.

Степень удаления этанола из воздуха составляет 100% уже при 50°C за счет адсорбции субстрата. При 160°C и выше этот показатель по-прежнему равен 100% за счет полного окисления этанола.

Пример 3 (сравнительный).

Катализатор получают по методике, описанной в примере 1, но процесс очистки воздуха от этанола на синтезированном катализаторе проводят при внешнем термическом нагреве без использования микроволнового поля. Объемная скорость подачи сырья - 6000 ч^{-1} . Степень удаления этанола из воздуха составляет 100% уже при 50°C за счет адсорбции субстрата. Однако, полное окисление адсорбированного этанола

происходит при 216°C, что выше, чем в примере 1.

Таким образом, как видно из примеров 1 и 2, при совместном использовании катализатора состава $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$, микроволнового нагрева каталитического слоя при мощности и частоте излучения 50 Вт и 3,8 ГГц, соответственно, и объемной скорости подачи сырья 6000 ч^{-1} возможно достижение 100% степени удаления этанола из воздуха уже при 50°C, благодаря адсорбции, и ее сохранение при 160°C за счет полного окисления этанола вне зависимости от концентрации этанола в воздухе. Повышение температуры в процессе окисления до 265°C не целесообразно, так как это уже не влияет на степень удаления этанола путем полного окисления.

Как видно из сравнительного примера 3, проведение очистки воздуха от этанола в условиях обычного термического нагрева без использования микроволнового излучения приводит к повышению температуры полного окисления этанола до 216°C.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является полная очистка (100%) воздуха от этанола и снижение температуры проведения процесса до 50°C за счет адсорбции этанола при этой температуре и его полного окисления при повышении температуры до 160°C, что существенно ниже, по сравнению с прототипом, благодаря использованию микроволнового нагрева катализатора состава $\text{Co}_3\text{O}_4(20\%)/\text{ZrO}_2\text{-La}$.

(57) Формула изобретения

Способ очистки воздуха от этанола путем его адсорбции и полного окисления, включающий контактирование воздуха с катализатором на основе оксида кобальта формулы Co_3O_4 , нанесенного на носитель - оксид циркония, при нагревании, отличающийся тем, что в качестве носителя используют оксид циркония, легированный лантаном, при соотношении компонентов катализатора, мас. %: Co_3O_4 - 20, носитель – остальное, и контактирование воздуха, содержащего примеси этанола, с катализатором проводят при микроволновом нагреве слоя катализатора с мощностью и частотой излучения 50 Вт и 3,8 ГГц соответственно при температуре 50-160°C и объемной скорости подачи сырья 6000 ч^{-1} .