

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64947

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12g,11/50

Zgłoszono: 03.VIII.1968 (P 128 474)

Pierwszeństwo: _____

MKP B01j 11/50

Opublikowano: 5.X.1972

UKD

Twórca wynalazku: Stefan Kupiec

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Pol-
ska)**Sposób wytwarzania katalizatora miedziowo-cynkowo-
-chromowego do konwersji tlenku węgla z parą wodną**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora miedziowo-cynkowo-chromowego, stosowanego w procesie konwersji tlenku węgla z parą wodną.

Sposób wytwarzania tego typu katalizatora został podany w opisie patentowym nr 53 177. W sposobie tym przygotowuje się roztwory azotanów miedzi i cynku, z których strąca się wodorotlenki. Osad wodorotlenków po zarobieniu z kwasem chromowym suszy się, formuje, a następnie redukuje.

Zastosowane przy wytwarzaniu katalizatora surowce jakimi są azotan miedzi i azotan cynku otrzymuje się przez roztworzenie miedzi i cynku w kwasie azotowym. W czasie roztworzenia wydzielają się tlenki azotu, które kierowane są do atmosfery zanieczyszczając ją. Roztworzenie miedzi i cynku jest powolne, co pociąga za sobą konieczność budowy reaktorów o dużej objętości. Ze względu na stosowanie kwasu azotowego, muszą one być wykonane ze stali kwasoodpornej. Podczas strącania wodorotlenków miedzi i cynku powstaje azotan sodu, który dla zagwarantowania wysokiej jakości katalizatora musi być oddzielony od wodorotlenków na drodze dekantacji i filtracji. Procesy dekantacji i filtracji wodorotlenków miedzi i cynku wymagają aparatów o dużej objętości, oraz powodują zużycie znacznych ilości wody o wysokiej jakości. Odpadowy roztwór azotanu sodu jest trudny do zagospodarowania, ponieważ jest

2

rozcieńczony, a zrzucanie go do ścieków stwarza zagrożenie dla odbiorników ścieków fabrycznych.

Stwierdzono, że można wytwarzać katalizatory o równie dobrych własnościach fizyko-chemicznych z równoczesnym uniknięciem wyżej opisanych trudności. Staje się to możliwe w wyniku zastosowania przy wytwarzaniu katalizatora surowców, którymi są zasadowy węglan miedzi i węglan cynku. Sole te można łatwo otrzymać przez roztworzenie tlenku miedzi i tlenku cynku w amoniakalnym roztworze węglanu amonu, lub przez roztworzenie miedzi i cynku w amoniakalnym roztworze węglanu amonu wobec powietrza. Roztworzenie daje stężone roztwory, bieżnie szybko i nie daje odpadów. Amoniakalne roztwory tych soli ogrzewane w temperaturach 50—100°C rozkładają się z wydzieleniem mieszaniny zasadowego węglanu miedzi i węglanu cynku.

Odpędzony w procesie wytrącania amoniak i dwutlenek węgla łatwo absorbuje się w wodzie, a uzyskany roztwór w całości może być zawrócony do przygotowania amoniakalnego roztworu węglanów miedzi i cynku. Wytrącona mieszanina węglanów miedzi i cynku bardzo łatwo się sączy i jest tak czysta, że nie wymaga przemywania. Przesącz w zasadzie wolny od miedzi, cynku i amoniaku może być skierowany do absorpcji amoniaku i CO₂, które są wydzielone w czasie wytrącania. Zezwala to na uniknięcie zrzucania ścieków. Jakkolwiek uzyskana w powyższy sposób mieszanina węglan-

nów po wysuszeniu i przeprowadzeniu redukcji tlenku miedzi do miedzi posiada bardzo dobrą aktywność, to jednak trudno poddaje się procesom bezpośredniego formowania i np. katalizator uformowany w tabletki posiada po redukcji niską wytrzymałość mechaniczną, co uniemożliwia stosowanie takiego katalizatora w przemyśle.

Jeżeli mieszaninę węglanów miedzi i cynku wytworzoną w wyżej opisany sposób poddać kalcynacji w temperaturze 200–400°C, to wówczas uzyskuje się materiał, który jest mieszaniną tlenków i węglanów miedzi i cynku, posiadający wysoko rozwiniętą powierzchnię i po zredukowaniu tlenku miedzi w dalszym ciągu bardzo dobrą aktywność w przeciwieństwie do, np. mieszaniny zmielonych tlenków miedzi i cynku otrzymanych przez utlenienie metali tlenem powietrza. Uzyskana w powyższy sposób wyprażona mieszanina po zarobieniu z wodnym roztworem kwasu chromowego i wysuszeniu doskonale nadaje się do tabletkowania. Tabletki po zredukowaniu tlenku miedzi posiadają bardzo dobrą aktywność i stabilność, a przy tym odznaczają się doskonałymi własnościami mechanicznymi.

Opisany sposób nadaje się do regeneracji zużytego katalizatora miedziowo-cynkowo-chromowego. W takim wypadku zużyty katalizator używa się w miejsce miedzi i cynku w procesie wytwarzania amoniakalnego roztworu węglanów miedzi i cynku. Uzyskany roztwór przed wprowadzeniem go do procesu wytrącania poddaje się filtracji w celu wydzielenia nierozpuszczalnych zanieczyszczeń.

Przykład I. Do 8 m³ roztworu zawierającego 14% NH₃ i 8% CO₂ wprowadza się przy intensywnym mieszanii 570 kg tlenku miedzi i 290 kg tlenku cynku. Uzyskany po rozтворzeniu tlenków amoniakalny roztwór soli miedzi i cynku ogrzewa się intensywnie przy pomocy żywej pary w temperaturach 80–100°C. Następuje wtedy wydzielanie CO₂ i NH₃, a równocześnie wytrąca się zasadowy węglan miedzi i węglan cynku. Amoniak i CO₂ absorbowane są w kolumnie absorpcyjnej. Wytrą-

cona mieszanina zostaje odfiltrowana i po odfiltrowaniu suszy się ją w temperaturze 110°C, a następnie praży w ciągu 6 godzin w temperaturze 300°C. Wyprażony materiał będący mieszaniną tlenku miedzi i tlenku cynku zarabia się z 400 l wody, a następnie z 160 kg wodnego roztworu kwasu chromowego zawierającego 80 kg CrO₃. Uzyskaną jednorodną pastę poddaje się suszeniu w temperaturze 110°C do zawartości 2% wody niezwiązanej a następnie tak wysuszony materiał granuluje, dodaje 2 % grafitu i formuje w tabletki 5×5 mm. Surowy katalizator redukuje się w reaktorze w temperaturze 225°C mieszaniną składającą się z 5% H₂ i 95% H₂O.

Przykład II. Do 8 m³ roztworu zawierającego 14% NH₃ i 8% CO₂ wprowadza się 1050 kg zmielnego zużytego katalizatora miedziowo-cynkowo-chromowego i przy intensywnym nadmuchu powietrza miesza się zawartość reaktora. Po zakończeniu procesu roztwarzania miedzi i tlenku cynku zawartych w katalizatorze uzyskany płyn filtruje się dla oddzielenia substancji stałych. Filtrat będący amoniakalnym roztworem węglanu miedzi i węglanu cynku przerabia się na katalizator w sposób opisany w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora miedziowo-cynkowo-chromowego do konwersji tlenku węgla z parą wodną, polegający na tym, że wytrącone z roztworu związki miedzi i cynku miesza się z wodnym roztworem kwasu chromowego, suszy, formuje i redukuje, **znamienny tym**, że wytrącanymi związkami miedzi i cynku są węglany wydzielane w temperaturze 50–100°C z amoniakalnego roztworu węglanów miedzi i cynku, które po wysuszeniu a przed zarobieniem z roztworem kwasu chromowego poddaje się kalcynacji w temperaturze 200–400°C.