



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56175

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.IX.1964 (P 105 786)

Pierwszeństwo: 25.IX.1963 (Wielka
Brytania)

Opublikowano: 30.X.1968

Kl. 12 g, 11/02

MKP B 01 j 11/02

UKD

Właściciel patentu: Simon-Carves Limited, Stockport (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania lub regenerowania katalizatorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób aktywowania materiału w celu nadania mu właściwości katalitycznych lub przywrócenia tych właściwości.

Znane sposoby aktywowania substancji dla nadania im właściwości katalitycznych są często trudne i niedogodne do stosowania w technice. Tak na przykład znane metody termiczne przygotowywania katalizatorów zawierających metale w postaci tlenków mają tę wadę, że przy termicznej obróbce soli w celu przeprowadzenia ich w odpowiednie tlenki zachodzi niebezpieczeństwo uszkodzenia materiału na skutek nadmiernego jego ogrzania. Ogrzewanie może bowiem prowadzić do naruszenia siatki krystalicznej danej substancji, wywołującego zmniejszenie powierzchni biorącej udział w katalizie. Stosowanie metod termicznych w celu reaktywowania katalizatorów zatrutych również często nie daje dobrych wyników, a to z powodu zmian jakie zachodzą w ogrzonym materiale.

Sposób według wynalazku nie ma tych wad i umożliwia wytwarzanie oraz reaktywowanie katalizatorów przy ograniczeniu ryzyka wspomnianego uszkodzenia materiału do minimum, a równocześnie materiały aktywowane lub reaktywowane tym sposobem wykazują dobre właściwości katalityczne.

Sposób wytwarzania lub regenerowania katalizatorów według wynalazku polega na tym, że materiał nieaktywny zawierający siarczan metalu

2

poddaje się zetknięciu z wodną kulturą bakterii *Desulphovibrio desulphuricans* mających zdolność redukcji siarczanów. Następnie materiał oddziela się od kultury bakterii i jeśli to jest konieczne poddaje ewentualnie znanym chemicznym lub fizycznym procesom w celu przetworzenia wytworzonego przez bakterie siarczku metalu na pożądane związki katalityczne czynne. Przy ewentualnym ogrzewaniu aktywowanego materiału w celu utrwalenia jego struktury nie zachodzi potrzeba przekroczenia temperatury, w której dany katalizator ma być użyty.

Jako materiał nieaktywny katalitycznie zawierający siarczany stosować można bądź materiał zawierający siarczany, który nie był uprzednio stosowany jako katalizator i który przetwarza się w materiał katalitycznie czynny, bądź też obróbce bakteriami poddaje się katalitycznie bierny zużyty materiał katalizatora, zawierający siarczany.

W sposobie według wynalazku wytwarza się lub regeneruje katalizatory zawierające katalitycznie czynne materiały, których monomeryczny ciężar cząsteczkowy leży znacznie poniżej wielkości enzymatycznej.

W przypadku stosowania materiału zawierającego siarczany, który nie był stosowany jako katalizator, można go bezpośrednio poddawać obróbce sposobem według wynalazku, lub korzystniej jest osadzić go przed tą obróbką na nośniku. Jako

nośniki można stosować na przykład boksyt, aktywowany tlenek glinowy, tlenek magnezowy, krzemionkę, glinę, węglík krzemowy, sepiolit, zeolity, sztucznie przygotowane sita molekularne, materiały ogniotrwałe, jak cegła ogniotrwała oraz mieszaniny i związki wymienionych materiałów.

Osadzanie materiału na nośniku można przeprowadzać w znany sposób zanurzając nośnik w stężonym roztworze materiału osadzanego i następnie odparowując powoli do sucha pod ciśnieniem atmosferycznym. Można też nośnik zraszać stężonym roztworem tego materiału i suszyć lub zanurzyć nośnik w stężonym roztworze i poddawać destylacji do suchości pod zmniejszonym ciśnieniem. Osadzanie materiału na nośniku można też przeprowadzać równocześnie aktywując ten materiał. Przeprowadza się to zanurzając nośnik w rozcieńczonym roztworze materiału nanoszonego, który to roztwór zawiera kulturę bakterii.

Zgodnie z wynalazkiem jako bakterie stosuje się bakterie *Desulphovibrio desulphuricans*, posiadające zdolność redukcji siarczanów. Bakterie te należą do rzędu *Pseudomonadales*. Przy stosowaniu wodnej kultury bakterii *Desulphovibrio desulphuricans* korzystnie jest, jeżeli zawiera ona roztwór pożywki o małym stężeniu siarczanu. Bakterie rozwijają się w tym roztworze w temperaturze korzystnie nieco wyższej od pokojowej, najdogodniej w temperaturze 23–32°C. Następnie materiał zawierający siarczan metalu traktuje się tą kulturą bakterii, prowadząc proces w temperaturze 20–30°C, korzystnej dla wzrostu bakterii *Desulphovibrio desulphuricans*. Bakterie są w fazie wzrostu logarytmicznego przez cały czas stykania się z materiałem aktywowanym utrzymując pH wodnej kultury bakterii między 4 i 8, a najkorzystniej 7.

Sposobem według wynalazku, przy użyciu wymienionych bakterii redukujących siarczany, można wytwarzać na przykład katalizatory zawierające NiS , CoS , MnS , Fe_2S_3 , V_2S_5 , Mo_2S_3 , NiO , CoO , Mo_2O_3 , Fe_2O_3 i Fe_3O_4 lub ich mieszaniny. Materiał zawierający siarczany metali po zetknięciu go z wodną kulturą bakterii zawiera siarczki tych metali, które jeśli zachodzi konieczność przeprowadza się w tlenki na drodze termicznej lub chemicznej obróbki. Na przykład podsiarczek niklu jako katalizator może być przygotowywany przez ogrzewanie mieszaniny azotanu niklu i siarczanu niklu do temperatury 300°C w celu wytworzenia mieszaniny tlenku niklu i siarczanu niklu, po czym materiał ten poddaje się zetknięciu z kulturą bakterii, uzyskując tlenek niklu i siarczek niklu. Po usunięciu kultury materiał poddaje się następnie redukcji na przykład gazem węglowym, otrzymując podsiarczek niklu.

Duże znaczenie w technice ma katalizator, stosowany do usuwania organicznych związków siarki z gazów. Znany sposób przygotowywania katalizatora do tego procesu polega na tym, że przygotowuje się tlenek metalu, na przykład NiO , który następnie „siarczkuje” się przez działanie na siarczkwodorem. Sposób ten jest jednak bardzo niedogodny, gdyż istnieje obawa, że podczas działania siarczkwodorem zniszczy się właściwości

katalityczne. Zgodnie z wynalazkiem taki katalizator może być wytwarzany bezpośrednio z materiału zawierającego siarczan metalu, bez potrzeby przygotowywania tlenku metalu i ogrzewania go w obecności siarkowodoru.

Sposobem według wynalazku można wytworzyć aktywny katalizator z tlenku glinowego. Przygotowuje się go działając wodną kulturą bakterii na siarczan glinowy, który przechodzi w siarczek glinowy, a ten jest bezpośrednio hydrolizowany na wodorotlenek glinowy. Po usunięciu kultury bakterii, wysuszeniu i ogrzaniu wodorotlenku glinowego otrzymuje się tlenek glinowy. Siarczan glinowy może być przed tym procesem osadzony na boksycie jako na nośniku.

Sposób według wynalazku nadaje się również do przygotowywania katalizatorów, które mogą być stosowane jako katalizatory ochronne, zmniejszające stężenie organicznych związków siarki w gazach, węglowodorach nienasyconych i innych związkach, w celu zmniejszenia stopnia zatrucia przez te związki katalizatora głównego, z którym te gazy następnie stykają się.

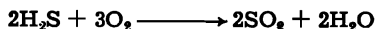
Sposób reaktywowania katalizatora zgodnie z wynalazkiem może być stosowany na przykład do reaktywowania katalizatorów, w których znajduje się siarczan metalu, będący wynikiem oddziaływania na ten katalizator siarki, na przykład w postaci gazowego dwutlenku siarki lub siarkowodoru, w atmosferze utleniającej. Taki zużyty katalizator poddaje się działaniu kultury bakterii i następnie, po jej usunięciu, ogrzewa ewentualnie katalizator dla zwiększenia jego aktywności. Często jednak to ogrzewanie jest zbędne, gdyż aktywność katalizatora po usunięciu kultury bakterii jest dostateczna.

Sposób według wynalazku daje bardzo dobre wyniki przy reaktywowaniu zużytego katalizatora boksytowego, stosowanego przy otrzymywaniu siarki metodą Claus'a. Taki zatruty katalizator, zawierający siarczan metalu, poddaje się działaniu kultury wyżej wymienionych bakterii redukujących siarczany, przy czym siarczan glinowy zostaje zredukowany do siarczku, który natychmiast ulega hydrolizie na wodorotlenek glinowy. Stwierdzono, że po usunięciu kultury bakterii często nie ma potrzeby aktywowania dalej katalizatora przez ogrzewanie go do temperatury wyższej od tej, w jakiej ma być prowadzony proces, do którego katalizator jest przeznaczony. Jednakże w celu przeprowadzenia wodorotlenku glinowego w tlenek glinowy i do usunięcia związanej wody można katalizator ten ogrzewać do temperatury 400–530°C.

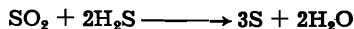
Wynalazek jest szczegółowo opisany w niżej podanych przykładach, a na rysunku przedstawiono dwa przykłady urządzenia do stosowania sposobu według wynalazku, przy czym fig. 1 przedstawia schemat urządzenia do przeróbki gazów odpadowych zawierających siarkowodor, a fig. 2 — schemat odmiany tego urządzenia.

Urządzenie przedstawione na fig. 1 jest przeznaczone do przeróbki gazów odpadowych zawierających siarkowodor, na przykład do przeróbki gazu zawierającego 95–100% SO_2 oraz 0–5%

H₂S. Urządzenie to składa się z dwóch reaktorów 1, 2 znanej budowy, przez które gaz przepływa od reaktora 1 do reaktora 2. Gaz jest wprowadzony do reaktora 1 przewodem 3, następnie przewodem 4 wpływa do reaktora 2 i wypływa zeń przewodem 5. Stechiometryczna ilość powietrza zgodnie z reakcją (1):



jest mieszana z gazem odpadkowym przy jego wlocie do reaktora 1, w którym następuje powyższa reakcja. W reaktorze 2 zachodzi druga faza (2) reakcji:



Siarka jest odprowadzana z reaktorów 1 i 2 przewodami 6 względnie 7, ponieważ reakcja (2) może w pewnej mierze zachodzić również w reaktorze 1.

Oba reaktory 1 i 2 są umieszczone pionowo i gaz przepływa przez nie od góry do dołu i siarkę odbiera się w pobliżu dna. Każdy z tych reaktorów zawiera warstwę katalizatora boksytowego, który z czasem ulega zatruciu.

Urządzenie obejmuje także dwa znane odstojniki szlamu 8, 9 umieszczone odpowiednio w dolnej części reaktorów 1 i 2. Od górnych części tych odstojników 8, 9 przewody 10 i 11 prowadzą do przewodu 12 idącego do pompy 13, z której przewód 14 prowadzi do zbiornika 15, zawierającego wodną kulturę bakterii redukującej siarczany. Do górnej części obu reaktorów 1, 2 prowadzą przewody 16, 17 od przewodu 18, połączonego z przewodem 14. Zbiornik 15 jest połączony przewodem 19 z przewodem 18, a drugi przewód 20 doprowadza roztwór pożywki do zbiornika 15. Dolne części obu osadników 8, 9 są połączone przewodami 21, 22 z przewodem 23 prowadzącym do pompy 24 służącej do odpompowywania szlamu z osadników.

Gaz obojętny, korzystnie zawierający np. dwutlenek węgla jest doprowadzany w sposób ciągły do zbiornika 15 w celu utrzymania w nim atmosfery beztlenowej, przy czym przewidziane są znane środki do utrzymania temperatury w tym zbiorniku na żądanym poziomie. Obojętny gaz wpływa do zbiornika 15 przewodem 25, a uchodzi zeń przewodem 26.

Jeżeli zachodzi potrzeba reaktywowania boksytu w jednym z reaktorów 1, 2, wówczas reaktor zostaje przeczyszczony strumieniem obojętnego gazu, skierowanym ku górze, np. strumieniem gazu przerabianego w tym urządzeniu, przy czym strumień ten utrzymuje się przez cały czas trwania procesu reaktywowania. Obojętny gaz wpływa do reaktora 1, 2 przewodem 27, 28 i opuszcza go przez przewód 29 i 30 prowadzący do przewodu 31. Kultura bakterii przepływa ze zbiornika 15 przewodem 16 i 17 w dół poprzez warstwę katalizatora oraz osadnik reaktora. Po uregulowaniu przepływu kultura bakterii jest zawracana pompą 13 z osadnika przez przewody 14, 18, 16, 17 i na powrót do reaktora, aż do zakończenia reaktywacji. Uzupełniająca ilość kultury może być do-

starczana do zbiornika 15 przewodem 18 i 19. Zawracanie kultury do zbiornika 15 następuje przez przewód 14.

Szlam zawierający drobne cząstki katalizatora jest oddzielany w osadniku i usuwany pompą 24. Obojętny gaz, opuszczający reaktor i zbiornik 15 wraz z siarkowodorem, wytworzonym przez działanie bakterii w reaktorze i zbiorniku 15 przepływa przewodami 26 względnie 31 do gazu, który ma być przerabiany w urządzeniu dla uzyskiwania siarki. Następnie katalizator suszy się obojętnym gazem w temperaturze 110°C, np. gazem przerabianym w tym urządzeniu. Po takim traktowaniu katalizator może być dostatecznie aktywny, ale w razie potrzeby może być dalej ogrzany prądem powietrza, przepuszczanym przez reaktor, w celu zwiększenia aktywności katalizatora. Następnie przerabiany gaz może być znów przepuszczany przez reaktor.

Urządzenie przedstawione na fig. 2 służy do przygotowywania lub reaktywowania materiału o właściwościach katalitycznych. Urządzenie to składa się z pionowego rurowego reaktora 32, zbiornika osadowego 33, zbiornika 34 na kulturę bakterii i pompy 35 do pompowania kultury ze zbiornika 34 przez reaktor 32 i zbiornik osadowy 33. Zastosowano tu również znane środki do utrzymywania temperatury w zbiorniku 15 na żądanym poziomie.

Warstwę materiału, który ma być aktywowany i który zawiera siarczan metalu, umieszcza się w reaktorze 32, a w zbiorniku 34 gromadzi się wodną kulturę bakterii *Desulphovibrio desulphuricans*. Kulturę tę przepuszcza się ze zbiornika 34 w dół przez warstwę materiału w reaktorze 32 i dalej przewodem 36 do górnej części zbiornika osadowego 33. Pożywkę wprowadza się do zbiornika 34 przewodem 37. Czystą kulturę ze zbiornika 33 pompuje się pompą 35 na powrót do reaktora 32 przez przewód 38 i 39. Uzupełniającą ilość kultury można doprowadzić do reaktora 32 ze zbiornika 34 przewodem 40. Zbiornik osadowy 33 zawiera wypływ 41 dla szlamu. Można też prowadzić kulturę bakterii od przewodu 38, przewodem 42 do górnej części zbiornika 34. Obojętny gaz, korzystnie będący źródłem węgla, np. zawierający CO₂, wprowadza się do dolnej części reaktora 32 przez przewód 43 i do dolnej części zbiornika 34 przez przewód 44. Gaz ten płynie z górnej części reaktora 32 przewodem 45 do przewodu odlotowego 46, do którego też przewodem 47 płynie tenże gaz ze zbiornika 34. Przewód 45 jest za pomocą przewodu 48 połączony ze zbiornikiem 33. Gaz płynący do przewodu odlotowego 46 zawiera siarkowodór i kierowany był on do urządzenia w celu usunięcia siarkowodoru. Przewód 49 służy do dodawania alkali do zbiornika 33 w celu uregulowania pH. Tenże przewód może służyć do dodawania pożywki.

Wspomniany wyżej materiał boksytowy może być przygotowany z minerałów boksytowych, w których tlenek glinowy zawarty jest głównie jako trójwodorzian, lub z takich, w których tlenek glinowy występuje przeważnie jako jednowodorzian,

np. z boksytu greckiego i francuskiego, opisanych w brytyjskim zgłoszeniu patentowym 19678/63.

Przykład I.

Pożywka	Gramów na litr, roztwór wodny
mleczan sodu	3,5
wyciąg z drożdży	1,0
chlorowodorek 1-cystyny	0,8
ortofosforan dwupotasowy	0,5
chlorek amonowy	1,0
chlorek wapniowy	0,1
siarczan magnezowy	2,0
siarczan sodowy	0,5
siarczan amonowo-żelazowy	0,4

450 ml tej pożywki zaszczepiono bakteriami redukującymi siarczany *Desulphovibrio desulphuricans* (szczep El Agheila Z). 200 g katalizatora boksytowego, zatrutego w procesie przerabiania gazu odpadkowego, zawierającego siarkowodor, w urządzeniu podobnym do przedstawionego na fig. 1, traktowano wymienioną zaszczepioną pożywką w temperaturze 30°C, przepuszczając przez roztwór azot. Po 7 dniach odsączono boksyt i wysuszono go w temperaturze 80°C. Podczas procesu utrzymywano pH roztworu między 5 i 8. Zawartość siarczanu w przeliczeniu na SO_3 wynosiła przed opisanym procesem 2,27%, a po procesie 0,106%. Reaktywowany katalizator wykazywał dobre właściwości katalityczne w reakcji według wzoru (1) i (2).

Przykład II. Powtórzono proces, opisany w przykładzie I, stosując inną próbkę zatrutego katalizatora boksytowego. Przed poddaniem działaniu kultury bakterii *Desulphovibrio desulphuricans* zawartość siarczanu w przeliczeniu na SO_3 była 14,96% i powierzchnia aktywna wynosiła 14,5 m^2/g . Po potraktowaniu kulturą bakterii zawartość siarczanu spadła do 1,48% a aktywna powierzchnia wzrosła do 193,3 m^2/g . Reaktywowany katalizator miał dobre właściwości katalityczne dla obu wspomnianych reakcji.

Przykład III. Powtórzono proces opisany w przykładzie I, stosując inną próbkę zatrutego katalizatora boksytowego. Przed traktowaniem zawartość siarczanu była 4,16%, a następnie 1,03%. Właściwości katalityczne w odniesieniu do wspomnianych w powyższych przykładach reakcji były dobre.

Przykład IV. 15 g zatrutego katalizatora boksytowego, opisanego w przykładzie II, potraktowano 50 ml zaszczepionego roztworu pożywki, omówionego w przykładzie I. Przed zaszczepieniem przez roztwór przepuszczono azot, aby usunąć tlen, po czym zabezpieczono roztwór przed stykaniem się z powietrzem. Proces prowadzono w temperaturze 30°C i po 12 dniach odsączono boksyt i wysuszono. Po przeprowadzeniu procesu powierzchnia aktywna wynosiła 200,3 m^2/g i katalizator miał dobre właściwości w zastosowaniu do reakcji podanych wyżej (1) i (2).

Przykład V.

Pożywka	Gramów na litr, roztwór wodny
mleczan sodu	3,5
wyciąg z drożdży	1,0
chlorowodorek 1-cystyny	0,8
ortofosforan dwupotasowy	0,5
chlorek amonowy	1,0
chlorek wapniowy	0,1
chlorek magnezowy	0,5
siarczan magnezowy	0,2

15 Roztwór pożywki o podanym składzie wprowadzono w sposób ciągły do zbiornika kultury bakterii, zawierającego bakterie redukujące siarczany, opisane w przykładzie I, po czym kulturę bakterii z tego zbiornika przepuszczano w sposób ciągły 11 dni przez warstwę, zawierającą 200 g zatrutego katalizatora, opisanego w przykładzie II. Szybkość przepływu wynosiła około 750 ml/dobę, temperatura w zbiorniku wynosiła 30°C, a przy zetknięciu się kultury z katalizatorem około 20°C, zaś pH kultury przez cały czas było około 7. Przez warstwę katalizatora i przez roztwór w zbiorniku przepuszczano azot. Po procesie katalizator miał aktywną powierzchnię 206,3 m^2/g i zawartość siarczanu 0,74%.

30 **Przykład VI.** Gaz, zawierający 3,5% H_2S i 96,5% N_2 mieszało z powietrzem w stosunku stechiometrycznym wymaganym dla pełnego spalania i przepuszczano w temperaturze 385°C, w ilości 2400 objętościowych jednostek na jedną jednostkę objętościową katalizatora na godzinę, przez warstwę katalizatora, zawierającą zatruty katalizator boksytowy, opisany w przykładzie II. Stężenie siarkowodoru w gazie uchodzącym z warstwy katalizatora było około 2,7 części na milion. Czynność tę powtórzono z reaktywowanym katalizatorem, opisanym w przykładzie V, przy czym stężenie siarkowodoru w gazie wychodzącym z warstwy katalizatora było około 1 części na milion. Po 10 godzinach ciągłego przepuszczania gazu aktywna powierzchnia reaktywowanego katalizatora była 122,2 m^2/g .

45 Katalizatory boksytowe, opisane w powyższych przykładach były początkowo aktywowane przez ogrzewanie boksytu z Ghany, w którym tlenek glinowy znajduje się przeważnie w postaci trójwodorzianu i który ma następujący skład: SiO_2 — 3,06%; TiO_2 — 1,25%; Fe — 16,48%; Al_2O_3 — 65,28%; CaO — 0,28%; MgO — zero oraz strata podczas spalania — 11,02%.

50 **Przykład VII.** Na nośniku boksytowym osadzono siarczan niklu i powtórzono proces, opisany w przykładzie V. 150 g katalizatora z nośnikiem boksytowym traktowano przez 7 dni, przy szybkości przepływu 750 ml/dobę. Około 70% pierwotnie osadzonego niklu pozostało na nośniku po potraktowaniu bakteriami i produkt uzyskał właściwości katalityczne.

65 **Przykład VIII.** Powtórzono proces opisany w przykładzie V, stosując 150 g boksytowego katalizatora, zatrutego w procesie przerobu odpad-

kowego gazu, zawierającego H_2S . Proces prowadzono w urządzeniu przedstawionym na fig. 1. Kulturę bakterii *Desulphovibrio desulphuricans* przeprowadzano w sposób ciągły przez warstwę katalizatora w okresie 7 dni. Przed tym procesem aktywna powierzchnia boksytu wynosiła $9,8 \text{ m}^2/\text{g}$, zaś po procesie $228,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Skład boksytu przed procesem i po procesie był następujący:

Składnik	Przed procesem	Po procesie
strata podczas spalania	29,95%	21,92%
Al_2O_3	46,99	53,37
SiO_2	7,18	9,00
żelazo trójwartościowe (jako Fe_2O_3)	13,40	13,50
CaO	0,22	0,28
MgO	0,08	zero
TiO_2	0,94	0,40
żelazo dwuwartościowe (jako Fe_2O_3)	zero	zero
siarczany rozpuszczalne w wodzie (jako SO_3)	17,22	0,66
siarczki (jako H_2S)	zero	0,008
siarka elementarna	0,32	zero

Przykład IX. Powtórzono proces opisany w przykładzie VIII, stosując 100 g katalizatora, szybkość przepływu roztworu kultury bakterii około $470 \text{ ml}/\text{dobę}$, czas procesu 7 dni i pożywkę o niżej podanym składzie w gramach na litr wodnego roztworu:

mleczan sodu	3,5
ortofosforan dwupotasowy	0,5
chlorek amonowy	1,0
chlorek wapniowy	0,1
chlorek magnezowy	0,5
siarczan magnezowy	2,0
siarczan amonowożelazowy	0,06

Powierzchnia katalizatora boksytowego po procesie wynosiła $210,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a skład jego był następujący:

strata podczas spalania	19,47%
Al_2O_3	54,06
SiO_2	7,47
żelazo trójwartościowe (jako Fe_2O_3)	15,24
CaO	0,11
MgO	zero
TiO_2	1,42
żelazo dwuwartościowe (jako Fe_2O_3)	zero
siarczany rozpuszczalne w wodzie (jako SO_3)	1,31
siarczki (jako H_2S)	zero
siarka elementarna	2,02

Przykład X. Powtórzono proces, opisany w przykładzie V, stosując 180 g katalizatora „Nimox”, zawierającego mieszaninę tlenków niklu i molibdenu na tlenku glinowym. Katalizator ten był zatruty przy stosowaniu go jako katalizatora ochronnego w reakcji wymiany. Miał on postać

laseczek o średnicy $3,2 \text{ mm}$, posmarowanych stearynianem. Kulturę bakterii *Desulphovibrio desulphuricans* przepuszczano w sposób ciągły przez warstwę katalizatora przez trzy i pół dnia z szybkością około $170 \text{ ml}/\text{dobę}$. Przed traktowaniem zawartość siarczanów w katalizatorze była $14,89\%$ a po procesie całkowita zawartość siarki w przeliczeniu na SO_3 wynosiła $6,91\%$ i reaktywowany katalizator nadawał się do stosowania jako czynny katalizator ochronny.

Przykład XI. Powtórzono proces opisany w przykładzie X, stosując 120 g katalizatora. Kulturę przepuszczano przez katalizator w ciągu 8 dni. Po takiej obróbce całkowita zawartość siarki w katalizatorze w przeliczeniu na SO_3 wynosiła $6,74\%$ i materiał odzyskał dobre właściwości katalizatora ochronnego.

Przykład XII. Postępując zasadniczo jak w przykładzie X, użyto 162 g świeżego katalizatora „Nimox”, zawierającego siarczan. Proces prowadzono 5 dni, przy szybkości przepływu $600 \text{ ml}/\text{dobę}$. Przed obróbką zawartość siarki w katalizatorze wynosiła $3,63\%$, a po procesie spadła do $0,41\%$ i katalityczne właściwości uległy prawie.

Przykład XIII. Postępując jak w przykładzie XII, prowadzono proces przez 7 dni. Zawartość siarczanu po procesie była $0,27\%$, a właściwości katalityczne wzmożyły się.

Przykład XIV. Powtórzono proces opisany w przykładzie V, stosując 258 g katalizatora „Segas”, zatrutego przy używaniu go w procesie cyklicznej gazyfikacji węglowodorów. Kulturę bakterii przepuszczano przez warstwę katalizatora przez 7 dni, z szybkością około $650 \text{ ml}/\text{dobę}$. Skład katalizatora przed i po procesie był następujący:

Składnik	Przed procesem	Po procesie
strata przy spalaniu	0,71%	0,91%
SiO_2	2,60	3,57
Al_2O_3	0,41	0,43
tlenek żelaza	0,43	0,48
tlenek tytanu	0,10	0,13
CaO (wolny)	3,86	2,33
CaO (całkowity)	6,63	6,72
MgO	80,35	79,32
K_2O	0,05	0,08
Na_2O	0,01	0,02
wanad (jako V_2O_5)	0,36	0,06
nikiel (jako NiO)	5,61	6,32
siarczan (jako SO_3)	3,14	1,65
siarczek (jako S)	0,067	0,033

Odporność katalizatora na zgniecenie nie uległa niekorzystnej zmianie podczas procesu, a właściwości katalityczne dla reakcji cyklicznej gazyfikacji polepszyły się.

Przykład XV. Powtórzono próbę, opisaną w przykładzie XIV, stosując 116 g katalizatora. Zamiast przepuszczać kulturę bakterii w sposób ciągły przez warstwę katalizatora, stosowano system zalewania i odciekania, zanurzając katalizator i następnie pozwalając na odcieknięcie roz-

tworu kultury bakterii. Skład katalizatora po procesie był następujący:

strata przy spalaniu	8,19
SiO ₂	2,33
Al ₂ O ₃	0,34
tlenek żelaza (Fe ₂ O ₃)	0,39
TiO ₂	zero
CaO (wolny)	2,93
CaO (całkowity)	7,54
MgO	73,69
Na ₂ O	0,06
K ₂ O	0,02
wanad (jako V ₂ O ₅)	0,13
nikiel (jako NiO)	5,33
siarczan (jako SO ₃)	1,36
siarczki (jako S)	0,04

I w tym przypadku odporność katalizatora na zgniatanie nie uległa pogorszeniu, a właściwości katalityczne polepszyły się. Odporność materiału na zgniatanie przed poddaniem go opisanemu procesowi była około 2070 kG/cm². Po procesie obniżała się do około 1830 kG/cm², lecz po wyprażeniu i poddaniu działaniu pary w autoklawie ponownie wzrosła do 2070 kG/cm².

Przykład XVI. Gaz zawierający 3,5% H₂S i 96,5% N₂ mieszało z powietrzem w stosunku stechiometrycznym, obliczonym dla osiągnięcia pełnego spalania, a następnie przeprowadzono z szybkością 2700 jednostek objętościowych na 1 jednostkę objętościową katalizatora na godzinę, w temperaturze 380°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, przez warstwę katalizatora zawierającego zatruty katalizator boksytowy opisany w przykładzie VIII. Stężenie H₂S w gazie opuszczającym katalizator było 4,3 części na milion. Proces ten powtórzono z katalizatorem reaktywowanym, opisanym w przykładzie VIII, przy czym stężenie H₂S w gazie uchodzącym z warstwy katalizatora było 1,5 części na milion. Po 14 godzinach przepuszczania gazu użyteczna powierzchnia katalizatora reaktywowanego była 106,3 m²/g.

Przykład XVII. Aktywowany termicznie nośnik z tlenku glinowego, składający się z wydrążonych cylindrycznych elementów o długości 19 mm i średnicy 12,7 mm oraz średnicy wewnętrznej otworu 3,2 mm nasycono siarczanem niklu, zanurzając w stężonym roztworze tej soli i poddając suszeniu w temperaturze 70°C w próżni. Proces prowadzono w trzech fazach, przy czym cały nośnik zanurzano w tej samej ilości siarczanu niklu w każdej fazie i w każdej fazie suszono pod próżnią do suchości. Postępowano następnie zasadniczo jak w przykładzie XV, stosując 21,25 g przygotowanego materiału. Kulturę bakterii przepuszczano przez warstwę katalizatora przez 5 dni z szybkością około 500 ml/dobę, stosując metodę zalewowo-odciekową. Przed obróbką materiał zawierał 1,87% Ni i 2,61% siarczanu (SO₃). Po obróbce stwierdzono 0,2% Ni i 0,75% siarczanu, oraz dobre właściwości katalityczne.

Przykład XVIII. Impregnowany nośnik z przykładu XVII wypalano w 300°C przez dwie godziny i postępowano dalej zasadniczo jak w przy-

kładzie XVII, stosując 25 g materiału i szybkość przepływu 460 ml/dobę. Przed obróbką materiał zawierał 1,55% Ni i 2,22% siarczanu, a po obróbce 0,86% Ni i 0,459% siarczanu i wykazywał dobre właściwości katalityczne.

Przykład XIX. Powtórzono zasadniczo proces opisany w przykładzie XVIII, wypalając materiał w temperaturze 500°C przez dwie godziny i stosując przepływ 460 ml/dobę, przy użyciu 18,65 g materiału. Przed obróbką materiał zawierał 1,91% Ni i 2,45% siarczanu, a po obróbce 0,24% Ni i 0,41% siarczanu, zaś właściwości katalityczne były dobre.

Przykład XX. Sproszkowany, termicznie aktywowany nośnik z greckiego boksytu zanurzono w stężonym roztworze siarczanu niklu i następnie powoli odparowano do sucha. Czynność tę powtórzono kilka razy, biorąc całą ilość użytego nośnika, po czym materiał ochłodzono dla utwardzenia, zmielono i przesiano. Otrzymany materiał poddawano procesowi opisanemu w przykładzie V przez dziesięć dni. Przed potraktowaniem kulturą bakterii zawartość niklu w materiale była 5,47%, zaś zawartość siarczanu 7,47% i zawartość siarczku zero. Po obróbce materiał zawierał 0,5% Ni oraz 0,4% siarczanu i były ślady siarczku. Materiał miał właściwości katalityczne.

Przykład XXI. Termicznie aktywowany nośnik z greckiego boksytu spryskano stężonym roztworem siarczanu niklu w temperaturze pokojowej i wysuszono w 100°C. Czynność tę powtarzano kilkakrotnie z całym materiałem, po czym postępowano tak, jak opisano w przykładzie V. Traktowanie kulturą bakterii trwało siedem dni. Przed tym traktowaniem zawartość niklu w materiale wynosiła 5,47% i zawartość siarczanu 7,47%, a siarczku nie stwierdzono. Po obróbce materiał zawierał 1,1% Ni i 0,23% siarczanu i posiadał dobre właściwości katalityczne.

Przykład XXII. Postępując jak w przykładzie XXI stosowano stężony roztwór siarczanu glinowego i siarczanu niklu, a traktowanie kulturą bakterii prowadzono pięć dni. Przed traktowaniem bakteriami zawartość niklu wynosiła 2,96%, zawartość siarczanu 11,47%, a siarczku nie stwierdzono. Po obróbce zawartość niklu była 0,87%, zawartość siarczanu 0,12% i zawartość siarczku 0,002%. Wydaje się, że w tym przypadku siarczan glinowy działał wiążąc powierzchniową warstwę siarczku niklu z nośnikiem.

Przykład XXIII. Poddawany działaniu bakterii katalizator z przykładu XII stosowano jako katalizator ochronny w reakcji wymiany. Gaz miedziowy, zawierający acetylen, poddawano zetknięciu z tym katalizatorem ochronnym i następnie z głównym katalizatorem w reakcji wymiany. Przy przeciętnej temperaturze katalizatora ochronnego 370°C i przy szybkości przepływu około 1300 jednostek objętościowych gazu na jednostkę objętości katalizatora na godzinę, pierwszą obecność acetyleny w gazie uchodzącym z warstwy katalizatora stwierdzono po upływie miesiąca. Przy korzystniejszych warunkach temperatury i szybkości przepływu, stosując katalizator nie poddany traktowaniu kulturą bakterii, obecność acetyleny

w gazie po przejściu przez katalizator stwierdzono już po upływie około tygodnia.

Przykład XXIV. Powtórzono proces, opisany w przykładzie XX, stosując nośnik sepiolityowy. Traktowanie kulturą bakterii prowadzono pięć dni, stosując 20 g materiału. Materiał był po przesianiu uformowany w laseczki, a jego zawartość niklu wynosiła około 5%, przy nieznacznej zawartości siarczynu. Gaz miejski o zawartości około 0,1% acetyleny poddawano zetknięciu z katalizatorem ochronnym i następnie z katalizatorem głównym w reakcji wymiany. Przy średniej temperaturze katalizatora ochronnego 370°C i przy szybkości gazu około 1000 objętości na jednostkę objętości katalizatora na godzinę, 80% acetyleny było usuwane przy zetknięciu gazu z katalizatorem ochronnym.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania lub regenerowania katalizatorów zawierających katalitycznie czynny materiał, którego ciężar cząsteczkowy każdej jednostki monomerycznej jest znacznie poniżej wielkości enzymatycznej, **znamienny tym**, że materiał zawierający siarczan metalu poddaje się zetknięciu z wodną kulturą bakterii *Desulphovibrio desulphuricans*, mających zdolność redukowania siarczanów, po czym materiał oddziela się od kultury bakterii, i jeśli to jest konieczne, poddaje się ewentualnie chemicznym lub fizycznym znanym procesom w celu przetworzenia wytworzonego przez bakterie siarczku metalu na pożądane związki katalitycznie czynne.

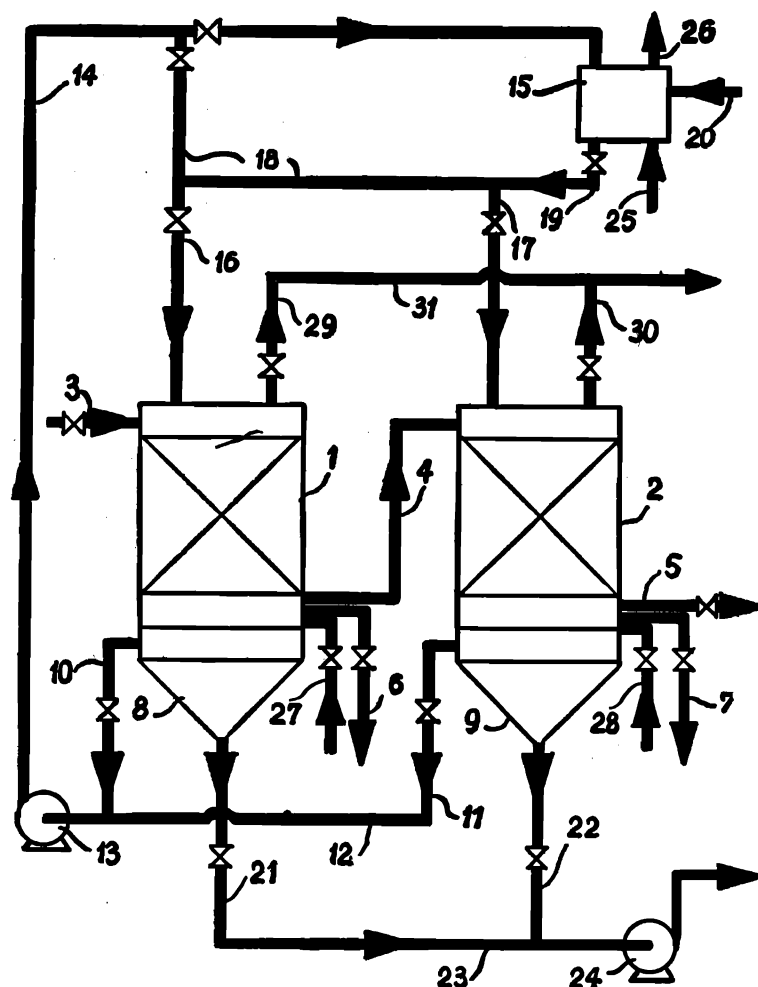
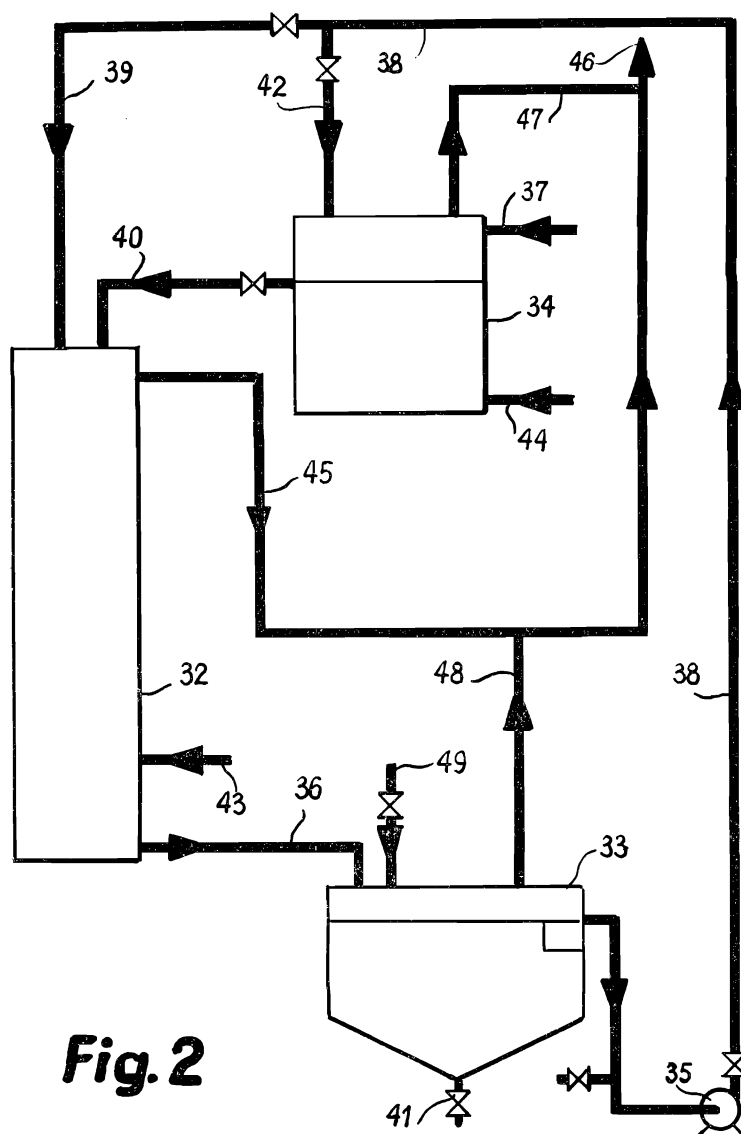


Fig. 1

**Fig. 2**