



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 11. 08. 78 (P. 209015)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 08. 04. 80

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1983

Int. Cl.<sup>3</sup>

B01J 23/80

C07C 31/04

Twórcy wynalazku: Zygmunt Śpiewak, Stanisław Ludwiczak, Stanisław Wal, Ryszard Burgiel

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

## Sposób wytwarzania tlenkowego katalizatora miedziowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tlenkowego katalizatora miedziowego, stosowanego zwłaszcza do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla.

Dotychczas katalizator miedziowy w postaci tlenku miedzi z zawartością tlenków glinu i cynku wytwarzany był przez strącanie osadów z odpowiednich roztworów azotanów, to jest azotanu miedzi i cynku za pomocą glinianu sodowego i wodorotlenku sodu. Otrzymany osad przerabia się następnie na drodze filtrowania, przemywania, suszenia, odpowiedniego preparowania i tabletkowania.

Zasadniczy wpływ na jakość gotowego produktu i problemy związane z ochroną naturalnego środowiska mają operacje sporządzania azotanu miedzi i azotanu cynku, przez rozpuszczanie miedzi i cynku w kwasie azotowym oraz strącanie odpowiedniego osadu.

Użycie kwasu azotowego do rozpuszczania miedzi i cynku jest powodem przedostawania się do atmosfery tlenków azotu a do ścieków azotanów. Natomiast strącanie katalizatora miedziowego z azotanów miedzi za pomocą glinianu sodowego daje produkt niejednorodny chemicznie w skali mikro i zawierający zasadowe azotany miedzi. Dla całkowitego rozłożenia zasadowych azotanów na wodorotlenek miedzi i azotan sodu konieczne jest stosowanie nadmiaru wodorotlenku sodowego. Z kolei nadmiar wodorotlenku sodu powoduje rozpuszczanie już wytrąconego wodorotlenku glinu i cynku.

2

Proces ten wpływa ujemnie na jednorodność produktu i na właściwości katalityczne i mechaniczne gotowego produktu.

Celem wynalazku jest wytwarzanie katalizatora miedziowego w sposób zapobiegający zanieczyszczeniu otoczenia i zapewniający otrzymywanie produktu jednorodnego o zadawalających właściwościach eksploatacyjnych.

Sposób według wynalazku polegający na strącaniu tlenkowego osadu miedzi, z zawartością tlenkowych osadów cynku i glinu, charakteryzuje się tym, że do roztworu miedzi w węglanie amonowym wprowadza się roztwór będący mieszaniną glinianu sodowego i cynkanu sodowego oraz wodorotlenku sodowego o stężeniu 217 g NaOH/litr, 67 g Zn/litr i 16,7 g Al/litr.

Strącanie przeprowadza się w temperaturze 80  $\pm$  5°C z zachowaniem, po zakończeniu strącania, alkaliczności, pochodzącej od  $\text{NH}_4\text{OH}$  lub NaOH, w granicach pH 8. Po usunięciu amoniaku ze środowiska reakcji osad się filtruje i przemywa wielostopniowo, kierując następnie do suszenia i tabletkowania, przy czym filtrat z I stopnia przemywania stosowany jest w procesie otrzymywania aktywnego tlenku cynku.

Zaletą opisanego sposobu, obok braku zanieczyszczeń odprowadzanych do otoczenia, jest szybkie prowadzenie procesu strącania dzięki istnieniu stałego, alkalicznego środowiska, przy czym skład wytrąconej masy katalizatora pod względem składu

chemicznego jest jednakowy w całym okresie strącania i katalizator nie zawiera azotanów. Sposobem tym można wytwarzać katalizatory zawierające miedź jednowartościową obok miedzi dwuwartościowej a także katalizatory o znacznie mniejszym ciężarze nasypowym i ze znacznie mniejszą zawartością miedzi.

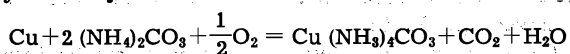
Przedmiot wynalazku pokazany jest w przykładzie wykonania:

#### a) Rozpuszczanie miedzi.

Reaktor zaopatrzony w urządzenie barbotażowe, obiegowy wymiennik ciepła z pompą oraz trójpółkową kolumnę absorpcyjną z chłodnicą zwrotną, umieszczone na szczycie, napełniono miedzią w postaci płyt w ilości 10 kg. Po uszczelnieniu reaktora wprowadzono do niego 11,5 m<sup>3</sup> wodnego roztworu węglanu amonowego o stężeniu 15% i uruchomiono pompę obiegową, wprowadzając do reaktora dwutlenek węgla i stopniowo otwierając zawór doprowadzający powietrze do urządzenia barbotażowego.

Proces prowadzono w temp. 30°C regulując temperaturę poprzez obiegowy wymiennik ciepła za pomocą wody i pary wodnej. Przez cały czas rozpuszczania, do chłodnicy zwrotnej doprowadzano wodę chłodzącą. Po upływie 10 godzin rozpoczęto dozowanie wody amoniakalnej aż do napełnienia reaktora do pojemności 24 m<sup>3</sup>. Proces rozpuszczania, po zakończeniu dozowania wody amoniakalnej, prowadzono do momentu, gdy zawartość wolnego węglanu w roztworze węglanu aminomiedziowego wyniosła poniżej 10 g/litr.

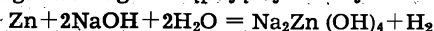
Ze względu na oszczędne zużycie amoniaku i dwutlenku węgla reaktor posiada na szczycie trójpółkową kolumnę absorpcyjną zakończoną chłodnicą zwrotną. Ulatniający się podczas procesu amoniak z wody amoniakalnej i dwutlenek węgla pochodzący z reakcji:



przereagowują ze sobą w kolumnie absorpcyjnej i wracają w postaci węglanu amonowego do reaktora wraz z kondensatem spływającym z chłodnicy zwrotnej. Cykl rozpuszczania trwał 7 dni i otrzymano 24 m<sup>3</sup> roztworu węglanu aminomiedziowego o stężeniu 100 g/litr.

#### b) Rozpuszczanie cynku w wodorotlenku sodu.

Proces rozpuszczania cynku w wodorotlenku sodu przebiega według następującej reakcji chemicznej:



Do reaktora wprowadzono dokładnie odważoną ilość 2000 kg cynku w postaci bloków. Następnie zamknięto szczelnie pokrywę reaktora połączoną z chłodnicą zwrotną mającą wylot do atmosfery. Do przestrzeni gazowej reaktora podłączono dopływ azotu i wprowadzono 11,5 m<sup>3</sup> wody zdeminielizowanej. Uruchomiono pompę obiegową i całość podgrzano do temperatury 80°C, jednocześnie uruchomiono dopływ wody chłodzącej do chłodnicy zwrotnej.

Z chwilą, gdy zawartość tlenu w reaktorze spadła poniżej 2% rozpoczęto poprzez licznik dozujący doprowadzanie ługu sodowego z szybkością 0,5 m<sup>3</sup> na godzinę. Ogółem wprowadzono 4 tony wodorotlenku sodu czyli około 7 m<sup>3</sup> wodnego roztworu NaOH. Po zakończeniu dozowania wodorotlenku sodu, podniesiono temperaturę w reaktorze do 100°C

i utrzymywano ją przez 24 godziny. Przez cały czas przepuszczano nad roztworem w reaktorze azot.

#### c) Przygotowanie cynkanu-glinianu sodowego.

Sporządzony roztwór cynkanu sodowego, zawierającego 2000 kg cynku zmieszano z 1200 kg wodorotlenkiem glinu i dodano taką ilość wodorotlenku sodu, aby łączna zawartość wodorotlenku sodu w stosunku do cynku i glinu wynosiła odpowiednio 13:4:1. Całość uzupełniono wodą do objętości 30 m<sup>3</sup>. Stężenie otrzymanego roztworu wynosiło: 217 g NaOH/litr, 67 g Zn/litr i 16,7 g Al/litr.

#### d) Strącanie osadu katalizatora.

Po wprowadzeniu do reaktora 11,5 m<sup>3</sup> wodnego roztworu węglanu aminomiedziowego o stężeniu 100 g Cu/litr, uruchomiono pompę obiegową i całość podgrzano do temperatury 80°C. Z chwilą osiągnięcia tej temperatury zaczęto wprowadzać roztwór cynkanu-glinianu sodowego z szybkością 2 m<sup>3</sup>/godz. Ilość użytego cynkanu-glinianu sodowego była stechiometryczna względem ilości obecnego węglanu aminomiedziowego.

Alkaliczność środowiska w ciągu procesu strącania wynosiła pH = 8 i po zakończeniu strącania pH = 8.

Amoniak uchodzący z reaktora stykał się w chłodnicy absorpcyjnej z doprowadzanym do niej dwutlenkiem węgla zraszanym wodą.

Na zakończenie, przy ciągłym ogrzewaniu uruchomiono barbotkę powietrzną w celu maksymalnego usunięcia amoniaku ze środowiska reakcji, ze względu na istotne znaczenie tego dla procesu filtracji.

Od początku do końca procesu strącania, skład katalizatora pod względem stosunku miedzi do cynku i glinu pozostawał taki sam. Ta sama była również kolejność wytrącania się tych składników. Jednak na początku strącania, zwłaszcza w niższej temperaturze, miedź i cynk mają skłonność wytrącania się w postaci wodorotlenków a nawet częściowo węglanów. Z tego osadu, jak stwierdzono, można uzyskać katalizator o znacznie niższym ciężarze nasypowym, co jest bardzo istotne dla procesu niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla.

#### e) Filtracja I-stopnia.

Po napełnieniu mieszalnika naporowego zawiesziną katalizatora, uruchomiono mieszadło i całość podgrzano do temperatury 70°C. Tak przygotowaną zawieszinę podawano za pomocą pompy wirowej na dokładnie złożoną prasę filtracyjną. Proces filtracji rozpoczęto przy całkowicie otwartym boczniku. Na prasie pozostawał osad wodorotlenków (tlenków) miedzi, cynku i glinu.

Natomiast przesącz będący głównie roztworem węglanu sodu o stężeniu około 8% i śladami miedzi, glinu i cynku, kierowany był do zbiornika stożkowego, celem wykorzystania między innymi w procesie otrzymywania aktywnego tlenku cynku. Po zakończeniu filtracji I-stopnia przez prasę przepuszczano około 1 m<sup>3</sup> wody zdeminielizowanej w celu wypłukania resztek węglanu sodu.

Po przepłukaniu osad z prasy zrzucano do rozbietniacza i po rozmieszaniu w wodzie zdeminielizowanej zawieszinę kierowano na II stopień filtracji, po czym następowały dalsze etapy prowadzące do otrzymania właściwego katalizatora.

## Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tlenkowego katalizatora miedziowego na drodze strącania tlenkowego osadu miedzi, cynku i glinu z roztworów soli za pomocą alkaliów, **znamienny tym**, że do roztworu miedzi w węglanie amonowym wprowadza się mieszaninę glinianu sodu i cynkanu sodu oraz wodorotlenku sodu

o stężeniu wynoszącym korzystnie 217 g NaOH/litr, 67 g Zn/litr i 16,7 g Al/litr, w temperaturze  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , z zachowaniem, po zakończeniu strącania pH około 8, po czym usuwa się amoniak ze środowiska reakcji a osad poddaje się dalszej przeróbce na drodze wielostopniowego przemywania, suszenia i tabletkowania.