



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106773.3

[51] Int.Cl⁴
B01D 53/36

[43] 公开日 1989年4月26日

[22] 申请日 88.9.20

[30] 优先权

[32] 87.9.21 [33] DE [31] P3731688.5

[71] 申请人 底古萨有限公司

地址 联邦德国哈瑙 1

[72] 发明人 克劳斯·迪勒 汉斯·米幸格

海尔伯特·米勒 约瑟夫·来得

文茨尔·科恩 鲁道夫·斯皮尔曼来诺

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 杜京英

E01J 8/04 F23G 7/06

F23J 15/00

说明书页数: 20

附图页数: 1

[54] 发明名称 含有烃类、卤代烃类和一氧化碳废气的催化转化方法

[57] 摘要

现介绍一种生产后产生的废气, 例如氯乙烯合成过程中产生的废气的催化转化方法。这些废气用一种氧化分裂型催化剂和一种氧化燃烧型催化剂进行依次升高温度的处理。本发明也涉及实施该方法的装置。

权 利 要 求 书

1. 一种含有烃类，卤代烃类和一氧化碳的废气特别是氯乙烯合成中产生的废气的催化转化方法。其特征在于，上述废气在 $300-800^{\circ}\text{C}$ ，较好的是在 $350-730^{\circ}\text{C}$ 首先通过含有氧化分裂型催化剂的第一夹层，然后再通过含有氧化燃烧型催化剂的第二夹层。

2. 权利要求1所述的方法，其特征在于，第一夹层的催化剂的催化活性物质是：氧化铝，二氧化硅，硅酸铝和/或一种沸石，还选择性的含有0.1—20%（重量百分比）的下列一种或一种以上元素Ba, Mg, Cu, Cr, Mn和Ni的氧化物。

3. 权利要求1所述的方法，其特征在于，第二夹层的催化剂的催化活性物质是：Pt和/或Pa，或Pt和Rh。

4. 权利要求3所述的方法，其特征在于Pt与Pa可推荐的重量比为1:5至5:1，Pa与Rh可推荐的重量比为5:1至20:1。

5. 权利要求1—4的方法，其特征在于，第一夹层和/或第二夹层的催化剂可设计成催化剂物料的未成形或成形的疏松床体形式，或载上催化活性组分的载体形式，或涂敷上催化活性组分的助催化剂载体材料的一个块体形式，或一个载上催化活性组分的块体形式，或一个含有助催化剂的块体形式，或一个含有催化剂物料本身的块体形式。

6. 权利要求1—5中的方法，其特征在于，采用双层床方式或采用彼此隔开一段距离的方法来安装这两种催化剂。

7. 权利要求1—6中的方法，其特征在于，所述的废气穿过装

有两夹层催化剂的环形构件。

8. 权利要求7的方法，其特征在于，这种环形构件是圆柱形的。

9. 权利要求8的方法，其特征在于，所述废气从外向内或从内向外地穿过圆柱形构件。

10. 权利要求1—9中的方法，其特征在于，所述的催化剂夹层可设计成为一种疏松物料的床体形式和/或一个块体形式。

11. 权利要求10的方法，其特征在于，这些块体催化剂或它与疏松物料床体的一种结合是装成多边形的。

12. 权利要求1—11的方法，其特征在于，在一个靠净化的废气加热的热交换器中，对待净化废气进行预热。

13. 权利要求1—12中的方法，其特征在于，用外部加热法将待净化废气加热至催化剂的初始温度。

14. 权利要求1—13中的方法，其特征在于，该转化反应在常压至10巴的过压条件下进行。

15. 根据前述一种或一种以上的权利要求中的方法实施的装置，其特征在于，圆柱形反应器内腔1有一个由环形底座2限定的圆孔3；还具有一套构件，它位于环形底座之上使其不透气并由顶盘4将其顶部密封；其中圆筒7，8和9位于环形底座之上，这三个圆筒一个套一个的放置且彼此的间隔与可容纳疏松状催化剂物料的两个环形夹层5和6的厚度相一致。这三个圆筒外壳是有孔的，其中第一个即内筒7与下面的圆孔3的边缘10平齐，第二个筒8分离了两个催化剂夹层，外筒9距反应器内壁或是以等距离或是向上增大的距离形成一个环形空间11；反应器内腔底部的一个混合预热区域13与热

换热器 1 2 的第二个面（上面）相接且其中有管道 1 4 将热气流从侧面送入到区域 1 3；一个废气管道 1 6，它与反应器内腔的上部空间 1 5 相接并导向叉口 1 7，从叉口 1 7 有一个分管道 1 8 与加热介质的热交换器的入口相接，另一个分管道径由一个阀门 1 9 与该装置的废气出口 2 0 相连，为加热介质用的热交换器的出口连接器经由管路 2 1 直接与废气出口 2 0 相连，热交换器的第一面与提供待转化废气的管道 2 2 相接。

1 6. 根据权利要求 1 5 的装置，其特征在于，两个催化剂层包含块体催化剂和/或疏松的催化剂物料。它们彼此可一个置于一个之上的排列。通过圆筒 7，8，9 的改装，权利要求 1 5 的圆柱形存放构件可用一种已知的用于块体或疏松物料床体的存放构件的多边形排列来改装。

1 7. 权利要求 1 5 或 1 6 中的装置，其特征在于，为使从热交换器中排出的待转化废气预热至初始温度，则提供热气流的管道不通向区域 1 3 而通入反应器内腔的上部空间 1 5。

含有烃类、卤代烃类和一氧化碳废气的催化转化方法

本发明涉及一种含有烃类、卤代烃类和一氧化碳的废气，特别是氯乙烯合成的生产中产生的废气的催化转化方法。本发明还涉及实施该方法的装置。

除了由于 SO_2 ， NO_x 引起的空气污染不断增加以外，烃类特别是卤代烃类的排放也成为严重的问题。例如氯乙烯的生产过程中，所产生的废气在某些情况下含有极其有毒的物质。为满足1986年修订的德国空气净化规定（the German Clean Air Regulation）中的排放标准，最好的解决办法是添加废气净化。

在减少空气污染物排放的许多办法中，最初使用了热净化法或催化净化法，因为使用这些方法可以达到特别高的净化效能。

至于热燃烧，应去除的污染物在燃烧室内，用最高 1500°C 的温度提供所需能量进行氧化反应。（VDI 525号报告，废气净化的催化法和热处理法，1985年3月7—8日会议，VDI-Verlage 杜塞尔多夫，1985年，P347）。

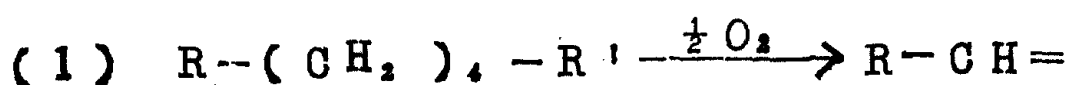
在上述方法中，废气在燃烧室的停留时间至少是1秒（VDI 1. c. p. 347页）。从经济方面考虑，热净化法仅仅有利于高浓度的污染物的处理。值得注意的缺点在于产生并维持这种转化温度

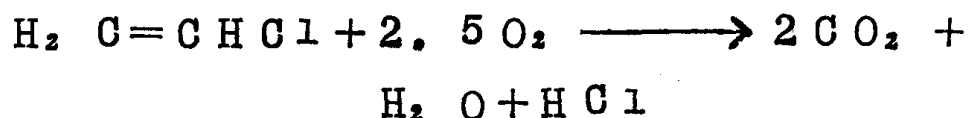
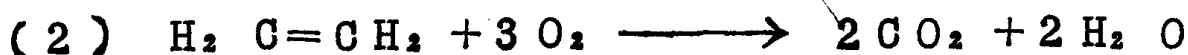
所需的费用和燃烧过程中释放的热能不能总被充分地利用。

通常采用贵金属催化剂，温度约300—700℃，停留时间最多0.3秒来进行催化燃烧。它更适用于低浓度污染物的处理。与热处理法相比它显示出显著低操作费用的特性（VDI 1. c. p. 75）。然而，使用此种催化法也有一定的局限性，即由于因过热负荷的影响或因废气中存在催化剂毒剂而减低化学活性的影响可能减少催化剂的活性。（VDI 1. c. p. 75）。

当氯乙烯的生产过程中使用廉价的废气催化净化法时，应达到的目的是采用生产过程中的措施从而确保催化剂具有低的热负荷并尽可能阻碍催化剂的中毒。

本发明涉及一种含有烃类，卤代烃类和一氧化碳的废气，特别是氯乙烯合成过程中产生的废气的催化转化方法。该方法的特征在于，该废气在300—800℃，较好的是在350—730℃首先通过含有氧化分裂型催化剂的第一夹层，然后再通过含有氧化燃烧型催化剂的第二夹层。在这种方法中废气输入的温度必须在催化剂初始温度之上。为达到充分地转化，即刻进入第一夹层之前的废气温度必须不低于300℃，在两夹层中也不能超过800℃以避免催化剂的热损失。在这些催化剂夹层中长链的，芳香族—脂肪族的烃类（1）氧化分裂成为小分子，非饱和的或饱和的、卤代烃类（2）氧化燃烧成为二氧化碳（3），一氧化碳也氧化成二氧化碳（3），





原则上，所有文献中列举的和惯用的废气的催化净化法均可用于这种用途。本发明也使用某些从文献本身中获知的组合催化剂。

原则上，所有已知的为有机化合物的氧化分裂而选用的催化剂体系均可用于第一夹层。在这种含有烃类，卤代烃类和一氧化碳的废气特别是从氯乙烯合成中产生的废气的催化转化的特殊情形中，采用一种仅发生部分转化的催化剂就显得格外重要。具体地说，在排除空气条件下，这里的反应过程是氧化分解、脱卤和脱卤化氢，所含的杂质例如脂肪烃类和芳香烃类；氯代烃类例如氯乙烷，氯乙烯和1，2-二氯乙烷等等均已完全转化；象氯甲烷和甲烷这类物质仅仅部分地转化，一氧化碳实质上完全不转化。

由于通过第一层的预转化，大量的反应热已经释放出，这意味着伴随着载体和催化活性相的烧结，在活性很高的第二种催化剂的后续层中所出现的温度高峰可完全避免；这对于该催化剂的使用寿命是很有利的。

另外，第一夹层中相对非敏感型的催化剂对于装置及管道中的重金属和其它催化剂毒剂起着过滤器的作用。该催化剂受其表面状态的影响，在反应过程中它具有阻碍在其表面上生成氯原子的性质，从而实际上保护了第二夹层中后续的，敏感型催化剂不致中毒。特别适用

于第一夹层的催化剂的催化活性物质是氧化铝，二氧化硅，硅酸铝和／或沸石，以及选择性地含有一种或一种以上元素Ba，Mg，Cu，Cr，Mn和Ni的氧化物的0.1—20%（重量百分比）。

为使热稳定的烃类、卤代烃类尽可能完成转化以及使一氧化碳氧化可使用第二夹层催化剂。此种催化剂必须具有高的氧化效能。原则上，可使用非贵金属催化剂或固体催化剂，例如：贵金属催化剂当第二夹层催化剂的催化活性物质是铂和／或钯或铂和铑时能获得特别好的效果。在这种情况下，铂和钯可推荐的重量比为1：5—5：1，铂和铑可推荐的重量比为5：1—20：1。

下述种种设计均可用作第一夹层和／或第二夹层的催化剂。第一夹层和／或第二夹层的催化剂当设计成一种催化剂物料的不成形或成形的疏松床体形式，或载上催化活性组分的载体形式，或涂上催化活性组分的助催化剂载体材料的一个块体形式，或一种载上催化活性组分的块体形式，或一种含有助催化剂物料的块体形式，或一个含有催化剂物料本身的块体形式时均已证明是适宜的。

这些不成形或成形的疏松物料可以下述几种形态存在。例如，小颗粒状，小丸状，球状，小片状，挤压物状，挤压模塑，空心绳状，线状物，格栅状或任意成形的设计。它们靠浸渍，注入或喷雾注入，喷射或通常惯用的方法提供给活性成分。当使用多孔载体材料时，催化活性组分可均匀地分布在整個模上，较好的是浓缩于外表面。为加强其结构，这种所谓的涂敷型催化剂，也可以有一个由固体材料构成的惰性芯核。例如， α -Al₂O₃或堇青石，例如以球形或蜂窝状的形式。

通过特定的可使两夹层催化剂相互配合反应的方法，催化剂可具良好的使用寿命，甚至在第二夹层中使用更敏感的贵金属亦可如此。迄今为止采用这种形式的催化剂在惯用的单层床工艺中是无法实现的。

按照本发明所述方法的一个很适宜的实施方案是将两种催化剂安装成双层床或彼此隔开一定距离。两层床实施方案的特点是特别节省空间因而使装置造价低廉。另一方面，双层床彼此隔开一段距离的装配，由于废气的湍流可确保它在进入第二夹层之前即可获得更均恒的温度分布。另外，如果废气具有高热值，为保护第二夹层的催化剂不致过热，按照上述设备使用某种冷却气体（例如喷射空气）亦可有良效。两夹层催化剂之间的间隔可依所需来选择，它的上限仅由装置尺寸确定。

为确保废气在可得到的反应器内部有尽可能大的流动区域，本发明的一个适宜的实施方案是：废气通过装有两夹层催化剂的一种环形构件。该环形构件是圆柱体的。在这种情况下可选择流动方向，以便废气从外向内或从内向外地通过圆柱体设备。这些催化剂夹层可设计成一种疏松物料床体和/或一个块体装置。这类块体可包括陶土，也可采用蜂窝状的惯用金属。如果使用块体或疏松物料床体或一种它们的结合，这些夹层可安排成多边形形式，在这种情况下，三角形到八角形均适合于作这个多边形的底面，这样保留环形空间是可能的。

催化转化过程中产生的热量可被用于热交换器中待净化废气的预热。这种热交换器是由净化后的废气加热的。

由于混合物的化学反应具有不同的活化能，待净化的废气通常暂时加热至催化剂的初始温度。为达到首先与废气接触的低活性催化剂

(在第一夹层中)的初始温度,在本申请中是在反应开始时靠外部加热至约400℃。适宜的外部加热的可能类型有:例如,气体燃烧器,红外灯(IR lamps),用电极点火(通过一个热源(heat nest)产生并传播),或其它能源。如果待转化的废气热值有足够的高,如果适宜地排出该废气,则反应可在达到初始温度之后无需外部加热下进行。

在废气催化燃烧过程中,压力条件并不重要。这种转化反应可在常压至10巴的过压条件下进行。

本发明还涉及到一个实施本发明所述方法的简单方便的装置。这个由附图所示装置的特征在于,圆柱形反应器内腔1具有一个由环形底座2限定的圆孔3;还具有一套构件,该构件位于环形底座之上使之不透气并且在顶部由顶盘4密封;其中圆筒7,8和9位于环形底座之上,这三个圆筒一个套一个的放置且彼此的间隔与可容纳疏松状催化剂物料的两个环形夹层5和6的厚度相一致,这三个筒的外壳是有孔的,其中第一个即内筒7与下面的圆孔3的边缘10平齐,第二个筒8分离了两个催化剂夹层。外筒9距反应器内壁或是以等距离或是向上增加的距离形成一个环形空间11,在反应器内腔底部的一个混合预热区域13与热交换器12的第二个面相接且其中有管道14将热气流从侧面送入区域13;一个废气管道16,它与反应器内腔的上部空间15相接并导向叉口17,从叉口17有一个分管道18与为加热介质的热交换器的入口相连,另一个分管道通过一个阀门19与该装置的废气出口20相连,为加热介质用的热交换器的出口连接器经由管路21直接与废气出口20相连,热交换器的第一面与待转化废气的供给管道22相接。

以上描述的装置可以改变形式。这样两个催化剂夹层可包含块体催化剂和/或疏松状催化剂物料。它们彼此可一个置于一个之上的排列。通过圆筒7，8，9的改装权利要求15的圆柱形存放构件可用一种已知的用于块体或疏松床体的存放构件的多边形排列来进行改装。

如果准备将仅仅从热交换器中排出的待转化的废气预热至初始温度，则可以改变该装置的流动方向以便使提供热气流的管道不通向区域13而通入反应器内腔的上部空间15。

下面进行附图所示装置的实施方案的说明：

待转化废气径由22进入热交换器12中，然后进入到混合及预热区13，在该区域借助管道14提供的热气流将废气预热至催化剂必须的初始温度。这种热气流是在燃烧装置中借助甲烷与混合空气的燃烧产生的。如果需要，可将二次空气输送至燃烧器中。

然后预热后的废气全部通过催化剂的夹层6和5，夹层6是一种用于氧化分裂的催化剂，夹层5是一种贵金属氧化催化剂。转化后的废气可借助环形空间11，上部空间15及管道16，离开反应器，而后通过控制阀门19适宜的开口，全部地或部分地径由热流管道18进入至热交换器中作为热介质。在该装置所示的实施方案中，环形空间11成圆锥体向上方展宽，这样的构造改善了净化废气的流动条件，使这些废气可沿着体积增加的催化剂构件的器壁向上越过环形空间11。

如果反应器中发热量较高则实际上可省去废气的循环。净化后的废气在加热器12中冷却，最后经管道21直接从装置的废气出口20中送出。这种废气流可以输送到一个热回收系统。

参考下面实施方案进一步阐述本发明。

实施例 1:

1. 1. 层 1 的催化剂:

用于层 1 的催化剂是市售的 SiO_2 载体 (Messrs. Sudchemie, 载体 "KA 3", 4—5 mm 的球, 松密度 0.6 g/l , 比表面约为 $170 \text{ m}^2/\text{g}$)

1. 2. 层 2 的催化剂:

将 1000 g 的 γ -氧化铝球 (Messrs. Rhone-Poulenc "SCS 250", 直径 4—6 mm, 松密度: 0.71 g/l , 比表面: $253 \text{ m}^2/\text{g}$) 导入含有 300 ml 蒸馏水 (相当于载体对水有 $2/3$ 的吸收率) 的一个浸渍容器内, 然后用 150 ml 含有 Pt/Rh 的溶液进行浸渍。这种贵金属溶液含有 0.5 g 浓度为 16% 的 RhCl_3 溶液 (相当于 0.08 g 的 Rh) 和 6.4 g 浓度为 25% 的 H_2PtCl_6 溶液 (相当于 1.6 g 的 Pt), 并已用 10% 的 Na_2CO_3 溶液进行了预中和以使蒸馏水稀释到 150 ml 的浸渍液中的 pH 值为 6。当多孔的载体充分地吸收了贵金属溶液时, 将此催化剂在 120°C 干燥至恒重, 然后在 400°C , 在 95% 体积的 N_2 和 5% 体积的 H_2 组成的混合气下还原 4 小时。完成后的催化剂含有 0.16% 重量的 Pt 和 0.008% 重量的 Ph 。

1. 3. 含有 CO , 乙烯和氯乙烷的混合实验气在实验室的反应器中的转化。

一个由耐热钢构成的管形反应器, 用 38 cm^3 (相当于 10 cm 厚的层) 由上文 1. 1 和 1. 2 中制备的两种催化剂中的每

一种充填，使其形成一个双层床构件。在不同的气体入口温度下，将组合催化剂与混合实验气一起送入第一催化剂层恒定负载（ $WHSV = 15,000 \text{ h}^{-1}$ ），混合实验气含有1%体积的CO，0.7%体积的乙烯，0.5%体积的氯乙烷和剩余体积的空气。达到的转化率是在气体进入第二层以后测量的。（结果见表1）。在下述实施例中，依靠这种组合的催化剂，温度高峰仅发生在这些反应夹层之内。高于层1的气体入口的温度，最高可达到300℃。

实施例2；

2.1. 层1的催化剂

用于层1的催化剂是市售的 γ -氧化铝球（Messrs. Rhone-Poulenc, “SCS250”，直径2.4—4mm，松密度0.71g/cm³，比表面253m²/g，总孔隙体积52.2cm³/100g）。

2.2 层2的催化剂

由蜂窝状的堇青石载体（Messrs. Corning, 400孔/英寸²，近似的组成为：14.0%重量的MgO，35.4%重量的Al₂O₃，49.6%重量的SiO₂）构成的一个钻孔芯（直径20mm，长度120mm）用浓度为30%的 γ -氧化铝的水悬浮液淋洗若干次。而每一次淋洗以后都需在200℃及热空气下干燥2小时。在700℃进行调整是最有效的。然后涂在载体上（水吸收率14%）的Al₂O₃，再浸渍到下述组成的溶液中。即在1000ml溶液中含有：

71.4g的H₂PtCl₆（25%的Pt $\triangleq$ 17.85g的Pt）

22. 3 g 的 RhCl_3 (16% 的 $\text{Rh} \hat{=} 3.57 \text{ g}$ 的 Rh)

该溶液用浓度为 10% 的 NaOH 将 pH 值调至 6。

干燥后, 此载体载有 0.3% 重量的贵金属, 其中贵金属的重量比为 $\text{Pt} : \text{Rh} = 5 : 1$ 。最后, 所淤积的贵金属化合物在氢气流中, 在 500°C 温度下还原一小时。这样制备好的催化剂的比表面是 $24 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

2.3. 类似于实施例 1.3 的催化剂实验

(结果见表 1)

实施例 3:

3.1. 层 1 的催化剂

在实施例 2.2 中提及的堇青石载体用浓度为 30% 的 γ -氧化铝和氧化镁 (重量比 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 3 : 1$) 的水悬浮液淋洗若干次。在每次淋洗后均在 200°C 下在热气流中干燥 2 小时。然后在 600°C 下进行调整。然后将这种方式处理后的载体 (水吸收率 18.6%) 浸没在 1000 ml 蒸馏水中含有 60 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的溶液中, 在 200°C 下干燥之后, 在 600°C 及空气流中调整 3 小时。完成后的催化剂含有 3.5% 重量的 Mg 和 0.56% 重量的 Ba 。

3.2 层 2 的催化剂

将 200 g γ -氧化铝球 (Messrs. Rhone-Poulenc, "SGS 79", 直径 2.4—4 mm, 松密度 $0.67 \text{ g} / \text{ml}$, 比表面 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$) 导入到含有 60 ml 的蒸

馏水（相当于载体对水有2/3的吸收率）的一个浸渍容器内。然后用30ml含Pd/Pt溶液进行浸渍。该贵金属溶液含有7.5g浓度为20%的 H_2PdCl_4 溶液（相当于1.5g的Pd）和1.2g浓度为25%的 H_2PtCl_6 溶液（相当于0.3g的Pt），并已用10%的 Na_2CO_3 溶液将该溶液进行了预中和使之在用蒸馏水稀释至30ml的溶液中pH值为6。

干燥并按实施例1·2中所述的方法还原后，完成后的催化剂含有0.75%重量的Pd和0.15%重量的Pt。

3·3与实施例1·3类似的催化剂实验。

（结果见表1）

实施例4

4·1 层1的催化剂

类似于实施例3·1

4·2 层2的催化剂

此催化剂用实施例2·2描述的方法制备，但选用下列组成的浸渍液。即1000ml溶液中含有：

71.4g的 H_2PtCl_6 。（25%的Pt $\hat{=}$ 17.85g的Pt）

17.85g的 H_2PdCl_4 。（20%的Pd $\hat{=}$ 3.57g的Pd）

完成的催化剂载有0.3%重量的贵金属。其中Pt与Pd的重量比为5：1。

4·3 类似于实施例1·3的催化剂实验

（结果见表1）

实施例5

5.1 层1的催化剂

将100g环状 Al_2O_3 挤压物(“AL3996R” Messrs. Harshaw, 松密度 $0.5-0.75\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面 $200\text{m}^2/\text{g}$, 总孔隙体积约为 $0.69\text{cm}^3/\text{g}$)首先用70ml蒸馏水中含有60g的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液浸渍, 而后在 110°C 干燥至恒重, 用这种方法预浸渍过的载体再用24ml蒸馏水中含有60g的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液进行再次浸渍, 而后在 110°C 下重新干燥。最后在空气流中和逐渐增加的温度下, 即,

在 200°C 下15分钟

在 300°C 下15分钟

在 400°C 下15分钟

在 500°C 下35分钟

进行煅烧。

完成后的催化剂含有20%重量的Ni。

5.2 层2的催化剂

将200g实施例3.2中提及的载体用一种溶液进行浸渍。该溶液是将4g浓度为25%的 H_2PtCl_6 的溶液用蒸馏水稀释至90ml得到的。

在 120°C 干燥, 并使用95%体积的 N_2 和5%体积的 H_2 组成的混合气在 500°C 下还原3小时后, 完成的催化剂含有0.5重量的Pt。

5.3 类似于实施例1.3的催化剂实验.

(结果见表1)

实施例6

6.1 层1的催化剂一类似于实施例2.1.

6.2 层2的催化剂

将200g实施例3.2中提及的载体用一种含有5g浓度为20%的 H_2PdCl_4 溶液进行浸渍。它已用浓度为10%的NaOH进行预中和，使之在用蒸馏水稀释至90ml的溶液中pH值达4。

在120℃干燥，并用混合气(95%体积的 N_2 和5%体积的 H_2)在250℃对催化剂进行还原后，完成后的催化剂含有0.5%重量的Pd。

6.3 类似于实施例1.3中的催化剂实验，但是是在10巴的绝对压力下，且一旦达到初始温度即停止向反应器供热。因转化反应的发热量足以维持反应继续进行，而无需再供热。(结果见表1)。

实施例7

7.1 层1的催化剂

用于层1的催化剂是市售的 γ -氧化铝球(Messrs. Rhone-Poulenc, "SCS 250", 直径6-8mm, 松密度 $0.69g/cm^3$, 比表面 $253m^2/g$)。

7.2 层2的催化剂

将50kg的 γ -氧化铝球(Messrs. Rhone-

Poulence, "SCS79", 直径2.4—4 mm, 松密度 0.67 g/cm^3 , 比表面 $80 \text{ m}^2/\text{g}$)。首先导入一个含有15 l 蒸馏水(相当于载体对水的吸收率为2/3)的旋转浸渍容器内, 而后用7.5升含Pd/Pt的溶液进行浸渍。具体地说, 此贵金属溶液含有375 g 浓度为20%的 H_2PdCl_4 溶液(相当于75 g 的Pd)和300 g 浓度为25%的 H_2PtCl_6 溶液(相当于75 g 的Pt)。它已用约2.25升浓度为10%的 Na_2CO_3 溶液预中和至pH值为6; 并用蒸馏水将该溶液稀释至7.5升。

一旦贵金属溶液由载体充分吸收, 即将此催化剂在 120°C 干燥至恒重, 再用混合气(95%体积的 N_2 和5%体积的 H_2) 及 400°C 温度下使其还原3小时。完成的催化剂含有0.15%重量的Pd和0.15%重量的Pt。

7.3 在中试反应器中废气的转化。该废气是从工业规模的氯乙烯生产中产生的。

将60 l 在上文7.1中提及的氧化铝球填入由附图所示的环形双层床反应器的第一夹层, 将70升上文7.2中描述的贵金属催化剂填入该反应器的第二夹层。加热阶段完成后, 该中试反应器是在各种温度下和各种用VCM工厂的工业废气的负载下操作的。

在整个实验阶段, 燃烧器中始终保持着,

甲烷 $6 \text{ Nm}^3/\text{h}$

用于燃烧的空气 $75 \text{ Nm}^3/\text{h}$

由于物料的原因, 热燃烧气可用 $320 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 的二次空气稍

微冷却一下。某些实验装置及实验结果收集于表2中。

实施例8

8·1 层1的催化剂一类似于实施例7·1

8·2 层2的催化剂

将50公斤 γ -氧化铝球(Messrs. Rhone-Poulenc, "SCS 250", 直径4—6 mm, 松密度0.71 g/l, 表面积253 m²/g)导入15升蒸馏水中, 再用7.5升含Pt/Rh溶液进行浸渍。这种贵金属溶液含有25 g浓度为16%的RhCl₃溶液和250 g浓度为25%的H₂ PtCl₆溶液。它已用500 ml浓度为10%的Na₂CO₃溶液预中和直至pH=6, 并用蒸馏水稀释至7.5升。

当载体充分地吸收了这种贵金属溶液时, 将此催化剂置于120℃下干燥至恒重, 然后在400℃及在混合气(95%体积的N₂, 5%体积的H₂)中还原4小时。完成后的催化剂含有0.125%重量的Pt和0.008%重量的Rh。

8·3 氯乙烯的工业化生产中产生的废气在中试反应器中的转化

上述提及的催化剂用实施例7表述的带有配料不变的燃烧器的环状双层床反应器进行实验, 但仅供给240 Nm³/h的二次空气。典型的实验装置和结果收集于表3中。

表 1 实验条件和在净化后的废气中 CO, 乙烯和氯乙烯达到的残余浓度
(实验室中的实验)

	温度 (°C) 在层 I 前	在净化后的废气中的残余含量			压力 (bay)
		CO (PPM)	C ₂ H ₄ (%)	C ₂ H ₅ Cl (%)	
实施例 1	300	7.1	0.6	7.6	1
	400	3.3	< 0.1	1.1	1
2	300	17.6	4.5	12.7	1
	600	2.7	< 0.1	< 0.1	1
3	300	3.0	< 0.1	8.8	1
	400	1.2	< 0.1	0.2	1
4	500	11.2	1.1	5.9	1
	600	7.4	< 0.1	1.1	1
5	300	10.8	0.8	9.0	1
	500	2.6	< 0.1	< 0.1	1
6	300	6.7	0.2	6.8	20
	400	3.1	< 0.1	0.6	10
	未对反应器供热	29.2	1.3	9.3	10

表2 实验条件, 污染物的组成和已净化气(实施例7)*)
(中试装置)

实验	1		2		3		4	
	300		300		300		650	
废气流 (Nm ³ /h)	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后
温度	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后
(°C)	510	650	450	600	435	575	460	675
CO	0.83% (体积)	7.2 PPm	0.85% (体积)	9 PPm	0.83% (体积)	12 PPm	0.81% (体积)	37 PPm
CH ₄	61 PPm	2 PPm	61 PPm	23 PPm	65 PPm	30 PPm	76 PPm	3 PPm
C ₂ H ₄	0.44% (体积)	5 PPm	0.54% (体积)	16 PPm	0.56% (体积)	10 PPm	0.57% (体积)	5 PPm
C ₂ H ₆	0.10% (体积)	<1 PPm	0.06% (体积)	5 PPm	0.09% (体积)	11 PPm	0.08% (体积)	<1 PPm
CH ₃ Cl	5 PPm	<1 PPm	5 PPm	<1 PPm	3 PPm	<1 PPm	4 PPm	<1 PPm
VCM	21 PPm	<1 PPm	17 PPm	<1 PPm	17 PPm	<1 PPm	25 PPm	<1 PPm
C ₂ H ₅ Cl	0.16% (体积)	<1 PPm	0.014% (体积)	<1 PPm	34 PPm	<1 PPm	0.013% (体积)	<1 PPm
1,2-EDC	2 PPm	<1 PPm	20 PPm	<1 PPm	1 PPm	<1 PPm	64 PPm	<1 PPm
芳香烃类	0.01% (体积)	<1 PPm	85 PPm	<1 PPm	65 PPm	<1 PPm	96 PPm	<1 PPm

*) 上述结果是持续几个月测定的, 因此, 当直接比较测量结果时, 必须考虑该催化剂的减活程度。

表2 实验条件, 污染物的组成和已净化的气体(实施例7)

实验 度气流 (Nm ³ /h)	5		6		7		8	
	650		650		1000		1000	
温度 (°C)	层1前	层2后	层1前	层2后	层1前	层2后	层1前	层2后
CO	448 0.84% (体积)	650 38 PPM	430 0.90% (体积)	600 29 PPM	410 0.83% (体积)	650 23 PPM	355 0.88% (体积)	576 25 PPM
CH ₄	65 PPM	6 PPM	64 PPM	14 PPM	53 PPM	12 PPM	58 PPM	18 PPM
C ₂ H ₄	0.44% (体积)	14 PPM	0.48% (体积)	22 PPM	0.47% (体积)	26 PPM	0.54% (体积)	21 PPM
C ₂ H ₆	0.06% (体积)	<1 PPM	0.06% (体积)	3 PPM	0.09% (体积)	<1 PPM	0.06% (体积)	26 PPM
CH ₃ Cl	4 PPM	<1 PPM	3 PPM	<1 PPM	6 PPM	<1 PPM	3 PPM	<1 PPM
VCM	21 PPM	<1 PPM	21 PPM	<1 PPM	22 PPM	<1 PPM	22 PPM	<1 PPM
C ₂ H ₅ Cl	0.01% (体积)	<1 PPM	67 PPM	<1 PPM	0.018% (体积)	<1 PPM	56 PPM	<1 PPM
1,2-EDC	0.012% (体积)	<1 PPM	0.017% (体积)	<1 PPM	6 PPM	<1 PPM	11 PPM	<1 PPM
芳香烃类	99 PPM	<1 PPM	0.045% (体积)	<1 PPM	0.014% (体积)	<1 PPM	86 PPM	<1 PPM

表3 实验条件, 污染物的组成和已净化的气体(实施例8)* (中试装置)

实验 废气流 (Nm ³ /h)	1		2		3		4	
	1100		1100		900		900	
温度	层1前	层2后	层1前	层2后	层1前	层2后	层1前	层2后
(°C)	490	730	440	670	500	710	425	650
CO	0.87% (体积)	34 PPM	0.85% (体积)	52 PPM	0.82% (体积)	25 PPM	0.86% (体积)	55 PPM
CH ₄	63 PPM	3 PPM	94 PPM	39 PPM	73 PPM	7 PPM	77 PPM	29 PPM
C ₂ H ₄	0.49% (体积)	2 PPM	0.45% (体积)	43 PPM	0.46% (体积)	5 PPM	0.53% (体积)	39 PPM
C ₂ H ₆	0.06% (体积)	<1 PPM	0.06% (体积)	2 PPM	0.05% (体积)	<1 PPM	0.05% (体积)	38 PPM
CH ₃ Cl	2.8 PPM	<1 PPM	3.3 PPM	<1 PPM	-	-	-	-
VCM	27 PPM	<1 PPM	27 PPM	<1 PPM	24 PPM	<1 PPM	24 PPM	<1 PPM
C ₂ H ₅ Cl	42 PPM	<1 PPM	43 PPM	<1 PPM	63 PPM	<1 PPM	74 PPM	<1 PPM
1,2-EDC	4 PPM	<1 PPM	62 PPM	<1 PPM	13 PPM	<1 PPM	0.010	<1 PPM
芳香烃类	51 PPM	<1 PPM	63 PPM	<1 PPM	89 PPM	<1 PPM	87 PPM	<1 PPM

*) 上述结果是持续几个月测定的, 因此当直接比较测量结果时, 必须考虑到该催化剂的减活程度。

表3 实验条件, 污染物的组成及净化后的气体(实施例8)

实验	5		6	
	700		700	
废气流 (Nm ³ /h)				
温度	层1 前	层2 后	层1 前	层2 后
(°C)	490	670	565	735
CO	0.82% (体积)	23 Ppm	0.83% (体积)	15 Ppm
CH ₄	74 Ppm	14 Ppm	72 Ppm	< 1 Ppm
C ₂ H ₄	0.49% (体积)	20 Ppm	0.38% (体积)	< 1 Ppm
C ₂ H ₆	0.06% (体积)	1 Ppm	0.06% (体积)	< 1 Ppm
CH ₃ Cl	-	-	-	-
VCM	57 Ppm	< 1 Ppm	23 Ppm	< 1 Ppm
C ₂ H ₄ Cl	22 Ppm	< 1 Ppm	66 Ppm	< 1 Ppm
1,2-EDC	< 1 Ppm	< 1 Ppm	1 Ppm	< 1 Ppm
芳香烃类	78 Ppm	< 1 Ppm	73 Ppm	< 1 Ppm

说明书附图

