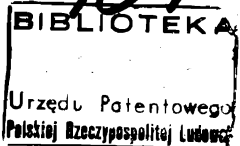
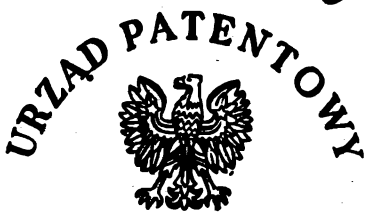


Opis wydano drukiem dnia 24 października 1963 r.

C106 1/34



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 47306

2606,8/50

Kl. 12 i 26

Kl. internat. C 01 b

Stamnicarbon N. V.

Heerlen, Holandia

Sposób fotochemicznego utleniania NO do NO₂

Patent trwa od dnia 25 lipca 1961 r.

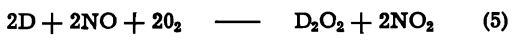
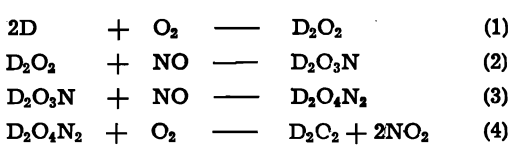
Pierwszeństwo: 28 lipca 1960 r. (Holandia)

Tlenek azotu występujący jako zanieczyszczenie w gazie koksowniczym powoduje tworzenie się żywici i trudności spowodowane zatykaniem przewodów i/lub urządzenia rozdzielczego do gazów. Proponowano już usuwanie NO z gazów koksowniczych przez szybkie utlenianie ozonem do NO₂, który wmywano z gazów, albo jako taki, albo w postaci żywicowatych produktów tworzących się przez reakcję NO₂ z dwuolefinami również zawartymi w gazie. Proponowano przy tym wytwarzać potrzebny ozon przez naświetlanie gazu promieniami ultrafioletowymi, przy czym zawarty w gazie tlen przechodził częściowo w ozon.

W celu otrzymania ozonu przez naświetlanie tlenu promieniami ultrafioletowymi próbowano stosować fale o długości 1850 Å lub co najmniej poniżej 2000 Å. Jak się okazało nie powstawał ozon, prawdopodobnie dlatego, że stężenie tlenu

w naświetlanym gazie koksowniczym było bardzo małe, mianowicie 0,5% objętościowych.

Pozwala to przypuszczać, że fotochemiczne utlenianie NO w gazie z węgla kamiennego nie prowadzi bezpośrednio do powstania NO₂, lecz że utlenianie to następuje poprzez nadtlenek dwuolefin, przy czym powstawanie tego nad-tlenku określa szybkość procesu utleniania (Het Gas 1944, str. 87). Mechanizm reakcji można by przedstawić następującymi równaniami, w których D oznacza dwuolefinę



Stwierdzono, że ta pierwsza reakcja, a mianowicie powstawanie nadtlenu i w związku z tym utlenianie NO do NO₂, przebiega szczególnie szybko, jeżeli gaz zawierający tlenek azotu, tlen i dwuolefiny naświetli się światłem ultrafioletowym o długości fali w zakresie ponad 2000 Å tak, że nie powstaje ozon, przy czym rząd wielkości tej długości fali powinien odpowiadać najwyższej wartości krzywej ekstynkcji dwuolefiny znajdującej się w gazie.

Wpływ długości fali na utlenianie ustalono w ten sposób, że gaz naświetlano promieniowaniem ultrafioletowym, z którego działaniem filtru usunięto określone długości fal. Okazało się, że w przypadku obecności butadienu utlenianie NO miało miejsce tylko wtedy, jeżeli w świetle ultrafioletowym były obecne fale o długości 2050 — 2200 Å. Jeżeli gaz zawierał cyklopentadien zamiast butadienu, wówczas trzeba było stosować światło ultrafioletowe o długości fali 2400 — 2500 Å. Potrzebne długości fal odpowiadają najwyższej wartości krzywej ekstynkcji odpowiedniej dwuolefiny. Fakt, że do szybkiego utleniania NO do NO₂ potrzebna jest minimalna ilość dwuolefin wynika z poniższego doświadczenia, w którym mieszaninę, zawierającą pewną ilość N₂, 0,3% objętościowych O₂ i 0,25 części na milion NO oraz zmienną ilość butadienu naświetlano światłem ultrafioletowym o długości fali między 2050 — 3500 Å. Mieszanina gazów przepływała przy tym w ilości 60 l/godz. przez rurę kwarcową o długości 250 mm i średnicy 20 mm.

Wyniki podane są w poniższej tablicy.

Zawartość butadienu w % objętościowych	Całkowita ilość NO w molach	Znaleziona ilość NO ₂ w % w stosunku do maksymalnie osiągalnej ilości (2,0·10 ⁻⁴ mola)
0,0	2,0 × 10 ⁻⁴	0
0,001	"	64
0,005	"	100
0,01	"	100
0,05	"	100
0,1	"	100

Fotochemiczne utlenianie NO do NO₂ sposobem według wynalazku można stosować zarówno do analitycznego oznaczania NO w mieszaninach gazów jak też do usuwania NO z tych mieszanin gazów.

W przypadku jeżeli mieszaniny gazów nie zawierają dostatecznej ilości dwuolefin i tlenu należy wprowadzić te składniki dodatkowo. Odpowiednimi dwuolefinami są np. 1,3-butadien, 1,2-butadien, trans-1,3-pentadien, cis-1,3-pentadien, 1,3-cyklopentadien. Technicznie ważnym zastosowaniem jest szybkie utlenianie NO w gazie z węgla kamiennego i następnie wymywanie NO₂, ewentualnie wymywanie za pomocą oleju składników żywicznych utworzonych z NO₂ i obecnych w gazie dwuolefin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób fotochemicznego utleniania NO do NO₂ w mieszaninach gazów, zawierających dwuolefiny i tlen przez naświetlanie mieszaniny promieniami ultrafioletowymi, zwłaszcza przy oznaczaniu analitycznym NO lub przy usuwaniu NO z gazu koksowniczego, znamienny tym, że stosuje się fale o długości w zakresie 2000 — 3000 Å.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się promieniowanie ultrafioletowe o długości fali odpowiadającej najwyższej wartości krzywej ekstynkcji dwuolefiny znajdującej się w gazie.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że przy obecności w gazie większej ilości butadienu jako dwuolefiny stosuje się promienie o długości fal 2050 — 2200 Å, a przy obecności większej ilości cyklopentadienu jako dwuolefiny stosuje się promienie o długości fali 2400 — 2500 Å.

Stamicarbon N.V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy