



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 3.VI.1965 (P 109 366)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 12 i 21/04

MKP C 01 b 21/04

UKD 661.938.07

BIBLIOTEK

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Wojciechowski,
mgr inż. Zbigniew Gortel

Właściciel patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Blachownia
Śląska (Polska)

Sposób oczyszczania z tlenu gazów obojętnych

1

Dla szeregu procesów technologicznych wymagana jest atmosfera gazu obojętnego o bardzo wysokim stopniu czystości. Dla tych celów gazy techniczne jak azot, argon i inne poddawane są dodatkowemu procesowi oczyszczania dla usunięcia śladowych zanieczyszczeń tlenem.

Znane metody usuwania tlenu z gazów technicznych można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zalicza się wszelkie metody polegające na katalitycznym przeprowadzeniu reakcji wiązania tlenu z wodorem. W zależności od aktywności katalizatora, jego obciążenia, temperatury, nadmiaru wodoru można osiągnąć praktycznie całkowite usunięcie tlenu z gazu obojętnego. Do drugiej grupy należą metody polegające na przepuszczaniu gazu technicznego przez złożę zawierające substancje energicznie wiążące tlen.

Metody katalityczne mają te zalety, że katalizator nie biorący bezpośrednio udziału w reakcji nie zużywa się, o ile nie zostanie zdezaktywowany truciznami. Katalizatory zawierające metale szlachetne jak Pd, Pt, lub Co, Ni mogą pracować w temperaturach niskich, ale stosunkowo są bardziej podatne na zatrucie niż katalizatory żelazowe, miedziane i inne, które jednak wymagają stosowania temperatury kilkuset stopni. Metody te mają ograniczony zakres zastosowania w wypadkach gdy obok tlenu niedopuszczalna jest również obecność wo-

2

doru w gazie czystym. Dla ilościowego usunięcia tlenu wymagane jest dozowanie wodoru z pewnym nadmiarem tym większym im mniej precyzyjne są urządzenia dozujące. Dokładna automatyzacja dozowania w zależności od zmiennego odbioru gazu czystego i zwykle od zmiennej zawartości tlenu w gazie surowym jest zagadnieniem skomplikowanym pod względem technicznym.

Metody chemicznego wiązania tlenu, bez udziału wodoru gazowego pozwalają uzyskiwać gaz wolny od tlenu jak i wodoru. Metody te mają ograniczony zakres zastosowania ze względu na duże zużycie substancji wiążących tlen, lub konieczności częstego regenerowania ich przez redukcję wodorem.

Znane jest stosowanie katalizatora składającego się z miedzi metalicznej w postaci wiórów lub z miedzi osadzonej na nośniku. W temperaturze około 400—500°C miedź utlenia się do tlenku miedzi tlenem pobranym z przepływającego strumienia gazu technicznego. W osobnych cyklach tlenek miedzi redukuje się w strumieniu wodoru do miedzi metalicznej i powtarza się cykl odtleniania gazu. Miedź metaliczna ma również w pewnych warunkach własności przyspieszenia reakcji wiązania tlenu z wodorem, jednakże w stopniu znacznie mniejszym niż znane katalizatory palladowe, platy-

nowe, kobaltowe i inne zawierające metale szlachetne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że dzięki wprowadzeniu do katalizatora miedziowego składającego się z miedzi osadzonej w ilości od 1 do 80% na obojętnym nośniku, cynku w ilości 10 do 60% wagowych najkorzystniej 45 do 55% sumy metali, otrzymuje się katalizator o zwiększonej aktywności tak w kierunku przyspieszania reakcji wiązania wodoru z tlenem jak i dla reakcji chemicznej utleniania metalicznych składników katalizatora. Zwiększenie aktywności przejawia się obniżeniem dolnej granicy temperatury, przy której katalizator pracuje z dobrą wydajnością do około 180°C oraz zwiększeniem wydajności wiązania tlenu z katalizatorem. Tak przygotowany katalizator zdolny jest do odtleniania gazów w różnych układach.

W przypadku dozowania wodoru lub innego gazu redukującego do strumienia gazu przeznaczonego do odtleniania, w ilości nie mniejszej niż stechiometrycznej całkowita ilość tlenu ulega przereagowaniu według równania $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$.

Przy prowadzeniu procesu odtleniania bez udziału wodoru, całkowita ilość tlenu zostaje związana ze składnikami metalicznymi katalizatora. Okresowe wprowadzenie wodoru do strumienia gazu przepływającego przez katalizator przywraca całkowicie jego zdolność do odtleniania w następnym cyklu.

Przy wprowadzaniu wodoru w ilościach poniżej ilości stechiometrycznych dla wyżej wymienionej reakcji wodor całkowicie i bez reszty spala się kosztem tlenu zawartego w gazie surowym, zaś nadmiar tlenu wiąże się całkowicie ze składnikami metalicznymi katalizatora. Okresowe zwiększenie ilości wodoru powoduje redukcję utlenionego częściowo katalizatora i przywraca jego aktywność. Dla uniknięcia przebicia nadmiaru wodoru do gazu oczyszczonego pod koniec cyklu redukcji katalizatora gaz wylotowy kieruje się do atmosfery.

Sposób oczyszczania z tlenu gazów obojętnych według wynalazku pozwala oczyszczać gazy zawierające od 21% tlenu do zawartości tlenu w gazie poniżej 0,001%.

Przykład I. Katalizator przygotowano w następujący sposób: 685 g azotanu cynku — $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oraz 571 g azotanu miedzi — $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ rozpuszczono w 675 ml wody. Do roztworu wsypano 810 g aktywnego Al_2O_3 i pozostawiono w naczyniu przez 24 godziny. Po tym okresie nadmiar roztworu zlan z naczynia i katalizator wysuszono w około 100°C. Po wysuszeniu powtórzono operacje nasycania w roztworze jak wyżej i katalizator ponownie wysuszono i następnie wyprażono w temperaturze 200–300°C aż do zakończenia wydzielania brunatnych dymów tlenków azotu.

125 g katalizatora wsypano do ogrzanego elektrycznie szklanego reaktora rurowego $\varnothing$ 15 mm. Katalizator zredukowano w strumieniu azotu w temperaturze 200°C. Koniec redukcji określono

według zmiany koloru katalizatora z szarego na brunatny przesuwający się w kierunku przepływu wodoru.

Następnie w temperaturze 200°C przez reaktor przepuszczono azot zawierający 1% objętościowy tlenu z szybkością 500 l/godz. Przed wlotem do reaktora strumień azotu mieszano ze strumieniem wodoru o szybkości przepływu 10 l/godz. Stwierdzono całkowite przereagowanie tlenu. W gazie wylotowym nie stwierdzono zawartości tlenu przy czułości metody analitycznej do 5 ppm. Aktywność katalizatora praktycznie nie zmienia się w czasie. W przykładzie próbę odtleniania prowadzono przez 1000 godzin.

Przykład II. Przez reaktor wypełniony katalizatorem zredukowanym jak w przykładzie I przepuszczano w temperaturze 200°C z szybkością 500 l/h azot o zawartości 0,1% objętościowych tlenu. W gazie wylotowym w ciągu pierwszych 80 minut nie stwierdzono obecności tlenu. Po tym czasie zawartość tlenu stopniowo rośnie poczynając od 10 ppm.

Katalizator stopniowo zmieniał kolor z kierunku przepływu od brunatnego do szarostalowego. Czas odtleniania liczono od pojawienia się tlenu w ilości 10 ppm w gazie wylotowym. Po cyklu odtleniania katalizator ponownie zredukowano w strumieniu wodoru i cykle odtleniania azotu powtarzano w tych samych warunkach. Ilość związanego przez katalizator tlenu w jednym cyklu wynosiła około 6,5% lub 52 l/kg katalizatora.

Po wielokrotnym powtarzaniu cyklu redukcji i utleniania katalizatora, aktywność jego praktycznie nie ulega zmianom.

Przykład III. Przez reaktor wypełniony katalizatorem zredukowanym jak w przykładzie II przepuszczano w temperaturze 200°C z szybkością 500 l/h azot o zawartości 0,5% objętościowych tlenu. Przed wlotem do reaktora strumień azotu mieszano ze strumieniem wodoru o szybkości przepływu 4 l/godz. Po pewnym czasie na skutek niedomiaru wodoru katalizator utleniał się, co objawiało się stopniową zmianą jego koloru w kierunku przepływu od brunatnego do szarostalowego. Od tego czasu zawartość tlenu w gazie wylotowym stopniowo wzrastała powyżej 10 ppm i ten moment przyjmowano jako koniec cyklu odtleniania. Katalizator ponownie zredukowany w strumieniu wodoru odzyskiwał pierwotne zdolności odtleniania w dalszych cyklach. W kolejnych próbach cykl odtleniania do 10 ppm utrzymywał się w czasie około 80 minut a wyliczona średnia ilość związanego przez katalizator tlenu wynosiła około 6,5 l w jednym cyklu. Aktywność katalizatora praktycznie nie zmieniała się po wielokrotnie powtarzanych cyklach pracy.

Czas pracy katalizatora w cyklu odtleniania można przedłużyć w zależności od dokładności dozowania wodoru i zbliżania się do ilości stechiometrycznych w stosunku do tlenu zawartego w gazie surowym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania z tlenu gazów obojętnych na drodze katalitycznego przyspieszania reakcji spalania wodoru tlenem stanowiącym zanieczyszczenia gazu surowego i (lub) chemicznego wiązania tlenu z aktywnymi składnikami katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się miedź osadzoną

- w ilości od 1 — 80% na nośniku obojętnym i aktywowaną cynkiem w ilości 10 do 60% najkorzystniej 45 do 55% w stosunku do sumy zawartości metali w katalizatorze.
- 5 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces odtleniania prowadzi się z użyciem wodoru w ilości niższej lub (i) nie przekraczającej ilości stechiometrycznej w stosunku do tlenu obecnego w gazie surowym.