

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

78643

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 02.11.1972 (P. 158578)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1975

Kl. 12g, 4/01
12i, 2/30

MKP: B01j 11/00
C01b 2/30

C Z Y T E L N I A

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Krzysztof Kulicki, Wacław Muniak

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania mieszaniny do odtleniania gazów technicznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny do odtleniania gazów technicznych, takich jak azot, argon itd.

Znane są różne mieszaniny służące do uwalniania gazów technicznych od domieszek tlenu. Działanie ich polega na wiązaniu tlenu przez znajdującą się w nich miedź w postaci rozdrobnionej, umieszczoną na nośniku, lub bez nośnika np. w postaci kulek lub siatki, w temperaturach pracy powyżej 180°. Dużą zaletą miedzi jest łatwość jej regenerowania i stąd możliwość ponownego stosowania w procesie oczyszczania gazów. Rzadko jednak stosuje się czystą miedź ze względu na jej mało rozwiniętą powierzchnię. Zwykle więc znajdują zastosowanie sole miedzi osadzone na nośnikach, przechodzące pod wpływem obróbki w subtelnie rozdrobnioną miedź. Poza tym wprowadza się aktywatory, powodujące obniżenie temperatury utleniania miedzi do tlenku miedzi oraz zwiększenie wydajności reakcji w przeliczeniu na jednostkę masy substancji odtleniającej, co pozwala na zwiększenie obciążenia substancji.

Znane sposoby wytwarzania mieszanin odtleniających można podzielić na trzy grupy.

Do pierwszej grupy należą procesy oparte na nasycaniu porowatego nośnika solami miedzi i aktywatorami i następnie na prażeniu. Taki sposób podany jest np. w opisie patentowym nr 55943. Zgodnie z tym sposobem nośnik z Al_2O_3 nasycy się wodnym roztworem soli Ni, Cr i Cu, po czym poddaje prażeniu. Inny znany sposób tego typu polega na nasycaniu np. kulek $\gamma-Al_2O_3$ solami Cu i Ni i następnie prażeniu. Otrzymane tymi sposobami mieszaniny wykazują szereg wad. Stopień nasycenia nośnika miedzią jest mały, ponadto pory nośnika ulegają blokowaniu. Mieszaniny te pochłaniają tylko do około 1% tlenu licząc zwiększenie masy substancji odtleniającej w czasie procesu wiązania tlenu. Ponadto, wskutek stosowania amoniaków regeneracja mieszaniny jest uciążliwa ze względu na wydzielanie się gazowego amoniaku.

Do drugiej grupy należą sposoby otrzymywania mieszanin odtleniających oparte na mieszanii składników wiążących, takich jak bentonit lub kaolin z wodą, solami miedzi i aktywatorami, na pastylkowaniu tej mieszaniny i następnie prażeniu. Tego typu sposób omówiony jest w opisie patentowym nr 42682, polegający na zmieszaniu CuO z glinokrzemianami, uformowaniu tabletek i wyprażeniu ich w temperaturze do 800°C. Znane są

również tabletkowane mieszaniny odtleniające o nazwie R-020 lub R-021 firmy BASF. Wadą tych wszystkich tabletkowanych mieszanin jest mała ich porowatość, tak że po nasyceniu powierzchni dalsza dyfuzja tlenu do wnętrza tabletek zachodzi bardzo powoli.

Trzecią grupę stanowią sposoby wytwarzania mieszanin odtleniających, polegające na mieszanii składników wiążących, takich jak bentonit lub kaolin z wodą, z solami miedzi i aktywatorem i bezpośrednio po tym prażeniu. Do grupy tej należy np. sposób podany w opisie patentowym nr 52631, polegający na zmieszaniu azotanów cynku i miedzi oraz aktywnego Al_2O_3 , wysuszeniu i usunięciu tlenków azotu przez prażenie. Niedogodności związane z tą metodą wynikają z możliwości korodowania pojemników przez tworzące się aktywne tlenki azotu.

Znany jest również sposób omówiony np. w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3361 331, oparty na mieszanii zasadowego węgla miedzi z kaolinem, bentonitem lub montmorylenitem i wysuszeniu. W wyniku tego procesu otrzymuje się według tego patentu materiał o strukturze porowatej, odznaczający się dużą wytrzymałością mechaniczną oraz aktywnością reagowania z tlenem. Dane te jednak nie znajdują potwierdzenia w przeprowadzonych badaniach.

Wynalazek eliminuje wady i niedogodności związane ze znanymi sposobami otrzymywania mieszanin odtleniających umożliwiając wytwarzanie mieszanin odtleniających o wysokim stopniu porowatości i aktywności reagowania z tlenem, a ponadto o bardzo dobrej odporności mechanicznej. Te właściwości predystynują mieszaniny otrzymane sposobem według wynalazku do stosowania w warunkach przemysłowych.

Według wynalazku wytwarzanie mieszanin do odtleniania gazów technicznych prowadzi się w następujący sposób.

Zasadowy węgiel miedziowy, kaolin, węgiel manganawy, węgiel srebra i ewentualnie chlorek palladowy w postaci wodnego roztworu i/lub tlenek żelazowy miesza się ze szkłem wodnym, o stężeniu 39–42° Bé i z wodą destylowaną do konsystencji gęstej pasty i przepuszcza przez wyciągarkę zaopatrzoną w zespół otworów, do postaci wytłoczek o kształcie walca. Wytłoczki te kroi się na krótkie odcinki, suszy na powietrzu w temperaturze około 20°C, po czym poddaje redukcji w strumieniu azotu, zawierającego 20–50% wodoru, w temperaturze około 200°C. Dodatek chlorku palladowego nie jest niezbędny, jednakże ułatwia on redukcję komponentów mieszaniny. Podobnie, nie jest konieczna obecność tlenku żelazowego, lecz wpływa on korzystnie na obniżenie temperatury odtleniania gazu.

Stwierdzono, że korzystnie stosuje się następujące ilości produktów wyjściowych.

Na 1000 części wagowych zasadowego węgla miedziowego wprowadza się 330 części wagowych kaolinu, 400–533 części wagowych wodnego szkła sodowego, 3,0–6,6 części wagowych węgla manganawego oraz 0,12–1,3 części wagowej węgla srebra. Ewentualny dodatek chlorku palladowego, przy zachowaniu powyższych stosunków ilościowych wynosi 1,3–2,7 części wagowych produktu w postaci roztworu wodnego.

Tlenek żelazowy stosuje się w ilości do 67 części wagowych, przy czym wówczas zmniejsza się o tę samą ilość masę użytego kaolinu.

Wielkość ziarna zasadowego węgla miedziowego wynosi 0,5–5 μ kaolinu do 60 μ , węgla srebra, węgla manganawego i tlenku żelazowego do 1 μ .

Walcowate wytłoczki, po wyjściu z urządzenia wytłaczającego mają średnicę około 5 mm, a długość pokrojonych odcinków wynosi około 5 mm. Suszenie tych kształtek, przed redukcją prowadzi się jak wspomniano, na powietrzu przez co najmniej 24 godziny.

Otrzymana po redukcji mieszanina odtleniająca odznacza się bardzo dużą wytrzymałością mechaniczną, pozwalającą na formowanie nawet 10 metrowych kolumn nie ulegających rozkruszeniu pod własnym ciężarem, odpornością na temperaturę co najmniej do 500°C oraz tak wysokim stopniem porowatości, że odtlenienie zachodzi ilościowo, z wydajnością odpowiadającą około 9% wagowym absorpcji tlenu.

Otrzymana sposobem według wynalazku mieszanina odtleniająca reaguje z tlenem nawet w temperaturze pokojowej, a w temperaturze 200°C reakcja przebiega ilościowo.

Dzięki dużej porowatości mieszaniny podczas prowadzonego procesu odtleniania gazów nie występuje przebiecie tlenem warstw z materiału odtleniającego.

Następujący przykład wyjaśnia bliżej wynalazek, nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d 100 g zasadowego węgla miedziowego czystego rozcierano z 33 g kaolinu, aż do otrzymania jednorodnej mieszaniny. Oddzielnie sporządzono mieszaninę aktywatorów. W tym celu do 20 ml wody destylowanej dodano 300 mg węgla manganawego, 200 mg chlorku palladowego i 13 mg węgla srebra, całość ogrzewano do wrzenia przedmuchując dwutlenkiem węgla. Przygotowaną mieszaninę aktywatorów i 40 g szkła

wodnego dodano do węgla miedziowego rozartego z kaolinem, dokładnie wymieszano i dodano wody destylowanej do uzyskania konsystencji pasty odpowiedniej do formowania wytłoczek. Otrzymane w kształcie walca wytłoczki o średnicy 5 mm pokrojono na odcinki o długości 5 mm i suszono na powietrzu przez 2 doby. Wysuszone kształtki załadowano do rury kwarcowej, przedmuchano argonem i ogrzewano do temperatury 200°C aż do całkowitego usunięcia resztkowej wilgoci i wydzielonego z węglanów dwutlenku węgla.

Mieszaninę schłodzono do temperatury otoczenia w atmosferze argonu. Następnie przez ogrzaną do temperatury 200°C rurę przepuszczano mieszaninę argonu i wodoru (1:1). Redukcję zakończono po upływie 1 godziny, po czym rurę kwarcową wraz z zawartością schłodzono do temperatury otoczenia, odcięto dopływ wodoru, pozostawiając dopływ argonu. Schłodzona mieszanina odtleniająca po wyjęciu na powietrze w wyniku utleniania samorzutnie ogrzała się do temperatury 240°C. Samorzutnie utlenianie na powietrzu stopniowo słabnąć trwało przez okres 1 doby, utrzymując temperaturę mieszaniny wyższą od temperatury otoczenia.

Dla porównania przeprowadzono badanie aktywności mieszaniny, otrzymanej sposobem według wynalazku i odtleniających tabletek firmy BASF, w analogicznych warunkach. W tym celu przez warstwę materiału odtleniającego o długości 17,5 cm przepuszczano strumień azotu zawierającego 20% tlenu. Obciążenie wynosiło $V_g/V_k = 500$. W przypadku mieszaniny odtleniającej, wytworzonej sposobem według wynalazku pochłaniała ona tlen w ciągu 30 minut, podczas gdy materiał odtleniający firmy BASF już po 15 minutach przestał intensywnie pochłaniać tlen, a przebicie warstwy materiału nastąpiło prawie natychmiast, bo już po 3 minutach. Wyższą więc aktywności mieszaniny odtleniającej otrzymanej sposobem według wynalazku nad znanymi tabletkami odtleniającymi jest oczywista.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mieszaniny do odtleniania gazów technicznych, opartej na soli miedzi i aktywatorze, znamienny tym, że zasadowy węgiel miedziowy, kaolin, węgiel manganawy, węgiel srebrowy i ewentualnie roztwór wodny chlorku palladowego i/lub tlenek żelazowy miesza się ze szkłem wodnym o stężeniu 39–42°Be oraz z wodą destylowaną do konsystencji gęstej pasty, przepuszcza przez wytłaczarkę zaopatrzoną w zespół otworów, wytłoczki w kształcie walca kroi się na krótkie odcinki, suszy na powietrzu w temperaturze około 20°C, po czym redukuje w strumieniu azotu zawierającego 20–50% wodoru, w temperaturze 200°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na 1000 części wagowych zasadowego węgla miedziowego stosuje się 330 części wagowych kaolinu, 400–533 części wagowych szkła wodnego, 3,0–6,6 części wagowych węgla manganawego, 0,13–1,3 części wagowej węgla srebrowego.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się roztwór wodny, zawierający 1,3–2,7 części wagowych chlorku palladowego.

4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się do 67 części wagowych tlenku żelazowego, zmniejszając o tę ilość masę zużytego kaolinu.

5. Sposób według zastrz. 1–4, znamienny tym, że stosuje się zasadowy węgiel miedziowy, o grubości ziarna 0,5–5μ kaolinu o grubości ziarna do 60μ, węgiel srebra, węgiel manganawy i tlenek żelazowy o grubości ziarna do 1μ.

6. Sposób według zastrz. 1–5 znamienny tym, że suszenie na powietrzu prowadzi się co najmniej przez 24 godziny.