



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 08.VI.1967 (P 121 012)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.X.1968

Kl. 12 g, 4/01

MKP B 01 j 11/46

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Jan Przyłuski, mgr inż. Wiesław Arabas

Właściciel patentu: Politechnika Warszawska (Katedra Chemii Nieorganicznej), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do odtleniania gazów technicznych działającego w temperaturze pokojowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora do odtleniania gazów technicznych w temperaturze pokojowej. Katalizatory do odtleniania gazów technicznych podzielić można na dwie zasadnicze grupy pod względem mechanizmu ich działania, a mianowicie na te, które katalizują reakcje redukcji tlenu z utworzeniem wody i te, które łączą się z tlenem na odpowiednie połączenia tlenowe.

Katalizatory grupy pierwszej w zależności od swej aktywności działają różnie w temperaturach niskich i wysokich i dzieli się je na wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe. Znane są tanie wysokotemperaturowe katalizatory do odtleniania gazów technicznych oparte na związkach miedzi lub miedzi i niklu naniesionych na tlenek glinu, pumeks i inne nośniki.

Z katalizatorów niskotemperaturowych najkorzystniejszym jest znany katalizator typu „Deoxo” (produkowany przez firmę Engelhardt — Anglia), który jako czynnik aktywujący reakcję redukcji tlenu zawiera wysoko rozdrobnioną mieszaninę proszków platyny i palladu, naniesioną na tlenek glinu. Katalizatory te są bardzo drogie oraz czułe na wiele trucizn jak oleje, związki siarki, fosforu czy chloru.

Znany jest również z opisu patentowego nr 53815 tani katalizator niskotemperaturowy, który jako czynnik aktywujący zawiera mieszaninę chromu,

2

niklu i miedzi naniesioną na żel krzemionkowy szerokoporowaty.

Katalizator ten posiada dobre właściwości odtleniające, jednak cykl jego wytwarzania jest długotrwały. Sposobem według wynalazku można wytworzyć w znacznie skróconym cyklu produkcyjnym katalizator o podobnym działaniu. Według wynalazku katalizator otrzymuje się w sposób następujący: nośnik np. tlenek glinu, najkorzystniej jednak żel krzemionkowy, szerokoporowaty, nasyca się wodnym roztworem soli łatwo rozkładających się w podwyższonej temperaturze z wydzielaniem lotnych produktów i tlenków metali: niklu, chromu (lub glinu) i miedzi w stosunku wagowym powstających tlenków 250—60 : 80—0 : 70—15; następnie suszy w temperaturze $90 \pm 5^\circ\text{C}$ aż do zaniku fazy ciekłej, po czym resztki wilgoci usuwa się za pomocą ogrzanego strumienia powietrza lub azotu. Można, biorąc pod uwagę względy ekonomiczne, korzystać z uwodnionych lub bezwodnych tlenków tych metali wytwarzanych np. metodą elektrochemiczną.

Tak otrzymaną masę poddaje się trójstopniowemu rozkładowi połączonemu z redukcją, najpierw w temperaturze $200\text{—}250^\circ\text{C}$ za pomocą mieszaniny wodoru i azotu w stosunku objętościowym 1:20, potem w tej samej temperaturze mieszaniną wodoru i azotu w stosunku objętościowym 1:3, a w końcu w temperaturze $350\text{—}360^\circ\text{C}$ tylko wodorem. Redukcję prowadzi się za pomocą takiej ilości

mieszaniny wodoru i azotu, ażeby (w przeliczeniu na tlenek niklu) w pierwszym stopniu na 1 mol tlenku niklu przypadały 3 mole wodoru, a w drugim stopniu na 1 mol tlenku niklu przypadał 1 mol wodoru, po czym redukcję w trzecim stopniu prowadzi się taką ilością wodoru, ażeby na 1 mol tlenku niklu przypadały 3 mole wodoru. Przez cały czas prowadzenia procesu rozkładu i redukcji w całej masie katalizatora winna być utrzymywana żądana temperatura. Następnie katalizator pozostawia się do ostudzenia w strumieniu gazu ochronnego.

Przykład. 400 g azotanu niklu, 200 g azotanu chromu, 100 g azotanu miedzi rozpuszcza się w 3 litrach wody. 1 litr nośnika, żelu krzemionkowego szerokoporowatego, umieszcza się równomierną warstwą nie przekraczającą grubości 1 cm na tacy wykonanej z materiału odpornego na korodujące działanie produktu suszonego.

Sporządzony roztwór nalewa się wolno na nośnik. Całość suszy się w temperaturze $90 \pm 5^\circ\text{C}$ aż do zaniku fazy ciekłej. Otrzymaną masę suszy się dalej w piecu sporządzonym z kwarcu, szkła specjalnego, aluminium lub stali kwasoodpornej do zaniku pary wodnej w strumieniu przepuszczanego azotu. Następnie masę ogrzewa się do $200\text{--}250^\circ\text{C}$ i przepuszcza $2,4\text{ m}^3$ mieszaniny wódór — azot w stosunku objętościowym 1:20, następnie $0,12\text{ m}^3$ mieszaniny tych gazów w stosunku 1:3 i w końcu czysty wódór w temperaturze $350\text{--}360^\circ\text{C}$ w ilości $0,1\text{ m}^3$. Katalizator stygnie przy naciśnięciu wodoru.

W ten sam sposób można otrzymać katalizator przy zastosowaniu innych soli aniżeli azotanów, jak też takich nośników jak np. cegła, tlenek glinu. Charakterystyka tych katalizatorów przedstawiona jest w tablicy I.

Tablica 1

Lp.	Rodzaj nośnika	Ilość nośnika l	Rodzaj soli	Ilość soli g	Analizy	
					Ilość tlenu pochłoniętego przez 1 l katalizatora z mieszaniny tlen : azot = 1:100	
					temp. 20°C	temp. 200°C
1	Żel krzemionkowy szerokoporowaty 2,5 mm	1	azotan Ni „ Cr „ Cu	800 400 200	2,4 l	11,0 l
2	Żel krzemionkowy szerokoporowaty 2,5 mm	1	azotan Ni „ Cr „ Cu	200 100 50	0,55 l	2,3 l
3	Cegła 2—2,5 mm	1	azotan Ni „ Cr „ Cu	400 200 100	1,1 l	5,3 l
4	Żel krzemionkowy szerokoporowaty 2,5 mm	1	azotan Cu octan Cr mrówczan Ni	100 125 252	1,2 l	5,5 l
5	Żel krzemionkowy szerokoporowaty 2,5 mm	1	azotan Ni „ Al „ Cu	300 300 50	0,8 l	3,6 l

Tak przygotowane katalizatory można używać do odtleniania gazów technicznych. Przy odtlenia-

niu różnych gazów technicznych otrzymano wyniki przedstawione w poniższej tablicy 2.

5
Tablica 2

Ilość katalizatora kg	Gaz oczyszczany	Zawartość tlenu w gazie oczyszczanym w % objętościowym	Szybkość przepływu gazu przez katalizator m ³ /godz. · kg	Zawartość tlenu w gazie oczyszczanym w % objętościowym
0,8	wodór	1	4,5	0,005
2,5	azot + wodór w stosunku objętości. 3:1	1	1,5	0,005
3,5	argon + wodór w stosunku objętości. 33:1	1	0,4	0,001
2,7	azot	0,5	6,8	0,0005

Dane przytoczone w tablicy odnoszą się do katalizatora uzyskanego przez naniesienie na 1 litr silikażelu szerokoporowatego soli Ni, Cr i Cu w stosunku 132:38:33 w przeliczeniu na tlenki tych metali.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora do odtle-

6

niania gazów technicznych działającego w temperaturze pokojowej przez nasycanie nośnika roztworami wodnymi soli chromu lub glinu, niklu i miedzi, następne suszenie go, rozkład i redukcję **znamienny tym**, że nośnik katalizatora np. tlenek glinu najkorzystniej jednak silikażel szerokoporowaty nasycany jest roztworem wodnym soli łatwo rozkładających się w podwyższonej temperaturze na składniki lotne oraz tlenki niklu, miedzi, chromu lub glinu w stosunku wagowym w przeliczeniu na tlenki 250—60:70—15:80—0 następnie suszy i podaje trójstopniowemu rozkładowi połączonego z redukcją najpierw w temperaturze 200—250°C za pomocą mieszaniny wodoru i azotu w stosunku objętościowym 1:20, potem w tej samej temperaturze mieszaniną wodoru i azotu w stosunku objętościowym 1:3, a w końcu w temperaturze 350—360°C tylko wodorem.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą takiej ilości mieszaniny wodoru i azotu ażeby w przeliczeniu na tlenek niklu w pierwszym stopniu na 1 mol tlenku niklu przypadały 3 mole wodoru, a w drugim stopniu na 1 mol tlenku niklu przypadał 1 mol wodoru po czym redukcję w trzecim stopniu prowadzi się taką ilością wodoru ażeby na 1 mol tlenku niklu przypadały 3 mole wodoru.