

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

102140

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.12.75 (P. 186011)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 04.07.77

Opis patentowy opublikowano: 14.07.1979

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.² B01J 23/00
B01D 53/34

Twórcy wynalazku: Anatol Chomiakow, Lesław Gubrynowicz, Teresa Strömich, Adam Truszkowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska)

Katalizator do procesu usuwania acetyleny z powietrza przeznaczonego do skraplania

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator do procesu usuwania acetyleny z powietrza przeznaczonego do skraplania.

Prowadzenie procesu niskotemperaturowej destylacji frakcyjnej w celu otrzymania tlenu i azotu napotyka na poważne trudności związane z obecnością w powietrzu atmosferycznym domieszek lotnych związków organicznych. Największe zagrożenie stanowi obecność w powietrzu zasilającym nawet kilku ppm acetyleny ze względu na jego skłonność do samorzutnego wybuchania.

Znany jest proces katalitycznego usuwania acetyleny z powietrza przeznaczonego do skraplania, w którym najczęściej używanymi katalizatorami są platynowce osadzone na takich nośnikach jak Al_2O_3 , SiO_2 , żel SiO_2 , ziemia krzemkowa. Stosowane katalizatory zawierające metale szlachetne są drogie i wrażliwe na przypadkowe zatrucia.

Katalizator według wynalazku składa się ze składników katalitycznie czynnych i nośnika. Składniki katalitycznie czynne stanowią tlenki metali przejściowych, korzystnie czwartego okresu układu okresowego, aktywowane srebrem lub jego związkami, korzystnie azotanem srebra, chromianem srebra, tlenkiem srebra, nadmanganianem srebra. Udział składników czynnych wynosi 5–20% wagowych całkowitej masy katalizatora. Nośnik stanowią tlenki ogniotrwałe. Katalizator może być stosowany w postaci pastylek, granulek lub wyprasek.

2

Sposób przygotowania katalizatora ilustrują następujące przykłady.

Przykład I. 150 g granulowanego gamma- Al_2O_3 , $\phi = 3\text{--}4$ mm, umieszczano w parownicy porcelanowej i ogrzewano w piecu muflowym w temperaturze 300°C przez 1 godzinę. Ostudzony w eksykatorze nośnik umieszczono w zlewce o pojemności 150 ml i traktowano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 45 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (czda) w wodzie destylowanej. Objętość roztworu wynosiła około 40 ml i musiała zapewnić całkowite przykrycie nośnika. Nasycanie granulek przy mieszaniu bagietką trwało 0,5 godziny. Po tym czasie granulki odsączono, przeniesiono na parownicę i suszono w 110°C przez 12 godzin. Wyszuszony produkt wyprażono w piecu muflowym w 540°C przez 4 godziny. Osadzanie CuO na nośniku powtarzano jeszcze dwukrotnie posługując się nadmiarem roztworu azotanu miedzi z pierwszego zabiegu. Roztwór ten każdorazowo rozcieńczano wodą destylowaną do objętości około 40 ml. Po zakończeniu osadzania CuO granulki produktu pośredniego umieszczano w roztworze (około 40 ml), zawierającym 22 g AgNO_3 i mieszało przez 0,5 godziny. Następnie oddzielano nadmiar roztworu przez sączenie. Posłużył on do dwukrotnego zabiegu osadzania srebra. Odsączone granulki każdorazowo suszono w 110°C przez 12 godzin i wyprażano w temperaturze 300°C przez 4 godziny. Uzys-

kano około 180 g katalizatora, zawierającego około 8% CuO i 8% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 69,5% przemiany na produkcie pośrednim.

Przykład II. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 30 g Mn(NO₃)₂ · 6H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogiczna jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób identyczny jak w przykładzie I. Gotowy katalizator zawierał około 5,2% MnO₂ i około 8,6% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 1,5% przemiany w 200°C na produkcie pośrednim.

Przykład III. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem przygotowanym przez rozpuszczenie 11,5 g CrO₃ w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogiczna jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób identyczny jak w przykładzie I, stosując roztwór 4,8 g AgNO₃ w około 40 ml H₂O. Gotowy katalizator zawierał około 5,4% Cr₂O₃ i około 2,0% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 2,4% przemiany w 200°C na produkcie pośrednim.

Przykład IV. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 77 g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogiczna jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób identyczny jak w przykładzie I. Gotowy produkt zawierał około 8,4% Fe₂O₃ i około 8,3% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 0,6% przemiany w tejże temperaturze na produkcie pośrednim.

Przykład V. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 54 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogiczna jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób iden-

tyczny jak w przykładzie I. Gotowy katalizator zawierał 8,3% CO₃O₄ i 8,4% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 2,3% przemiany w 250°C na produkcie pośrednim.

Przykład VI. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 58 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogicznie jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób identyczny jak w przykładzie I. Gotowy katalizator zawierał około 8,3% NiO oraz około 8,3% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 3,1% przemiany w 250°C na produkcie pośrednim.

Przykład VII. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 18 g Cd(NO₃)₂ · 4H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji analogiczna jak w przykładzie I. Uzyskany produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O w sposób identyczny jak w przykładzie I, przy użyciu roztworu, zawierającego 11 g AgNO₃ w około 40 ml wody. Gotowy katalizator zawierał około 4,5% CdO i około 4,5% Ag₂O.

W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano na tym katalizatorze 100% przemiany w 150°C w porównaniu do 14,7% na produkcie pośrednim.

Przykład VIII. Nośnik (150 g granulowanego gamma-Al₂O₃) poddany wstępnej obróbce jak w przykładzie I nasycano roztworem, przygotowanym przez rozpuszczenie 72 g Mn(NO₃)₂ · 6H₂O i 36 g Cu(NO₃)₂ · 3H₂O w wodzie destylowanej (około 40 ml). Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji były analogiczne jak w przykładzie I. Uzyskany w ten sposób produkt pośredni służył do osadzania Ag₂O przy użyciu roztworu, zawierającego 0,45 g AgNO₃ w około 40 ml wody destylowanej w sposób identyczny jak w przykładzie I. Gotowy katalizator zawierał około 12% MnO₂, 6% CuO i 0,2% Ag₂O. W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu zapewniał 91,5% przemiany w 121°C.

Przykład IX. 43 g Cu(OH)NH₄CrO₄ rozpuszczono w minimalnej ilości HNO₃, potem rozcieńczono do około 50 ml wodą destylowaną i uzyskanym roztworem nasycano 215 g granulowanego gamma-Al₂O₃. Temperatura suszenia i prażenia, sposób postępowania, czas trwania jak również kolejność poszczególnych operacji były analogiczne jak w przykładzie I. Uzyskany w ten sposób produkt pośredni aktywowano przy użyciu roztworu,

5

zawierającego 22 g AgNO_3 w 50 ml. Dalsza obróbka była identyczna jak w przykładzie I. Produkt końcowy zawierał około 6% CuO , 6% Cr_2O_3 i 6% Ag_2O . W reakcji testowej utleniania 0,1% acetyleny w powietrzu uzyskano wobec tego katalizatora 93,1% przemiany w 121°C .

W sposób analogiczny można również sporządzać katalizatory, zawierające inne tlenki metali przejściowych. Wszystkie one po aktywowaniu związkami srebra wykazywały wysoką skuteczność w procesie katalicznego dopalania acetyleny w powietrzu.

6

Zastrzeżenie patentowe

Katalizator do procesu usuwania acetyleny z powietrza przeznaczonego do skraplania zawierający składniki aktywne i tlenki ogniotrwałe jako nośnik, **znamienny tym**, że składniki aktywne stanowią tlenki metali przejściowych korzystnie tlenki IV okresu układu okresowego i srebra lub jego związki korzystnie AgNO_3 , Ag_2CrO_4 , Ag_2O , AgMnO_4 , przy czym udział składników katalitycznie czynnych wynosi 5—20% wagowych masy katalizatora.