ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204760
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 07 08 79
(21) (PV 5428-79)

(40) Zveřejněno **31 07 80**

(45) Vydáno 29 10 82

(51) Int. Cl.[3]
C 01 B 31/20

(75)
Autor vynálezu POSPÍŠIL JOSEF, CÍR FRANTIŠEK ing., PRAHA, VELETA JAROSLAV ing., LITVÍNOV A ČAPEK JAROSLAV ing., VELVARY

(54) Způsob výroby čistého kysličníku uhličitého

Vynález se týká způsobu výroby čistého kysličníku uhličitého pro potřeby v technické praxi a jako výchozí suroviny pro výrobu kapalného kysličníku uhličitého a suchého ledu pro potravinářské účely.

Při výrobě technických plynů, zejména při výrobě vodíku a při výrobě městského plynu vzniká jako odpadní produkt značné množství kysličníku uhličitého, jehož čistota kolísá v závislosti na technologii použité při odstraňování kysličníku uhličitého z vyráběných plynů v rozmezí od 1 do 8 % doprovodných složek.

Kysličník uhličitý s vysokým obsahem zejména hořlavých složek (uhlovodíků) nelze přímo použít pro výrobu kapalného a pevného kysličníku uhličitého pro technické a potravinářské účely. Před dalším zpracováním je třeba uhlovodíky odstranit. V technické praxi nejdostupnějším a obvyklým procesem je spálení uhlovodíků s přídavkem kyslíku za přítomnosti katalyzátoru.

Katalyzátor snižuje zápalnou teplotu směsi plynů a současně zajišťuje dokonalé spálení všech přítomných uhlovodíků prakticky se stechiometrickým poměrem kyslíku. Spalování uhlovodíků je doprovázeno silným vývinem tepla. Při katalytickém čistění kysličníku uhličitého s vyšším obsahem hořlavin nad 2 % pak vznikají potíže s odvodem reakčního tepla, resp. s výslednou teplotou kysličníku uhličitého. Při překročení limitních teplot daných tepelnou odolností použitého katalyzátoru (u katalyzátoru na bázi Pt-Pd 500 °C) dochází k poškození nebo zničení katalyzátoru.

Při použití katalyzátoru teplotně odolného je nutno směs plynů před vstupem do katalytického prostoru předehřát na vyšší teplotu (zápalná teplota leží nad 300 °C).

Při vyšším obsahu hořlavých složek v kysličníku uhličitém je výsledná teplota limitována tepelnou odolností konstrukčních ma-

teriálů použitých k výrobě zařízení. Tepelná ochrana katalyzátoru nebo zařízení se dosud řeší tak, že vyčištěným a ochlazeným plynem se ředí plyn před čištěním a snižuje se tak obsah hořlavin v plynu před reaktorem. Alternativně se proces vede tak, že spalování hořlavin je rozloženo do několika stupňů, přičemž mezi jednotlivými stupni je chladiči snižována teplota plynu. Oba postupy zvyšují nároky na potřebnou velikost zařízení a zvyšují energetické nároky na proces.

Uvedené nevýhody odstraňuje navrhovaný způsob čištění kysličníku uhličitého s vyšším obsahem hořlavin, jehož podstatou je, že se hořlavé složky, doprovázející surový kysličník uhličitý, katalyticky spalují přidaným kyslíkem nejméně ve dvou stupních, přičemž teplo, získané v prvém stupni spalování, se využije k zahájení katalytické reakce v dalších stupních. Spálením uhlovodíků vzniká další kysličník uhličitý a voda, která se při ochlazení plynu odloučí. Tento způsob lze provozovat na jednoduchém zařízení, sestávajícím ze spalovací komory s vestavěnými vrstvami různých katalyzátorů, výměníků tepla pro předehřátí plynu vstupujícího na prvý stupeň reaktoru plynem vystupujícím z reakce posledního stupně a směšovače plynu s kyslíkem. Ve spalovací komoře jsou ve směru proudění plynu umístěny bezprostředně za sebou katalyzátory různých vlastností, z nichž v pořadí prvý katalyzátor na bázi Pd-Cu má nízkou startovací teplotu a snižuje tak potřebu předehřátí plynů vstupujících do spalovací komory. Teplo vyvinuté reakcí části uhlovodíků s kyslíkem ohřeje plyn na teplotu odpovídající startovací teplotě v pořadí druhého katalyzátoru na bázi Ni/Cu na keramickém nosiči, který je teplotně odolný do 1000 až 1100 °C. Při vyšších teplotách pak proběhne dokonalé spálení všech v plynu přítomných uhlovodíků.

Množství (výšky vrstev) jednotlivých katalyzátorů se volí tak, že se dosáhne požadovaného teplotního profilu po délce katalytického prostoru. Výška prvé vrstvy katalyzátoru na bázi Pd/Cu se přitom volí tak, že teplota plynné směsi dosáhne na jejím konci 350 °C. Volí se vysoké objemové zatížení katalyzátoru — řádově 20 000 až 40 000 1/1 katalyzátoru. V druhém stupni dochází k dokonalému spálení hořlavých složek na obsah 0 pod 0,01 % na teplotně odolném katalyzátoru s objemovým zatížením 700 až 1000 l/1 katalyzátoru.

Zbytkový obsah kyslíku za katalyzátory je dán přesností dávkování kyslíku v závislosti na obsahu a ložení hořlavých složek a zvoleného přebytku k stechiometrické spotřebě kyslíku, přičemž k dosažení hodnot objemové koncentrace pod 0,01 % hořlavin stačí objemový přebytek 0,1 % kyslíku.

Ve speciálních případech lze přebytečný kyslík odstranit v dalším zařízení naplněném desoxidačním katalyzátorem.

Výhodou způsobu čištění kysličníku uhličitého s vysokým obsahem hořlavin podle vynálezu s využitím principu katalytického spalování hořlavin ve dvou stupních na dvou typově rozdílných katalyzátorech je výrazné zjednodušení technologického schématu, zjednodušení strojního zařízení a tím snížení investičních nákladů, snížení finanční hodnoty použitých katalyzátorů, vysoká spolehlivost procesu (po najetí je proces teplotně soběstačný) a prakticky několikaletá životnost použitých katalyzátorů.

Příklad

Ve směšovací komoře bylo k 10 m^3/h kysličníku uhličitého s objemovým obsahem hořlavin 4 % (ve formě CH_4) přidáváno 0,81 m^3/h kyslíku. Výsledná směs plynu byla předehřívána a zaváděna spodem do reaktoru zhotoveného z žárovzdorné trubky průměru 150 mm, v které bylo na roštu uloženo 0,5 l katalyzátoru na bázi paládium-měď a v další vrstvě 15 l katalyzátoru na bázi mangan-nikl. Teploty byly měřeny pod roštem na vstupu do reaktoru (1), na začátku vrstvy druhého katalyzátoru (2) a na konci vrstvy téhož katalyzátoru (3).

Začátek spalovací reakce byl pozorován od teploty 120 °C výše podle vzestupu teploty, na měřeném místě 2 a 3. Ustálení teplotního režimu bylo dosaženo při teplotách na měřených místech.

1. 150 °C
2. 350 °C
3. 750 až 800 °C

Ochlazené vzorky vystupujícího plynu byly analyzovány na obsah hořlavin a kyslíku.

Naměřené hodnoty:

hmotn. koncentrace hořlavin pod 0,01 %;
hmotn. koncentrace kyslíku 0,05—0,15 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby čistého kysličníku uhličitého z odpadního kysličníku uhličitého s obejmovým obsahem hořlavin 3 až 8 % katalytickým spalováním hořlavých složek kyslíkem, vyznačený tím, že se doprovodné hořlavé složky katalyticky spalují přimíseným kyslíkem nejméně ve dvou stupních, přičemž teplo získané v prvním stupni spalování se použije k zahájení katalytické reakce v dalších stupních.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že katalytické spalování probíhá na dvou různých typech katalyzátorů s rozdílnou startovací teplotou a teplotní odolností, přičemž ve směru proudění plynu se jako prvého v pořadí použije katalyzátoru na bázi Pd-Cu na aktivním kysličníku hlinitém s vysokou aktivitou a jako druhého pořadí se použije katalyzátoru na bázi Ni/Cu na keramickém nosiči s vysokou tepelnou stabilitou.