

Katalizatory do utleniania CO na CO₂ w zastosowaniu do pochłaniaczy przemysłowych

Tematem pracy było ustalenie warunków stosowania katalizatorów używanych do utleniania tlenku węgla na dwutlenek węgla z zastosowaniem do pochłaniaczy przemysłowych.

Działanie pochłaniaczy przemysłowych na tlenek węgla polega na utlenianiu zawartego w powietrzu tlenku węgla na dwutlenek węgla, a następnie na pochłonięciu tego ostatniego. Utlenianie tlenku węgla przebiega w wysokich temperaturach. Ponieważ pochłaniaczy używa się w temperaturze od $\pm 0^\circ$ do 60°C , wobec tego do ich wypełnienia należy stosować katalizator umożliwiający spalanie tlenku węgla w podanych granicach temperatur. Drugim wymaganiem stawianym katalizatorom używanym do pochłaniaczy przemysłowych jest ich trwała aktywność w warunkach pracy pochłaniacza.

Do pochłaniaczy przemysłowych na tlenek węgla stosuje się jako katalizator hopkalit. Hopkalit, tak samo jak i inne katalizatory traci lub zmniejsza swoją aktywność pod wpływem tzw. trucizn kontaktu. Charakterystyczną trucizną hopkalitu jest para wodna. Z tego względu pochłaniacz powinien być zaopatrzony w warstwę chłonną zapobiegającą przedostawaniu się wilgoci do masy katalitycznej. Należy zwrócić również uwagę na wydzielanie się ciepła w czasie reakcji utleniania tlenku węgla na dwutlenek węgla. Może to wpływać na wzrost temperatury w pochłaniaczu i powodować zmianę warunków pracy kontaktu. Zmiana ta nie może wpływać na obniżenie aktywności katalizatora.

Hopkalit jest to katalizator złożony z tlenków manganu, miedzi, kobaltu, srebra, żelaza i wapnia. Skład jego nie jest stały; zmienia się on w zależności od przeznaczenia i kraju wytwarzającego. W danych zaczerpniętych z literatury skład różnych hopkalitów zawiera się w granicach:

45	— 50%	— MnO ₂
30	— 40%	— CuO
15	— 20%	— Co ₂ O ₃
	5%	— Ag ₂ O
	1%	— Fe ₂ O ₃

Aktywność hopkalitu jest zależna od składu oraz metody przygotowania. O przydatności hopkalitu do pochłaniaczy przemysłowych stanowi temperatura, w której aktywność kontaktu oraz stopień spalania CO na CO₂ jest całkowity. W związku z tym należało opracować konstrukcję aparatu, która by pozwalała na szybki pomiar tych parametrów.

Do badań wybrano aparaturę opartą na zasadzie spalania tlenku węgla na dwutlenek węgla na kontaktach. Jak już wspomniano reakcja ta jest egzotermiczna. W związku z tym temperatura gazów w komorze reakcyjnej jest wyższa niż gazów znajdujących się bezpośrednio przed komorą. Wzrost temperatury jest proporcjonalny do ilości spalanego tlenku węgla i wynosi teoretycznie 46°C dla gazów o temperaturze 200°C zawierających 0,5% CO. Obserwując zmiany wzrostu temperatury gazów w komorze reakcyjnej wnioskujemy o stopniu spalania CO na CO₂ w danej temperaturze. Jed-

nocześnie uwzględniając proporcjonalność, jaka zachodzi między wzrostem temperatury gazów a stężeniem tlenku węgla w gazie wlotowym, używamy aparat jako samodzielny analizator stężenia tlenku węgla w powietrzu w pomieszczeniach fabrycznych i kopalniach.

Wzrost temperatury gazów w komorze reakcyjnej zależy od aktywności hopkalitu w danej temperaturze, stężenia tlenku węgla w gazach wlotowych, zanieczyszczeń mieszanki gazowej, strat ciepłych itp. Eliminując wpływ strat ciepła i zanieczyszczenie mieszanki możemy uzależnić wzrost temperatury tylko od aktywności hopkalitu i stężenia tlenku węgla. W związku z tym ta sama aparatura może służyć do badania aktywności hopkalitu lub stężenia CO.

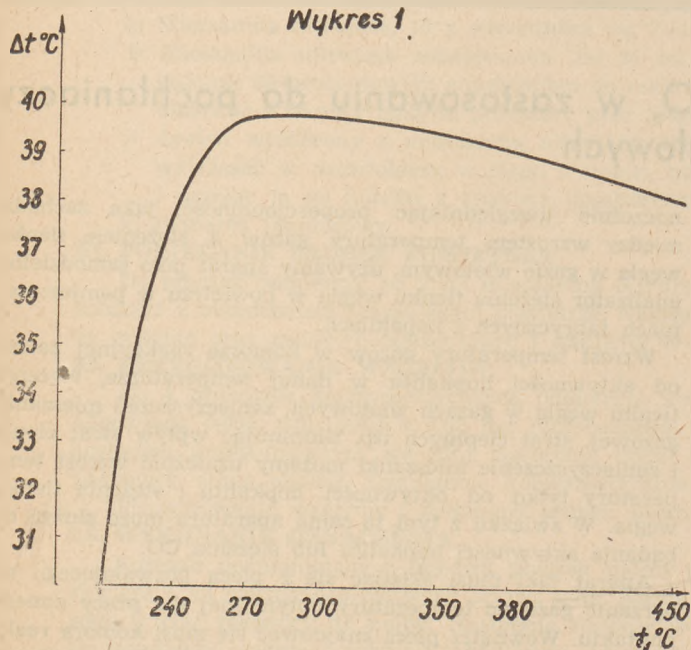
Aparat taki musi składać się z pieca pozwalającego na ogrzanie gazu do temperatury optymalnej dla pracy danego kontaktu. Wewnątrz pieca znajdować się musi komora reakcyjna. Do pomiaru temperatur należy użyć termopar, których wskazania byłyby dostatecznie dokładne w granicach temperatur pracy pieca. Główną sprawą decydującą o wyborze konstrukcji pieca jest właściwe rozwiązanie termiczne układu. Piec musi pozwalać na ogrzanie gazu płynącego do reakcji do odpowiedniej temperatury niezależnie od szybkości przepływu. Droga gazu musi być dostatecznie długa, tak aby mogło nastąpić wyrównanie temperatury między ścianami pieca a płynącymi gazami. Ogrzewanie pieca musi być równomierne na całej jego długości, aby uniknąć miejscowego przegrzania lub studzenia gazów. Układ musi być dobrze izolowany z zewnątrz dla zmniejszenia strat ciepłych, powodujących obniżenie uzyskiwanego wzrostu temperatury.

Straty ciepłe przez przewodnictwo i promieniowanie samego pieca (części grzejnej) nie są jednak groźne, ponieważ można je skompensować wzmacniając ogrzewanie. Istotne są tu straty ciepła wywiązywanego w reakcji. Efekt cieplny reakcji utleniania tlenku węgla na dwutlenek węgla wynosi 67,64 kcal/mol. Teoretyczny wzrost temperatury gazów zawierających 0,5% CO wynosi 46°C . W praktyce traci się część ciepła, wskutek czego wzrost temperatury jest mniejszy. Konstrukcję pieca należy tak dobrać, aby pozwalała na uzyskanie wzrostu temperatury gazów w komorze reakcyjnej możliwie bliskiego wzrostowi teoretycznemu.

Straty ciepła z przestrzeni reakcyjnej mogą być wywołane promieniowaniem i przewodnictwem materiału (z którego wykonana jest część analizatora zawierająca kontakt) oraz unoszeniem ciepła z gorącymi gazami. Równocześnie ciepło wywiązane w strefie reakcyjnej nie może wpływać na podnoszenie się temperatury gazu przed wejściem do strefy reakcyjnej.

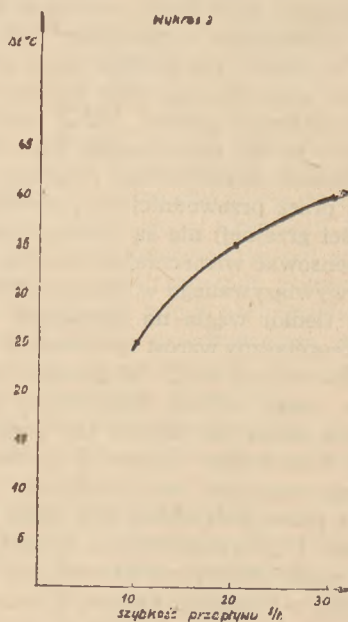
W oparciu o te założenia skonstruowano piec kwarcowy z zastosowaniem rekuperacji ciepła. Przez piec ogrzany do określonej temperatury przepuszczano mieszaninę powietrza i CO o znanym stężeniu tlenku węgla, w powietrzu. Uzyskane różnice temperatur między gazami wchodzącymi do strefy reakcyjnej i wychodzącymi z niej wyniosły zaledwie 8°C przy gazach zawierających 0,5% CO, mimo iż stwierdzono

całkowite spalanie tlenku węgla. W związku z tym zmiany w konstrukcji pieca poszły w kierunku uzyskania lepszej izolacji przestrzeni reakcyjnej oraz równomiernego rozkładu temperatury wzdłuż pieca. Po kilku modyfikacjach skonstruowano piec kwarcowy, w którym przestrzeń reakcyjna izolowana była płaszczem próżniowym. Stanowi on dosta-



Rys. 1. Skala 1:2

teczną izolację. Przeprowadzono cykl doświadczeń, w których ustalono optymalny ładunek hopkalitu i szybkość przepływu gazu oraz optymalną temperaturę pracy kontaktu. W czasie tych doświadczeń stwierdzono, iż mierzony wzrost



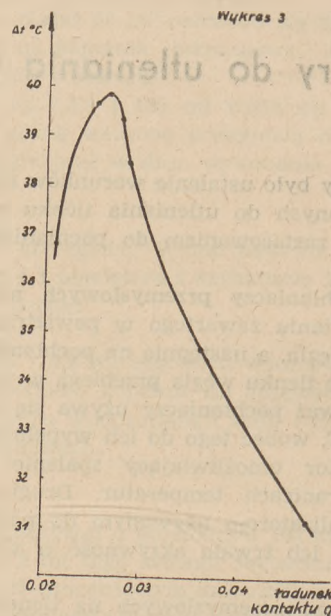
Rys. 2. Skala 1:2

temperatury zależy również od położenia spiny termopary w stosunku do ładunku hopkalitu.

Jak wynika z wykresu 1 wartość uzyskanego wzrostu temperatury gazów w strefie reakcyjnej w małym tylko stopniu zależy od temperatury gazów wlotowych. Wzrost temperatury gazów jest dla wysokich temperatur gazu wlotowego o 3,75% mniejszy, co jest spowodowane zarówno wyższymi stratami cieplnymi, jak i mniejszym ciepłem reakcji.

Otrzymywany wzrost temperatury gazów zależy od szybkości przepływu gazu (wykres 2). Dla małych szybkości przepływu jest on znacznie mniejszy.

Z przeprowadzonych badań wynika (wykres 3), że optymalny ładunek hopkalitu wynosi zaledwie setne części grama. Większy ładunek zwiększa niepotrzebnie przestrzeń reakcyjną, co powoduje większe straty ciepła.



Rys. 3. Skala 1:1

Zbadano również zależność wzrostu temperatury gazów w strefie reakcyjnej od stężenia CO. Pomiar wykonano w temperaturze 250°C. Wyniki przedstawiają się następująco:

Tabl. 1.

Stężenie CO w %	Δt °C	Δt °C teoretycz.	$\frac{\Delta t \text{ °C teoret.}}{\Delta t \text{ °C}} \cdot 100\%$	dokładność w %
0,1	9,1	9,2	98%	0,008
0,5	40,0	46,0	88%	0,01
1,0	72,0	92,0	77%	0,01

Jak widać z zestawienia wzrost temperatury uzyskiwany dla gazu o większym stężeniu CO bardziej odbiega od wyniku teoretycznego. Tłumaczy się to tym, iż większy wzrost temperatury pociąga za sobą większe straty ciepła.

Badany kontakt wykazał pełną aktywność (wykres 1) dopiero w temperaturze 250°. W niższych temperaturach spalanie tlenku węgla na dwutlenek węgla przebiega niecałkowicie.

Zastosowanie opisanej aparatury pozwala na stosunkowo szybkie określenie parametrów reakcji, tzn. określa przydatność danego rodzaju hopkalitu dla pochłaniaczy przemysłowych.

Przy zastosowaniu w istniejącym aparacie miliwoltomierza o czułości $\pm 0,01$ można oznaczać 0,01% tlenku węgla w powietrzu z dokładnością do $\pm 0,005\%$ CO.

Dalsze prace idą w kierunku uniezależnienia uzyskiwanego wzrostu temperatury od położenia termopary oraz lepszej izolacji przestrzeni reakcyjnej. Pozwoli to na dokonywanie znacznie dokładniejszych oznaczeń zarówno z punktu widzenia zastosowania aparatu do celów oznaczania stężenia tlenku węgla w powietrzu jak i badania aktywności kontaktu.

Praca w formie obszernego artykułu będzie drukowana w „Pracach CIOP” w r. 1955.

A. K.