



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.02.78 (P. 204652)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.10.79

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1983

Int. Cl.⁸
B01J 23/22
C01B 17/79

CZYTELNIA

Urzedu Patentow

Twórcy wynalazku: Krystyna Lasiewicz, Danuta Łojewska, Piotr Grzesiak, Józef Kończal, Bohdan Zawadzki

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania dwutlenku siarki z popiołów wanadowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatorów wanadowych, do procesu utleniania dwutlenku siarki, w którym surowcem związków wanadu są popioły otrzymane po spalaniu paliw ciekłych.

W instalacjach energetycznych opalanych mazutem, olejami odpadowymi po rafinacji ropy naftowej oraz innymi olejami opałowymi, po spalaniu otrzymuje się popiół zawierający 20–70% V_2O_5 . Część popiołu po spalaniu oleju pozostaje na powierzchniach grzewczych urządzeń kotłowych, a reszta wynoszona jest do atmosfery w gazach odlotowych. Popiół wanadowy z gazów odzyskuje się w różnego rodzaju separatorach. Zawartość związków wanadu w popiołach zależy od rodzaju ropy naftowej z której pochodzą oleje, od sposobu spalania paliw oraz od miejsca powstania i gromadzenia odpadów.

Znane są sposoby wyodrębniania pięciotlenku wanadu z popiołów drogą długotrwałych różnorodnych operacji jednostkowych przez roztworzenie kwasami, filtrację, krystalizację związków wanadu, separację fazy stałej, suszenie i topienie pięciotlenku wanadu. Procesy te związane są z tworzeniem szkodliwych dla środowiska odpadów wanadowych, których neutralizacja dwukrotnie zwiększa koszty wytwarzania V_2O_5 .

Poza tlenkami wanadu i niklu w popiołach znajduje się szereg związków, które mogą być składnikami produkowanych katalizatorów, takie jak

2

krzemionka, siarczany, związki wapnia, glinu, sodu, potasu oraz węgiel w postaci sadzy.

Sadza zawarta w popiele ma szczególnie pozytywne działanie jako środek porotwórczy, zapewniający właściwą strukturę katalizatora a także jest czynnikiem zmniejszającym tarcie przy formowaniu ziaren kontaktu. Nie ma więc potrzeby wyodrębniania czystego stałego pięciotlenku wanadu.

Również znany inny sposób oczyszczania popiołów tak, aby zawierały tylko znikome, śladowe ilości związków żelaza, glinu, manganu, niklu i krzemionki przed użyciem do produkcji katalizatora jest technologicznie nieuzasadniony. Katalizatory wanadowe wysokiej jakości mogą zawierać kilka procent wymienionych składników, a zawartość krzemionki wynosić powinna nawet kilkadziesiąt procent masy kontaktu.

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania tlenku siarki według wynalazku z popiołu wanadowego, tlenków metali alkalicznych, związków siarki oraz krzemionki polega na zmieszaniu rozdrobnionego poniżej 0,1 mm popiołu wanadowego z roztworem kwasu siarkowego, związkami potasu i krzemionką. Otrzymaną masę formuje się w kształtki i suszy w temperaturze do 600°C. Popiół wanadowy musi zawierać powyżej 60% V_2O_5 i poniżej 15% Fe_2O_3 w odniesieniu do masy popiołu, po odliczeniu zawartych w nim substancji lotnych w temperaturze 900°C.

Stwierdzono także, że obecnie w popiele związków niklu, molibdenu, miedzi, manganu, tytanu, chromu są promotorami w procesie katalitycznego utleniania dwutlenku siarki.

Katalizator wytworzony sposobem według wynalazku z popiołów zawierających wymienione promotory, jest niskotemperaturowy i wykazuje wyższą aktywność od odpowiedniego otrzymanego z czystego pięciotlenku wanadu, także z popiołów z śladowymi ilościami zanieczyszczeń.

Katalizator wytworzony z popiołów sposobem według wynalazku posiada także wyższą odporność termiczną w temperaturach powyżej 600°C. Katalizator ten jest już formowany chemicznie, stąd jego wyższa wytrzymałość mechaniczna i odporność termiczna w porównaniu z katalizatorami formowanymi dopiero w przemysłowych aparatach kontaktowych.

Zawartość substancji lotnych w popiołach jest różnorodna i związana przede wszystkim z obecnością wilgoci, siarczanów, węglanów, związków azotowych i węgla. Składniki te są korzystne dla procesu wytwarzania katalizatorów. Przez zmieszanie różnych partii popiołów możliwa jest regulacja zawartości substancji lotnych w popiele, zapewniająca dobrą porowatość wytwarzanych katalizatorów.

Przez zmieszanie popiołów o niższej zawartości związków wanadu z pięciotlenkiem wanadu, możliwe jest wzbogacenie ich do podanej wyżej wartości odpowiedniej dla produkcji katalizatora.

Minimalne niezbędne zawartości podstawowych składników powinny wynosić w przeliczeniu na

V_2O_5	— 6%
K_2O	— 9,5%
SO_3	— 10%

w odniesieniu do masy katalizatora wysuszonego w 500°C.

Zawartość siarczanów w masie katalizatora reguluje się najlepiej dodatkiem kwasu siarkowego, a plastyczność przez dozowanie wody. Jednorodną mieszaninę składników formuje się w kształtki i suszy w zakresie temperatur 50—600°C.

Aktywność katalizatora wytworzonego według wynalazku z popiołów wanadowych jest wyższa jak w przypadku kontaktów podobnych otrzymanych z równoważnej zawartości czystego pięciotlenku wanadu. Szczególnie w zakresie niskich temperatur 390—450°C ma duże znaczenie przy eksploatacji przemysłowej, zapewniając podwyższenie całkowitego stopnia utleniania SO_2 .

Przykład. 13 kg popiołu o ziarnie poniżej 0,1 mm zawierającego 63,8% — V_2O_5 , 7,6% Fe_2O_3 i 19% substancji lotnych podczas prażenia w 900°C miesza się z 20 kg kwasu siarkowego, 40 kg wody, 19 kg K_2CO_3 i 100 kg nośnika krzemionkowego.

Po zmieszanu jednorodną masę formuje się w kształtki i suszy w temperaturze 50—600°C. Otrzymany katalizator jest formowany chemicznie i posiada wysoką aktywność i wytrzymałość mechaniczną w warunkach przemysłowych utleniania SO_2 i wykazuje początek pracy w temperaturze 390—400°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora do utleniania dwutlenku siarki z popiołów wanadowych, tlenków metali alkalicznych, związków siarki oraz krzemionki, **znamienny tym**, że popiół rozdrobniony poniżej 0,1 mm zawierający powyżej 60% V_2O_5 i poniżej 15% Fe_2O_3 w odniesieniu do masy popiołu, po odliczeniu zawartych w nim substancji lotnych w temperaturze 900°C miesza się z roztworem kwasu siarkowego, związkami potasu i krzemionką a otrzymaną masę formuje się w kształtki i suszy w temperaturze do 600°C.