



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.04.78 (P. 206273)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 10.01.1983

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polski, ul. Dąbrowskiej 11, Łódź

Int. Cl.² B01J 23/02
C07C 1/18

Twórcy wynalazku: Stanisław Magdziarz, Andrzej Gołębiowski

Uprawniony z patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób regeneracji katalizatora do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji katalizatorów, zdezaktywowanych w czasie niskotemperaturowego procesu konserwacji tlenku węgla, głównie na skutek oddziaływania na nie związków siarki i chloru zawartych w gazie procesowym

W skład katalizatorów do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla wchodzi głównie tlenki miedzi, cynku, chromu lub glinu z odpowiednimi dodatkami działającymi jako stabilizatory i promotory.

Znany z patentu ZSRR Nr 218835 sposób regeneracji polega na podgrzewaniu katalizatora Cu-Zn-Cr do temperatury 180-200°C w przepływie mieszaniny parowo-gazowej zawierającej azot lub dwutlenek węgla, przy stosunku para (gaz) równym od 4 do 7, po czym dodaje się tlen lub powietrze aż do zawartości 30% O₂ z jednoczesnym podwyższeniem temperatury do około 300°C. Tak zregenerowany katalizator poddaje się z kolei procesowi redukcji.

Według Haldor Topse (materiały z Sympozjum on Ammonia Plant Design, wyd. 1975 Ravnholm, Dania) regenerację katalizatora do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla prowadzi się dwoma sposobami w zależności od charakteru zatrucia katalizatora. Katalizator zatruty głównie związkami siarki regeneruje się w reaktorze przemysłowym przez kontrolowane utlenianie mieszaniną parowo-powietrzną w temperaturze zależnej od warunków pracy katalizatora, przy czym najbardziej ostre wa-

2

runki pracy wymagają stosowania temperatury 350°C. Regenerację prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. W czasie regeneracji tworzy się faza spinelowa chromitu miedzi, z której następnie miedź jest redukowana. W przypadku katalizatora zatrutego związkami chloru, katalizator utleniony w powyższy sposób dodatkowo regeneruje się przez przemycie wodą zdemineralizowaną, lub też usuwa się górną warstwę katalizatora zatrutą chlorem i zastępuje ją katalizatorem świeżym i dalej postępuje tak, jak z katalizatorem zatrutym związkami siarki.

Zalecana w znanych sposobach regeneracji temperatura utleniania rzędu 300-350°C zwiększa niebezpieczeństwo rekryształizacji nośnika kontaktu oraz podraża koszty regeneracji z powodu dodatkowego podgrzewania gazu.

Wad tych unika się, jeżeli regenerację zdezaktywowanego katalizatora do niskotemperaturowej konwersji tlenku węgla na drodze głębokiego utleniania i przemycia wodą w reaktorze przemysłowym prowadzi się sposobem według wynalazku.

Według wynalazku zdezaktywowany katalizator uprzednio spawowywany, najpierw utlenia się w strumieniu pary i/ lub azotu powietrzem dodawanym w takich ilościach, aby temperatura w złożu katalizatora nie przekraczała 240°C, a następnie przedmuchuje się katalizator mieszaniną pary i/ lub powietrza w ilości 500-1000 Nm³/m³ katalizatora przez okres 16-24 godzin utrzymując tempera-

ture w przedziale 200–240°C. Podczas regeneracji stosunek pary wodnej do gazu utrzymuje się korzystnie w przedziale 0,5–3. W czasie utleniania następuje regeneracja katalizatora zdezaktywowanego na skutek rekryształizacji miedzi. Miedź utlenia się do tlenków miedziawego lub miedziowego i tworzy połączenia spinelowe. Utleniają się również inne związki np. siarczki przechodzące w związki rozpuszczalne. Doświadczalnie stwierdzono, że proces regeneracji katalizatora przez samo utlenianie nie jest związany z ubytkiem truczyn w katalizatorze, a zatem samo utlenianie jest niewystarczające. Według wynalazku katalizator utleniony w powyższy sposób schładza się do temperatury poniżej 100°C i przemywa wodą, najlepiej zdemineralizowaną o temperaturze 70–100°C w ilości 10–20 kg wody/kg katalizatora. Odmywanie truczyn z katalizatora kontroluje się analitycznie. Przemywanie prowadzi do usunięcia chlorków z katalizatora, a także siarczanów powstających w procesie utleniania.

Według wynalazku zaleca się, aby mieszaninę utleniającą oraz wodę doprowadzić od dołu reaktora, w kierunku przeciwnym do przepływu gazu podczas normalnej eksploatacji katalizatora. Zastosowanie przeciwprądowego podawania wody pozwala na szybsze usunięcie truczyn. Wymywane z górnej warstwy katalizatora zanieczyszczenia nie przechodzą przez dolną część złoża, która jest znacznie mniej zatruta. Po zakończeniu przemywania i wysuszeniu katalizatora przeprowadza się operację jego redukcji w znany sposób. W wyniku redukcji następuje wzrost dyspersji miedzi i aktywności katalizatora.

Zregenerowany katalizator odzyskuje nawet do 90% aktywności początkowej, zachowując jednocześnie wytrzymałość mechaniczną. Sposób według wynalazku nadaje się zarówno do regeneracji katalizatorów Cu-Zn-Cr, jak i Cu-Zn-Al.

Sposób regeneracji według wynalazku wyjaśniają bliżej przykłady.

Przykład I. Zdezaktywowaną próbkę katalizatora Cu-Zn-Cr zawierającą ok. 0,1% S i 0,1% Cl zredukowano w reaktorze laboratoryjnym w temperaturze 220°C, po czym temperaturę obniżano do 150°C i w miejsce gazu procesowego dopuszczano azot. Następnie próbkę utleniano dodając stopniowo powietrze aż do zawartości około 0,5% O₂ tak aby temperatura nie przekraczała 240°C, po czym zwiększano stopniowo zawartość O₂ do około 21%. Po ustabilizowaniu się parametrów kontynuowano przedmuchiwanie katalizatora mieszaniną utleniającą przez 24 godziny przy obciążeniu 1000 Nm³ ga-

zu/1 m³ katalizatora. Utlenioną próbkę katalizatora schładzano poniżej 100°C i przemywano złożę kontaktu wodą zdemineralizowaną. Odmywanie prowadzono w temp. ok. 100°C w ilości 20 kg wody/kg katalizatora, po czym katalizator suszono w strumieniu u gorącego azotu, a następnie redukowano. Aktywność katalizatora mierzono w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem atmosferycznym wyrażając ją w procentach aktywności początkowej. Aktywność ta po operacji utleniania i po zastosowaniu łącznego utleniania i odmywania wynosiła odpowiednio 48 i 80 %.

Przykład II. Katalizator regenerowano stosując sposób opisany w przykładzie 1 z tym, że utlenianie prowadzono tylko w obecności pary wodnej. Aktywność po operacji utleniania raz po zastosowaniu łącznego utleniania i odmywania wynosiła odpowiednio 30 i 70%.

Przykład III. Katalizator regenerowano stosując sposób opisany w przykładzie 1 z tym, że utlenianie prowadzono mieszaniną para/powietrze przy stosunku równym 3:1. Aktywność po operacji utleniania oraz po zastosowaniu łącznego utleniania i odmywania wynosiła odpowiednio 70 i 90%.

Przykład IV. Zdezaktywowaną próbkę katalizatora Cu-Zn-Al zawierającą około 1,14% S, 0,02% Cl regenerowano stosując sposób opisany w przykładzie 3. Aktywność po operacji utleniania oraz po zastosowaniu łącznego utleniania i odmywania wynosiła odpowiednio 10 i 50%.

Przykład V. Zdezaktywowaną próbkę katalizatora Cu-Zn-Cr zawierającą ok. 0,1% S i tylko śladowe ilości chlorków regenerowano stosując sposób opisany w przykładzie 3. Aktywność po operacji utleniania oraz po zastosowaniu łącznego utleniania i odmywania wynosiła odpowiednio 70 i 85%.

Przykład VI. Zdezaktywowany katalizator w wyniku długotrwałej pracy utleniano stosując sposób opisany w przykładzie 3 z tym, że utlenianie prowadzono na dwóch próbkach w instalacji półtechnicznej w temperaturze 200°C przez okres 16 godzin przy obciążeniu równym 500 Nm³ gazu/1 m³ katalizatora. Po zakończeniu operacji utleniania katalizator schłodzono, po czym jedną próbkę przemywano wodą zdemineralizowaną kontrolując analitycznie proces wypłukiwania truczyn. Odmywanie prowadzono w temperaturze ok. 70°C przy użyciu około 10 kg wody/kg katalizatora, wodę doprowadzano od dołu reaktora w kierunku przeciwnym do normalnego przepływu gazu procesowego. Drugą próbkę katalizatora przemyto dwukrotnie większą ilością wody z tym, że kie-

Kierunek przepływu wody	Temperatura °C	Ciśnienie at	Zawartość CO w % po reaktorze				
			przed regeneracją	po regeneracji	po 30 dobach pracy	po 50 dobach pracy	po 180 dobach pracy
współ prąd	210	—	0,47	0,19	0,33	0,40	—
przeciw prąd	—	24	0,40	0,08	0,15	0,19	0,30

runek przepływu wody przez złożę był zgodny z kierunkiem przepływu gazu. Próbkę wysuszano w strumieniu gorącego azotu a następnie zredukowano i reaktory załączono do normalnej eksploatacji. Wyniki oznaczeń aktywności przedstawia tabela.

Z przedstawionych w tabeli wyników widać, że zastosowanie przeciwprądu podczas przemywania katalizatora wodą zwiększa efekt regeneracji nawet przy zastosowaniu mniejszej ilości wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji katalizatora do nieskotemperaturowej konwersji tlenku węgla na drodze głębokiego utleniania i przemywania wodą w reaktorze, **znamienny tym**, że najpierw utlenia się katalizator w strumieniu pary i/lub azotu dodając

powietrze w takich ilościach, aby temperatura w złożu katalizatora nie przekraczała 240°C, a następnie przedmuchuje się katalizator mieszaniną pary i/lub powietrza w ilości 500—1000 Nm³/m³ katalizatora przez okres 16—24 godzin, utrzymując temperaturę w przedziale 200—240°C, po czym katalizator schładza się poniżej 100°C i przemywa wodą zdemineralizowaną o temperaturze 70—100°C w ilości 10—20 kg wody/kg katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek pary wodnej do gazu podczas regeneracji utrzymuje się w przedziale 0,5—3.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę utleniającą oraz wodę doprowadza się do dołu reaktora, w kierunku przeciwnym do przepływu gazu podczas normalnej eksploatacji katalizatora.