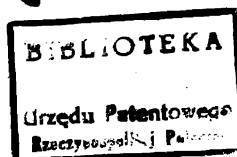


Warszawa, dnia 20 maja 1953 r.

BOIj 11/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 35270

Stalinovy závody, národní podnik
(Litvinov, Czechosłowacja)

Kl. 12 g, 4/01

MKP BOIj 11/02

Sposób regenerowania katalizatorów przez prażenie

Udzielono patentu z mocą od dnia 5 stycznia 1950 r.

Pierwszeństwo: 6 stycznia 1949 r. (Czechosłowacja)

Niektóre katalizatory uwodorniające muszą być po pewnym czasie regenerowane, co zazwyczaj jest uskuteczniane przez ich prażenie w atmosferze powietrza lub tlenu w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz przemiany związków katalitycznie czynnych metali na wyższe tlenki. Tlenki te, np. trójtlenki wolframu, są wówczas rozpuszczane w wodnym amoniaku i przetwarzane w znany sposób na siarczki lub inne związki. Prażenie jest zazwyczaj dokonywane w poziomych, obrotowych retortach bębnowych nagrzewanych bądź pośrednio z zewnątrz, bądź też bezpośrednio za pomocą paliwa ciekłego lub gazowego, spalanego wewnątrz retorty. Katalizatory w kształcie wałków, kulek lub małych kostek są uprzednio kruszone na ziarna o średnicy najwyżej 3 mm. Wytworzona wskutek kruszenia mieszanina ziaren i pyłu posiada złą przewodność cieplną i wskutek tego z trudnością może być wyprażona w całej masie. Temperatura ścian retorty lub gazów spalinowych, otrzymywanych przy spalaniu paliwa, jest znacznie wyższa od optymalnej temperatury prażenia i często nawet przewyższa temperaturę sublimowania

katalitycznie czynnych związków metali, co z jednej strony powoduje zmniejszenie się rozpuszczalności substancji katalitycznej w amoniaku na skutek jej spiekania się i stopienia w porach nośnika i z drugiej strony — duże straty wartościowych metali, np. wolframu lub molibdenu. Przy prażeniu w piecu obrotowym tworzy się duża ilość drobnego pyłu tlenków metali, zwłaszcza tlenku wolframu i tlenku molibdenu. Pył ten ze względu na drobne wymiary jego cząstek przypomina dym i nie może być odzyskiwany bez strat. Przez sublimowanie wyższych tlenków, np. trójtlenku wolframu, i przez następne chłodzenie tworzy się również dym o bardzo drobnych cząstkach, które w cyklonie w ogóle nie mogą być wydzielone, a w odpylaczach elektrostatycznych lub zraszających odzyskuje się je z trudem. Wskutek tego powstają straty, wynoszące, jeżeli chodzi np. o trójtlenek wolframu, 10—20% przy jednej regeneracji przez prażenie, co ze względu na stosunkową rzadkość i wysoką cenę wolframu posiada duże znaczenie. Dalsze straty powodowane są przez to, że wspomniane tlenki są mniej rozpuszczalne

w amoniaku, gdy podczas regeneracji stosuje się temperaturę wyższą od 500° C. Ponadto nośniki katalizatora, o ile stanowi go tlenek glinu lub ziemia bieląca tracą całkowicie swą aktywność ponieważ prażenie przeprowadza się zazwyczaj w temperaturach między 700° C i 800° C. Materiały te tracą mianowicie swą aktywność przez ich całkowite wyprażenie często już w temperaturach ponad 550° C. Te nieorganiczne nośniki katalizatorowe stanowią przy dotychczasowym sposobie regeneracji znaczne odpadki, z których katalitycznie czynne metale odzyskuje się jedynie bardzo trudno na drodze chemicznej i przy tym z dalszymi stratami powodowanymi przez wymywanie, odparowywanie, wygotowywanie i ewentualnie przez rozpuszczanie nośników katalizatorowych.

Według wynalazku prażenie wspomnianych katalizatorów uskutecznia się na tak zwanym podłożu ruchomym, to jest w ten sposób, że katalizatory, wyjęte z urządzenia katalitycznego umieszczają się w postaci nie kruszonej w pionowym wąskim piecu szybowym, posiadającym w swej dolnej części otwór opróżniający lub też ruszt, a następnie zawartość pieca ogrzewa się, przy czym strefę żarową utrzymuje się na pożądanym poziomie ponad rusztem. Poziom temperatury w strefie żarowej reguluje się przez dopływ powietrza lub mieszaniny powietrza z obojętnym gazem i (lub) przez regulowanie strat ciepłych tak, aby zbyt wysoka temperatura nie powodowała zmniejszenia się aktywności jakiegokolwiek części składowej katalizatora, utrzymując temperaturę zwykle poniżej 600° C. W górnej części pieca katalizator jest nieprzerwanie lub okresowo dopełniany, na dole zaś za pomocą ruchomego rusztu lub innego urządzenia również nieprzerwanie lub okresowo pobierany tak, aby strefa żarowa była utrzymywana na pożądanym wysokości i posiadała pożądaną długość. Jeżeli katalizatorami są związki dające się spalać, np. siarczki, lub też katalizatory zawierają takie związki, ewentualnie zanieczyszczone palnymi związkami organicznymi, ciepło, wydzielające się podczas spalania, wystarcza całkowicie do pokrycia strat ciepłych, następujących na skutek odpływu gorących gazów, usuwania zregenerowanego katalizatora oraz promieniowania. Skoro tylko temperatura przekracza dopuszczalny poziom, dalszemu wzrostowi temperatury zapobiega się przez doprowadzenie obojętnego gazu chłodzącego oraz zmniejszenie dopływu powietrza. Jeżeli same katalizatory nie zawierają żadnych materiałów palnych, domieszkę tych materiałów dodaje się w potrzebnej ilości do katalizatora. W przypad-

kach, w których katalizatory regenerowane przez prażenie mogą być stosowane bezpośrednio bez żadnej dalszej chemicznej obróbki, np. do uwodorniania, muszą być one umieszczane bezpośrednio po prażeniu w szczelnych na powietrze naczyniach, ewentualnie z dodatkiem azotu lub dwutlenku węgla.

Stwierdzono, że w opisany sposób uzyskuje się równomierną temperaturę, np. 500 — 550° C $\pm$ 10° C, a także i niższą, konieczną do całkowitego przeprażenia katalizatorów, a jednocześnie zapobiega się przy tym zmniejszeniu rozpuszczalności tlenków w chemicznych odczynnikach, jeżeli katalizator musi być następnie poddany obróbce chemicznej. Oprócz tego nie ma wcale strat katalitycznie czynnych metali wskutek kruszenia lub sublimowania. W niektórych przypadkach nie jest jednak rzeczą potrzebną rozpuszczanie tlenków katalitycznie czynnych metali (katalizatory mieszane), lecz stosuje się bezpośrednio katalizatory prażone w postaci pierwotnie wyłoczonych kształtek, np. w postaci wałków, po dokonaniu mechanicznego sortowania, lub też przemienia się je uprzednio na siarczki przez działanie na nie siarkowodorem lub innymi gazami, zawierającymi lotne związki siarkowe. W tych przypadkach, w których gazy i pary zawierają dostateczną ilość siarkowodoru, np. przy katalitycznym uwodornianiu węglowodoru z węgla, smoły i innych materiałów, przemiana na siarczki przebiega bezpośrednio w urządzeniu do katalizy. Przy prażeniu sposobem według wynalazku mechaniczna wytrzymałość zostaje zachowana, a także utrzymuje się aktywność nośnika, np. tlenku glinu lub ziemi bielącej. Wałeczki lub tym podobne kształtki nie pękają w czasie prażenia, jeżeli były one mechanicznie nieuszkodzone przed regenerowaniem. Jednocześnie odpada nie tylko rozpuszczanie oraz nowe osadzanie katalizatora, związane z nieuniknionymi stratami, lecz także trudna i kosztowna obróbka wstępna nośnika, jego formowanie, suszenie i impregnowanie. Stwierdzono również, że prażenie może być tak regulowane, że część siarki z siarczków pozostaje, natomiast substancje węglowe zostają przeważnie spalone, najkorzystniej w pewnych katalizatorach mieszanych to jest katalizatorach zawierających obok wolframu i ziemi bielącej zwykle nikiel lub inne metale w postaci siarczków lub tlenków. Bezpośrednie zastosowanie całkowicie wyprażonych katalizatorów (katalizatorów mieszanych) uwodorniających jest możliwe tylko w niektórych przypadkach, np. przy katalizatorach do tak zwanej lekkiej fazy. W przypadku katalizatorów mieszanych dla średniej fazy należy postępować w znany już sposób, to jest po wyprażeniu katalizator przesylić amoniakalnym

roztworem soli aktywnego metalu lub ich wyciągiem amoniakalnym, wysuszyć i siarczować w temperaturze około 400° C. Pomimo to sposób regenerowania przez prażenie jest korzystny także i w tym przypadku.

Sposób według wynalazku nadaje się także do regenerowania katalizatorów zawierających siarczki lub tlenki molibdenu, chromu, niklu żelaza lub innych metali, bądź same, bądź też zmieszane z aktywnymi lub nieaktywnymi nośnikami, ewentualnie bez nich.

Gazy odlotowe, które posiadają dość dużą zawartość procentową dwutlenku siarki, są za pomocą dysz zraszane wodą i zasysane przez wieżę wypełnioną pierścieniami Raschiga. Strefa żarowa w piecu regeneracyjnym może być utrzymywana na dowolnej wysokości ponad rusztem. Także i jej długość (grubość) może być zmieniana przez regulowanie dopływu powietrza oraz obojętnego gazu. Skoro tylko obniżenie temperatury w strefie żarowej zostało ustalone i strefa ta zaczyna przesuwac się do góry, część wyprażonego katalizatora zostaje pobierana na dole pieca (o ile nie jest on opróżniany nieprzerwanie). Jednocześnie dalszą ilość katalizatora przeznaczanego do regeneracji doprowadza do pieca. Przeciętny czas pozostawiania katalizatora w strefie żarowej wynosi około 1—2 godzin. Temperatura wyprażonego materiału wyjętego z pieca wynosi około 100—150° C.

Przykład I. Katalizator uwodorniający do średniej fazy przy uwodornianiu węgla, utworzony zasadniczo z czystego dwusiarczku wolframu WS_2 i sprasowany w postaci wałeczków, po usunięciu go z urządzenia roboczego został umieszczony bezpośrednio bez jakiegokolwiek mechanicznej obróbki w pionowym piecu regeneracyjnym. Temperatura strefy żarowej była utrzymywana na poziomie 520° C $\pm$ 10° C. Otrzymane wałeczki były przeważnie całkowicie wyprażone nawskroś. Po zmieleniu i rozpuszczeniu wytworzonego trójtlenku wolframu w kwaśnym siarczku amonowym stwierdzono, że jego rozpuszczalność była normalna. Strat wolframu podczas prażenia nie zauważono.

Przykład II. Katalizator uwodorniający do lekkiej fazy, zawierający zasadniczo 10% WS_2 i 90% aktywnej ziemi bielącej, sprasowany na kształtki w postaci wałeczków, po usunięciu go z urządzenia roboczego został, bez uprzedniej obróbki, umieszczony w pionowym piecu regeneracyjnym. Temperatura w strefie żarowej wynosiła 530° C $\pm$ 10° C. Wyprażone wałeczki zostały rozsortowane na dobre i złe, to jest połamane. Prażenie było regulowane tak, aby spalić część siarki występującej w postaci siarczku. Przed spalaniem przeciętna zawartość siarki w postaci

siarczku wynosiła 5,3—5,8% i 3—7% węgla, natomiast po spaleniu przeciętnie 1—4% siarki oraz 0,2—1% węgla. Do badania zdolności uwodorniającej wyprażony katalizator był stosowany bezpośrednio bez jakiegokolwiek obróbki chemicznej, ponieważ wolny siarkowodor był obecny zarówno w gazie uwodorniającym jak i we wtryskiwanym oleju. Lekkie oleje otrzymane przy użyciu katalizatora zregenerowanego posiadały takie same właściwości jak i oleje otrzymane przy użyciu nowego katalizatora. Stwierdzono nawet pewną, nieco większą aktywność katalizatora zregenerowanego, która w czasie trwania badań nie doznała bynajmniej jakiegokolwiek pogorszenia od normalnego. Przy badaniach mechanicznej wytrzymałości wyprażonych wałeczków przed uwodornieniem stwierdzono, że wytrzymują one większe ciśnienie na sztorc, aniżeli wałeczki z nowego katalizatora (300—350 kg/cm² w porównaniu do 200—300 kg/cm²).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regenerowania katalizatorów przez prażenie utleniające, znamienny tym, że katalizator zużyty najkorzystniej bez kruszenia regeneruje się w pionowym wąskim piecu szybowym, zaopatrzonym w narząd opróżniający lub ruszt ruchomy, przy czym katalizator zapala się w dolnej części pieca i reguluje temperaturę pieca przez zmianę prędkości dopływu powietrza, utrzymując w strefie żarowej temperaturę, która nie powodowałaby zmniejszenia chemicznej i fizycznej jakości jakiegokolwiek części składowej katalizatora, najkorzystniej poniżej 600° C, po czym utleniony katalizator poddaje się siarczowaniu za pomocą gazów zawierających związki siarki.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że po zapaleniu pieca regenerację przeprowadza się za pomocą ciepła, wydzielającego się przez spalanie dających się utleniać części składowych katalizatora bez doprowadzania ciepła z zewnątrz, przy czym piec jest izolowany cieplnie lub jest zaopatrzony w ogniotrwałe obmurowanie.
3. Sposób według zastr. 1 i 2, znamienny tym, że temperaturę pieca reguluje się przez doprowadzanie obojętnego gazu chłodzącego.
4. Odmiana sposobu według zastr. 1—3, znamienna tym, że siarczowanie katalizatora skutecznia się bezpośrednio w urządzeniu do katalizacji za pomocą gazów i par roboczych zawierających związki siarki.

Stalinovy závody národní podnik
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych