



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215515
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/16
C 10 K 3/02

(22) Přihlášeno 26 10 78
(21) (PV 6958-78)

(40) Zveřejněno 30 11 81

(45) Vydáno 15 10 84

(75)
Autor vynálezu

SOKOL LUDVÍK ing. CSc., LITVÍNOV, KOLENÍK ŠTEFAN, HORYNA
LADISLAV, MOST

(54) Způsob přípravy nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru

1

Předmětem vynálezu je způsob přípravy a šíření nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru na bázi Co-Mo-K-Al kysličníků pro konverzi kysličníku uhelnatého vodní párou za přítomnosti sirných sloučenin.

V současné době se pro konverzi kysličníku uhelnatého CO vodní párou používá provozně několika druhů konverzních katalyzátorů, které se od sebe liší nejen aktivitou, ale i citlivostí na jedy, kterými jsou mimo jiné zejména sirné sloučeniny. Tyto jsou obsaženy ve většině surovin používaných pro výrobu vodního plynu, to je směsí hlavně CO, H₂, CO₂, jak parním reformingem, tak vzducho- nebo kyslíko-parní parciální oxidací. Prvým postupem vyžaduje důkladné odsíření suroviny před jejím zpracováním reformingem na Ni-katalyzátoru, který je výjimečně citlivý na sirné sloučeniny, a dosud se nepodařilo najít prakticky použitelný síreodolný reformingový katalyzátor. Obsah sirných sloučenin počítaný na vyrobený plyn musí v tomto případě být pod 10⁻¹ mg/m³. Následující konverze CO pak pracuje s bezsirným plynem a lze pak kombinovat termostabilní katalyzátory na bázi Fe-Cr-O, jejichž aktivita klesá s rostoucím obsahem síry v plynu, s málo termostabilními na síru velmi citlivými nízkoteplotními katalyzátory typu Cu-Zn-Cr-Al-O. Odsíře-

2

ní suroviny se provádí hydrogenační katalytickou rafinací a chemickou nebo fyzikální separací vzniklého sirovodíku. Nutnost použití nízkoteplotních konverzních katalyzátorů je dána termodynamikou reakce konverze, protože rovnovážná konstanta reakce klesá s rostoucí teplotou. Termostabilnější, ale méně aktivní katalyzátor typu Fe-Cr-O se plní do vstupní části linky konverze tak, aby na něm proběhla hlavní část reakce, při které dochází vzhledem k vysoké konverzi k vysokému zvýšení teploty. Adiabatické zvýšení teploty činí přibližně 10 °C na 1 % mol. zreagovaného CO a teprve po snížení obsahu kysličníku uhelnatého CO v plynu pod cca 5 % lze prakticky použít konverzní katalyzátor s obsahem mědi, aby jej zvýšení teploty vyvolané reakcí nepoškodilo, a aby se dosáhlo vyhovující konverze kysličníku uhelnatého CO na obsah pod 5 × 10⁻¹ % mol. Takto katalyzátory osazený technologický postup zpracovávající plyny z parciální oxidace, obsahující vedle sirovodíku i karbonylsulfid, vyžaduje řadu rafinačních a separačních procesů, při kterých je nutno reagující plyny ochladit a opět ohřívat, takže dochází jednak k strojně-technologické komplikaci procesu a jednak ke zhoršení energetické bilance procesu. Protože konverze probíhá za přítomnosti pře-

bytku vodní páry, lze s touto reakcí spojit i hydrolýzu karbonylsulfidu COS a podle obsahu H_2S , COS a reakčních teplot volit pak při použití dostatečně aktivního síředolného konverzního katalyzátoru podmínky reakce a vypírky tak, aby se omezil na nejmenší míru počet a intenzita nutných chlazení a ohřívání reakčního plynu. Nejjednodušší je výběr takového separačního procesu pro oddělování sirných sloučenin z plynu, který je schopen po konverzi CO vyprat tyto sloučeniny kvantitativně, např. vypírkou podchlazeným metanolem, a pak při použití nízkoteplotního síředolného katalyzátoru lze provádět konverzi CO v plynu z parciální oxidace bez hydrolýzy sirných sloučenin a mezivypírek. Rovněž odpadá jemné osíření plynu, které se umístí jen jako pojistná ochrana před metanační reaktorem. V tomto případě lze použít buď samotný nízkoteplotní síředolný katalyzátor nebo jej kombinovat s katalyzátorem typu CO-Mo-Al-O. Pokud je výhodnější za konverzi provádět absorpci či separaci sirných sloučenin z plynu selektivně jen na H_2S , pak podle obsahu sirných sloučenin v plynu před konverzí a s přihlédnutím k rovnováze hydrolýzy COS je případně nutná parciální vypírka H_2S před konverzí. Tato však nekomplikuje teplovýměnný systém, protože se plyn po parciální oxidaci vždy ochlazuje z důvodů vypírky sazí a mechanických nečistot. V tomto případě může být výhodné podle obsahu sirných sloučenin v plynu nahradit část drahého katalyzátoru na bázi Co-Mo apod. kysličníků laciným katalyzátorem typu Fe-Cr-O, který se pak umístí v reaktoru do prostoru s reakční teplotou nad $340^\circ C$, opět podle obsahu sirných sloučenin a to s tím vyšší teplotou, čím vyšší bude obsah síry v plynu. Ze shora uvedeného plyne, že nízkoteplotní, síře odolný konverzní katalyzátor dovoluje optimalizovat proces konverze a výroby vodíku a navíc i podstatně ovlivní jednotkový výkon procesu, protože má ve srovnání s dosud používanými katalyzátory nejen vysokou aktivitu rovnocennou Cu-katalyzátorům, ale i vysokou termostabilitu, přičemž jeho aktivita je pozitivně ovlivňována rostoucím obsahem sirných sloučenin v reakčním plynu. Pro udržení vyhovující koncentrace síry v katalyzátoru je podle požadavků na aktivitu a podle reakční teploty, přičemž požadavek na obsah síry roste s rostoucí teplotou, třeba, aby plyn obsahoval řádově alespoň 10^1 mg S/m³. To ovšem neznamená, že by katalyzátor trvale ztratil aktivitu při nižším obsahu síry v plynu. Stálé kolísání obsahu sirných sloučenin v plynu ve velkém rozmezí se však nepříznivě projevuje v pevnosti katalyzátoru. Katalyzátor se získává známými postupy preparace z kysličníku nosičového typu a aktivních kysličníků, jako např. Co, Mo, za přídatku sloučenin alkalických kovů a připravený katalyzátor se pak nasílí mimo re-

aktor nebo přímo v reaktoru za teplot do $350^\circ C$.

Nyní bylo zjištěno, že nízkoteplotní síředolný katalyzátor pro konverzi plynů obsahujících kysličník uhelnatý vodní párou za přítomnosti sirných sloučenin na vodík a kysličník uhličitý na bázi kysličníků Co-Mo-K-AL lze připravit způsobem podle tohoto vynálezu tak, že se hnětením nosiče, výhodně kysličníku hlinitého a pojídla na bázi oxohydrátu hlinitého při teplotě 20 až $80^\circ C$, připraví nosičový základ, do kterého se za stálého hnětení přidávají ve vodě rozpustné soli Co, Mo a K v hmotovém poměru $MoO_3 : CoO : K_2O = 8$ až $13 : 1$ až $4 : 9$ až 20 , hotová směs se buď formuje protlačováním a pak vysuší při teplotách do $180^\circ C$, výhodně do $120^\circ C$, nebo se vysuší, rozemele a formuje tabletací, načež se katalyzátor síří za postupného zvyšování teplot z $30^\circ C$ na 200 až $260^\circ C$, výhodně na $220^\circ C$ plynem obsahujícím sirné sloučeniny, převážně H_2S , v množství $0,1$ až 10 g/m³ po dobu 10 až 30 hodin a uvede se do aktivní formy uváděním vlhkého plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a nejméně 10^1 mg síry/m³.

Při přípravě katalyzátoru se do nosičového základu přidávají takové soli Co, Mo, K aj., které mohou mezi sebou reagovat, jako například dusičnany a molybdenan amonný, a které se v podmínkách konverze za teplot nad $150^\circ C$ snadno rozkládají a chemicky mění na kysličníky, sirníky nebo jejich sloučeniny. Za těchto podmínek se dosáhne toho, že katalyzátory lze za teploty do 200 až $250^\circ C$ nasířit do takového stupně, že startovací teplota konverze CO na katalyzátoru se pohybuje pod $200^\circ C$ a za teplot nad $200^\circ C$ je aktivita stejná nebo vyšší než aktivita Cu-katalyzátoru. Nasíření katalyzátoru může být velmi malé a jeho dosíření může probíhat již za podmínek konverze CO vodní párou. Pak je nutno najíždět reaktor na plný výkon postupně. Vysušený a tvarovaný katalyzátor se šíří za postupného zvyšování teploty z $50^\circ C$ na 200 až $250^\circ C$ plynem obsahujícím sirné sloučeniny převážně jako H_2S v množství $0,1$ až 10 g/m³. Koncentrace není kritická a určuje hlavně celkovou dobu síření potřebnou pro dosažení požadované aktivity. Síření probíhá po dobu 10 až 30 hodin určenou hlavně tím, aby proces dosoušení a rozkladu původních sloučenin obsažených v katalyzátoru a jejich síření nenarušil jeho pevnost, ale naopak tuto zvýšil. Z tohoto hlediska postup přípravy katalyzátoru charakterizován tím, že se volí takové suroviny, že množství chem. přeměn v průběhu najíždění a vysušování katalyzátoru je minimální, a přihlíží k tomu, že v katalyzátorech po konverzi CO obsahujících kysličníky hlinitku byl zjištěn böhmít Al_2O_3 . H_2O jako prakticky jediná nosičová složka. Proto se pro přípravu v pastě používá při použití nosičů na bázi Al_2O_3 jako výchozí materiál speciálně připravené böhmické

pojivo a pro zlevnění ceny katalyzátoru předžíhaný trihydrát kysličníku hlinitého, výhodně s obsahem vody 5 až 20 % hmot. Vysoká peptizovatelnost zmíněného pojiva dovoluje zpracovávat suroviny hnětením pouze s vodou a získat tak hmotu dobře tvarovatelnou protlačováním na výtlačky průměru 2 až 9 mm, případně jiných průměrů, popřípadě tyto po rozemletí tvarovat tabletací do tabletek různých tvarů a velikostí. Protože obsah aktivních složek v katalyzátoru není kritický (může být 5 až 30 %, počítáno jako kysličníky, případně i jiný) a optimální poměr obsahu kysličníku alkalického kovu k ostatním aktivním kysličníkům se pohybuje kolem jedné, uvádíme jen příklady specifikující postup přípravy a šíření katalyzátoru.

Příklad 1

Technický trihydrát kysličníku hlinitého, používaný pro výrobu hliníku, se přežihá v rotační peci, aby ztráta žíháním žíhaného materiálu byla 5 až 20 %. Použije se rotační plynové přímo vytápěné pece s dobou zdržení žíhaného materiálu cca 20 minut a žihá se při teplotě 380 až 450 °C. Takto připravený hydrát se předloží do hnětáku a za míchání se posypává za sucha jemně mletým pojidlem — speciálně připravenou böhmitickou aluminou — a po rozmíchání se zvlhčí 50 až 90 % celkového množství vody potřebného pro získání pasty. Pojidlo se může rovněž rozhnětat s vodou na dobře tekoucí suspenzi, kterou se pak předložený hydrát skrápí. Pojidla se přidává jen 70 až 90 % z celkového přidávaného množství, aby bylo možné části suchého pojidla využít na konci hnětení pro případnou úpravu konzistence pasty pro protlačování. Do vzniklého nosičového základu budoucího katalyzátoru se přidává dusičnan kobaltnatý, molybdenan amonný nebo jim podobné sloučeniny a na konec se přidá alkalická sůl, jako např. uhlíčitán draselný. Po přidavku každé složky katalyzátoru se hmota důkladně prohněte po přidání poslední složky se hmota dále 0,5 až 3 hodiny hněte a doladí se její konzistence buď přidavkem pojidla nebo vody nebo obojího. Vzniklá hotová pasta se protlačí šnekovým lisem do výtlačků žádaného průměru, ty se vysuší při teplotě 90 až 200 °C, výhodně 100 až 120 °C, případně se dále rozemelou a tabletují s pojidlem a mazadlem. Takto připravený katalyzátor se podrobí šíření plynem obsahujícím sirovo-
dík, jak bylo uvedeno dříve.

Takto připravené nízkoteplotní síře odolné (dále NSOK) katalyzátory byly hodnoceny v laboratorních neadiabatických neisotermních reaktorech o objemu katalytického prostoru 1 litr a 0,25 litru. V prvním případě byl reaktor konstrukce trubka v trubce, v druhém byla navíc trubka naplněná NSOK katalyzátorem obtékána protiproudě vstupující reakční směsí za současného odpařování reakční vody. Teploty uváděné v tabulkách výsledků laboratorního měření aktivity byly naměřeny v termotrubkách Ø 12 nebo 6 mm, vložených axiálně do katalytického lože. Podmínky pokusů jsou specifikovány v tabulkách 1 až 3. Výsledky potvrzují nízkoteplotní aktivity připravených NSOK katalyzátorů včetně jejich použitelnosti jako startovací vrstvy katalyzátoru v reaktorech linky konverze. Pro ilustraci pozitivního vlivu malé zkušební náplně na vstupu do reaktoru konverze vodíku (obr. 1), je v tab. 4 uveden teplotní profil tohoto reaktoru s původní náplní ferochromu a s náplní se startovací vrstvou NSOK katalyzátoru na vstupu do stejného reaktoru. Na obr. 1 je zobrazen reaktor konverze vodíku 1, opatřený vstupním hrdlem plynu 4 a výstupním hrdlem plynu 10, v němž je umístěna vrstva NSOK katalyzátoru 2 a vrstva standardního konverzního katalyzátoru 3 a v katalyzátorovém loži je upraven termočlánek T s měřicími místy 5 až 9. Naměřené hodnoty uvedené v tabulce 4 potvrzují, že nový katalyzátor i za relativně vysokých teplot a poměrně nízkých obsahů síry v plynu podstatně ovlivňuje teplotní profil provozního reaktoru v jeho prvních dvou pětinách délky, čímž byla potvrzena možnost přímého šíření za snížení teplot přímo v provozním reaktoru a podstatně zvýšená aktivita ve srovnání s ferochromovým katalyzátorem, který je dosud při obsahu sirných sloučenin do 200 mg/mn³ nejvhodnějším katalyzátorem konverze CO vodní parou. V průběhu šíření nevádí obsah vodní páry, jejíž negativní vliv lze kompenzovat zvýšeným obsahem sirovo-
dík v sířicím plynu. Doporučuje se však udržívat v průběhu šíření co nejnižší vlhkost plynu a současně co nejnižší obsah CO, aby nedocházelo k nežádoucím reakcím na katalyzátoru. Nežádoucí je i přehřátí katalyzátoru, zejména při použití kombinace NSOK a ferochromu, u kterého může dojít k přeredukování až na Fe, které pak katalyzuje metanační reakci s vysokým tepelným efektem, který znehodnotí katalyzátor.

Tabulka 1

Výsledky měření aktivity laboratorně připraveného NSOK-katalyzátoru naměřené v labor. reaktoru objemu 1 l, průměr reaktoru 80 mm; katalyzátor: výtlačky $\varnothing$ 6 mm, délka 12 až 25 mm; obsah síry v plynu 40 až 60 mg/Nm³; najíždění a síření katalyzátoru: 16 h. za postupného zvyšování teploty z 25 na 240 °C vodíkem obsahujícím 5 až 10 g S/Nm³, zatížení 400 l/h.

teploty v katalytickém loži °C	3/3	nástřik	výstup	mol. %	CO	st. kon-		
vstup	1/3	2/3	vody	plynu	vstup	verze		
		lože	ml/h	l/h*	výst.	*		
208	249	311	329	2300	4500	31,0	4,5	0,818
220	256	318	333	3000	6020	31	5,8	0,768
220	274	328	332	1550	3000	31,5	2,5	0,898
220	252	315	335	3000	6050	30,3	8,5	0,663**
220	257	320	329	3000	6030	31,6	6,7	0,738
náplň katalyzátoru vysypána a do reaktoru naplněno z použité náplně jen 340 ml***								
		222	245	3000	6000	31,2	23,6	0,197
		243	285	3000	6000	31,6	18,1	0,162
		266	306	3000	6000	32,2	18,0	0,374
		286	326	3000	6000	31,5	17,2	0,387

* měřeno při teplotě 20 °C, tlak 0,1 MPa

** po 300 hodinách nepřetržitého měření aktivity

*** po 700 hodinách nepřetržitého měření aktivity

Tabulka 2

Výsledky měření aktivity v laboratorním reaktoru objemu 1 liter kombinované náplně katalyzátorů plněné ve směru proudění plynů: 170 ml NSOK (jako v tab. 1): 500 ml ferochromu tabletky $\varnothing$ 6 mm a 340 ml ferochromu tabletky $\varnothing$ 8 mm; ostatní podmínky stejné jako v tabulce 1.

teploty v katalytickém loži °C				nástřik	výstup	mol. %	CO	st. kon-
vstup	1/3	2/3	3/3	vody	plynu	vstup	výstup	verze
	lože	lože	lože	ml/h	1/h*			*
260	300	314	318	3000	6000	30,5	14,8	0,448
260	308	330	335	1550	3000	31,0	9,3	0,678
260	306	326	326	1500	3000	30,0	10,2	0,599
280	330	363	363	1500	3000	31,0	5,4	0,783
po 400 hodinách nepřetržitého měření aktivity								
280	328	366	379	1500	3000	31,5	4,7	0,813

Tabulka 3

Výsledky měření aktivity NSOK-katalyzátoru připraveného provozně. Podmínky najíždění viz. tab. 1; katalyzátor výtlačky $\varnothing$ 6 mm.

3 a.

Měření reaktoru objemu 1 liter

teploty v katalytickém loži °C				nástřik vody ml/h	výstup plynu l/h	mol. % CO		st. kon- verze
vstup	1/3 lože	2/3 lože	3/3 lože			vstup	výst.	
240	301	343	362	3000	6000	29,4	3,0	0,872
243	305	347	363	3000	6000	29,0	3,5	0,850
240	306	344	344	1500	3000	29,0	1,8	0,921
240	306	346	344	1500	3000	29,7	1,9	0,919
po 260 hodinách nepřetržitého testování aktivity, 50 hodin s obsahem S jen pod 5 mg//Nm ³								
238	304	346	344	1500	3000	29,8	1,9	0,919

3 b.

Měření v reaktoru objemu 250 ml

vstup	1/2						
	lože						
220	308	400	750	29,3	1,4	0,939	
200	295	400	750	29,0	2,0	0,913	
200	317	800	1500	20,3	7,0	0,711	
po 160 hodinách nepřetržitého měření aktivity; 50 hodin s obsahem S pod 5 mg/Nm ³							
200	310	800	1500	29,7	10,0	0,603	

Tabulka 4

Teplotní profil provozního reaktoru (obr. 1) s a bez startovací vrstvy NSOK-katalyzátoru

místo měření teploty (viz obr. 1)	náplň katalyzátoru	
	jen ferochrom* °C st. konverze %	se start. vrstvou NSOK** °C st. konverze %
4	304	301
5	307	306
6	312	312
7	375	448
8	483	483
9	483	485
10	479	482
	82,0	82,5

* synplyn obsahoval 45 % CO; 5 % CO₂, zbytek převážně vodík:
pod 20 mg S/Nm³

** synplyn stejného složení jen se zvýšeným obsahem S (30 až 60 mg/Nm³)

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy nízkoteplotního síreodolného katalyzátoru pro konverzi plynů obsahujících kysličník uhelnatý vodní párou za přítomnosti sirných sloučenin na vodík a kysličník uhličitý na bázi kysličníků Co-Mo-K-AL, vyznačený tím, že se hnětením nosiče, výhodně kysličníku hlinitého a pojidla na bázi oxidhydrátu hlinitého při teplotě 20 až 80 °C připraví nosičový základ, do kterého se za stálého hnětení přidávají ve vodě rozpustné soli Co, Mo a K v hmotovém poměru MoO₃:CoO:K₂O = 8 až 13:1 až 4:9

až 20, hmotová směs se buď formuje protlačováním a pak vysuší při teplotách do 180 °C, výhodně do 120 °C, nebo se vysuší, roztaví a formuje tabletací, načež se katalyzátor síří za postupného zvyšování teplot z 30 °C na 200 až 260 °C, výhodně na 220 °C plynem obsahujícím sirné sloučeniny, převážně H₂S, v množství 0,1 až 10 g/m³ po dobu 10 až 30 hodin a uvede do aktivní formy uváděním vlhkého plynu obsahujícího kysličník uhelnatý a nejméně 10⁻¹ mg síry/m³.

1 list výkresů

Obr. 1

