



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

263172

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 20/30
B 01 J 37/00

(22) Prihlášené 14 07 86

(21) PV 5324-86.B

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

SKALÁK PAVOL ing., MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., GÁLFI KOLOMAN, BRATISLAVA

(54) Spôsob formovania adsorbentov a katalyzátorov

Riešenie sa týka výroby adsorbentov a katalyzátorov. Zavádza jednoduchý progresívny prvok do formovania adsorbentov a katalyzátorov a to kombináciu formovania vytlačaním do tvaru valčiekov a lámaním valčiekov v zmiešavači opatrenom lopatkovým miešadlom za súčasného zaoblenia hrán. Získajú sa granuly o vysokej pevnosti voči tlaku s veľkou oderovou stálosťou. Riešenie je možné aplikovať vo výskume a v priemyselnej praxi.

Tento vynález sa týka spôsobu formovania adsorbentov a katalyzátorov kombináciou vytlačania do tvaru valčekov, lámania valčekov a súčasného zaoblenia ich hrán.

Pri formovaní pasty vytvorenej z prášku nosiča katalyzátora alebo zeolitu a spájadla vytlačaním cez kruhové otvory vznikajú valčeky o dĺžke 5 až 30 mm. Konce valčekov majú hrany, ktoré sa po vysušení a kalcinácii odierajú za vzniku prachu. Pri rezaní valčekov vo vytlačacom stroji na dĺžku menšiu ako 3 mm dochádza k zalepovaniu vytlačacích perforovaných platničiek.

Pri formovaní nosiča katalyzátora alebo zmesi práškovitého zeolitu a spájadla v granulárnych bubnoch, alebo v granulátoroch s rýchlobežným miešadlom vzniká zmes guľôčkovitých granúl s rozdielnym priemerom. Len približne 30 až 40 % hmotnostných granúl má žiadúcu veľkosť priemeru. 60 až 70 % hmotnostných granúl sa vracia na hnetenie a opätovnú granuláciu. Vzniklé guľôčky majú relatívne malú pevnosť pre aplikáciu v prevádzkových adsorbéroch, alebo reaktoroch. Napríklad guľôčky s priemerom 0,8 až 1,2 mm majú po kalcinácii odolnosť voči bodovému tlaku len 1,2 až 1,5 N.

V súlade s týmto vynálezom bolo zistené, že vyššie uvedené nedostatky nemá spôsob formovania adsorbentov a katalyzátorov, ktorého podstata spočíva v tom, že sa z granulárnej hmoty pozostávajúcej z nosiča, alebo zo zeolitu a z anorganického spájadla, prípadne za prítomnosti organického modifikátora tvarovania, pripraví hnetením zmes, ktorá sa pomocou vytlačacieho stroja sformuje do tvaru valčekov a valčeky sa polámu a súčasne na hranách zaoblia v zmešovači opatrenom miešadlom.

Ako nosič katalyzátora sa môže použiť alumina, aluminosilikát, silikagél a ich zmesi, aktívne uhlie. Pred vytlačaním nosiča do tvaru granúl môžu byť na ňom nanesené aktívne kovy, alebo zlúčeniny.

Ako spájadlo syntetických zeolitov sa používa oxid hlinitý, syntetický, alebo prírodný aluminosilikát, alebo silikagél, alebo ich zmesi. Z prírodných aluminosilikátov sa ako spájadlo používa napríklad halloysit, bentonit, íl, kaolín, alebo ich zmesi. Hmotnostný pomer spájadla k zeolitu sa môže pohybovať od 5:95 do 90:10 v závislosti na tom, či ide o adsorbent, alebo o katalyzátor a od požadovanej pevnosti granúl.

Organickým modifikátorom tvarovania môže byť karboxymetylcelulóza, alebo jej soli alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín, polysacharidy, napríklad škrob, alebo ich zmesi.

Poslaním modifikátora tvarovania je zlepšovanie plasticity katalyzátora alebo nosiča katalyzátora, alebo adsorbenta a jeho zmesi so spájadlom, zníženie trenia granulácií a tým aj abrazívnosti vytlačanej hmoty a zvýšenie medzikryštálovej pórozity po vykalcinovaní granúl v oxidačnej atmosfére. Množstvo modifikátora tvarovania v granulárnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí od 1 do 20 % hmot. Organický modifikátor tvarovania nie je nutné použiť v prípadoch, kde ho nahrádza spájadlo, napríklad peptizovaná alumina.

Množstvo vody v paste pripravenej hnetením nosiča katalyzátora alebo zeolitu, anorganického spájadla a prípadne modifikátora hnetenia sa môže pohybovať v závislosti od typu nosiča, od pomeru zeolitu k spájadlu a od typu a množstva spájadla v rozmedzí 20 až 50 % hmot., s výhodou 38 až 42 % hmot.

Priemer valčekov vytvorených vytlačaním granulárnej hmoty je závislý od palikácie adsorbenta, alebo katalyzátora a od minimálnej pevnosti voči bodovému tlaku požadovanej pre priemyselnú aplikáciu. Môže sa pohybovať v rozmedzí 0,4 až 3 mm. Pre katalytické procesy sa spravidla používajú granuly s väčším priemerom okolo 1,5 až 3 mm. Pre adsorpčné procesy sa používajú granuly s priemerom 0,4 až 2 mm. Dĺžka valčekov sa spravidla pohybuje od 5 do 30 mm. Valčeky adsorbentov, alebo katalyzátorov vytvorené vytlačaním majú prierez, kolmý na ich dĺžku, nepravidelný s ostrými obvodovými hranami. Pri manipulácii s nimi, pri Transporte,

sušení, kalcinácii a balení dochádza k oderu ostrých hrán a k tvorbe nežiadúceho prachu. Tieto ich nedostatky sa odstraňujú následným lámaním valčekov v zmiešavačoch opatrených miešadlom, napríklad vrtuľovým miešadlom, excentricky uloženým v granulačnom bubne. Súčasne s lámaním valčekov dochádza aj k zaobleniu hrán na kruhových plochách, kolmých na dĺžku valčekov. Vznikajú tým granuly blížiacie sa guľôčkovému tvaru s nízkym oderom pri manipulácii s nimi. Súčasne sa zvýši pevnosť granúl.

Zmiešavač opatrený miešadlom môže pracovať násadovo, alebo kontinuálne.

Doba potrebná na lámanie a zaobľovanie valčekov v zmiešavači je 3 sekundy až 15 minút, a to v závislosti na počte otáčok miešadla, priemeru valčekov a obsahu vody v nich.

Výhoda spôsobu podľa tohoto vynálezu spočíva v tom, že sa granuly adsorbenta, alebo katalyzátora získavajú s výťažkom až 80 % hmotnostných požadovaných rozmerov, že sa zvýši pevnosť granúl voči oderu a tým sa zníži tvorba prachu pri manipulácii s granulami v procese sušenia, kalcinácie, balenia a transportu. Ďalšou výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je získanie granúl s pevnosťou vyhovujúcou pre ich aplikáciu v prevádzkových adsorbéroch, alebo reaktoroch.

Spôsobom podľa tohoto vynálezu sa zvýši sypná hmotnosť granúl, zníži sa voľný priestor medzi granulami, zvýši sa výkon adsorbéra alebo reaktora, zvýši sa čistota desorbátu v procese adsorpčného delenia látok, zvýši sa adsorpčná kapacita a selektivita adsorbenta, zníži sa obsah cieľového produktu v rafináte a tým sa zvýši ekonomika procesu.

Pre ilustráciu sú uvedené príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

70 hmotnostných dielov práškovitej peptizovanej gama-aluminy a 30 hmotnostných dielov vysokokremíkateho minerálnou kyselinou dekaťónovaného zeolitu s obsahom niklu 3 % hmotnostne sa zmieša v hnetacom stroji 0,5 hodiny. Vzniklá zmes sa upraví vodou na obsah vlhkosti 30 % hmotnostných a mieša sa v hnetáku 1 hodinu a po ochladení sa formuje vytlačávacím strojom pozostávajúcím zo súkolia dvoch ozubených kolies opatrených perforovanými platničkami. Priemer otvorov platničiek je 1,5 mm. Vzniklé valčeky sa pretransportujú do násadového zmiešavača opatreného lopatkovým miešadlom pohybujúcim sa rýchlosťou 200 otáčok za minútu. Zádržná doba granúl v zmiešavači je 15 minút. Získa sa frakcia granúl o rozmeroch 1,5 až 1,8 mm vo výťažku 80 % hmotnostných. Pevnosť granúl po kalcinácii je 20 N.

P r í k l a d 2

80 hmotnostných dielov práškovitého zeolitu NaY obsahujúceho 20 % hmotnostných vody, 20 hmotnostných dielov plaveného haloysitu obsahujúceho 15 % hmotnostných vody a 5 hmotnostných dielov sodnej soli karboxymetylcelulózy sa zamieša v hnetáči pol hodiny. Potom sa pridá destilovaná voda v takom množstve, že po hodinovom prehnetení vznikne zmes vhodná pre granuláciu vytlačaním, obsahujúca 40 % hmotnostných vody. Granulačná zmes sa vyformuje vo vytlačacom zariadení pozostávajúcom z dvoch ozubených kolies, opatrených perforovanými platničkami. Priemer otvorov platničiek je 1,2 mm. Získajú sa valčekovité granuly rôznej dĺžky, pohybujúcej sa od 5 do 30 mm. Valčekovité granuly sa pretransportujú do zmiešavača opatreného lopatkovým miešadlom otáčajúcim sa rýchlosťou 2 000 otáčok za minútu. Zmiešavač pracuje násadovo. Doba pobytu valčekov v zmiešavači je 3 sekundy. Získajú sa granuly vykazujúce pevnosť po granulácii 15 N guľôčkovitého a elipsoidného tvaru s výťažkom frakcie, rozmerov 1,2x1,4 mm, 80 % hmotnostných. Adsorbent sa používa na delenie n-alkénov z ich zmesi s n-alkánmi.

P r í k l a d 3

5 hmotnostných dielov práškovitého plaveného bentonitu, 95 hmotnostných dielov práškovité-

ho zeolitu NaA a 10 hmotnostných dielov práškovitého škrobu sa mieša v hnetáči pol hodiny. Hmotnostné diely všetkých troch látok sú počítané na 100%-nú látku. Do prehnetenej zmesi sa pridá destilovaná voda v množstve potrebnom na dosiahnutie vlhkosti 50 % hmotnostných a zmes sa hnetie ďalej 1,5 hodiny bez chladenia. Po skončení hnetenia sa zmes ochladí na 20 °C a potom sa formuje vytlačiacim strojom so skrutkovým podávačom a vytlačiacou platničkou s otvormi priemeru 0,8 mm do tvaru valčekov o dĺžke 1,5 až 2 mm. Získané valčeky sa pretransportujú do kontinuálne pracujúceho zmiešavača opatreného lopatkovým miešadlom pohybujúcim sa rýchlosťou 800 otáčok za minútu. Zádržná doba granúl v zmiešavači je sklonom bubna nastavená na 12 minút. Získa sa frakcia granúl o potrebných rozmeroch dĺžky 0,8 až 1,2 mm vo výťažku 80 % hmotnostných. Pevnosť granúl po klacinácii je 10 N. Adsorbent sa používa na sušenie plynov a kvapalín.

P r í k l a d 4

100 hmotnostných dielov peptizovanej alumíny obsahujúcej 2 % hmotnostné oxidu niklu a 15 % hmotnostných oxidu molybdénu sa zamieša v hnetáku s vodou na obsah vlhkosti 50 % hmotnostných. Získaná hmota sa formuje vytlačiacim strojom opísaným v príklade 1. Vzniklé valčeky sa priemiestnia do zmiešavača ako v príklade 1. Získajú sa granuly so zaoblenými hranami o priemere 1,5 mm a dĺžke 1,5 mm až 1,8 mm. Pevnosť: 15 N/granula. Katalyzátor slúži pre odsiľovanie ropných frakcií.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob formovania adsorbentov a katalyzátorov vyznačujúci sa tým, že sa z katalyzátora alebo zo smezi adsorbenta a anorganického spájadla, prípadne za prítomnosti organického modifikátora tvarovania pripraví hnetením zmes obsahujúca 20 až 50 % hmot. vody, zmes sa na vytlačacom stroji sformuluje do tvaru valčekov priemeru 0,4 až 3 mm a dĺžky minimálne 2 mm a následne sa valčeky polámu a na hranách zaoblia v nasadovom, alebo v kontinuálne pracujúcom zmiešavači, opatrenom miešadlom, po dobu 3 sekúnd až 15 minút.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ako anorganické spájadlo použije alumina, syntetický alebo prírodný aluminosilikát, alebo silikagél, alebo ich zmesi a/alebo aktívne uhlie.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa ako organický modifikátor tvarovania použije karboxymetylcelulóza, alebo jej soli alkalických kovov, alebo kovov alkalických zemín a/alebo polysacharid.