



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224436

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 06 10 81

(21) (PV 7289-81)

(40) Zveřejněno 25 03 83

(45) Vydáno 01 12 85

(51) Int. Cl.³

B 01 J 23/76

C 01 B 3/16

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Způsob výroby katalyzátorů pro konverzi kyslíčnicku uhelnatého vodní parou, případně hydrokonverzi nenasycených nebo síru nebo/a dusík obsahujících látek

Vynález se týká způsobu využití provozně použitých a deaktivovaných hydrodesulfuračních a hydrorefinačních katalyzátorů na bázi kovů Co, Ni, Mo, W na nosičích pro výrobu nízkoteplotních, sirnými látkami se aktivujících katalyzátorů pro konverzi CO vodní parou, případně hydrokonverzi organických hetero sloučenin a nenasycených organických a některých anorganických sloučenin, jako např. COS, CS₂ a HCN, za případné přítomnosti vodní páry, přičemž se upravuje složení vyráběného katalyzátoru, zejména dodáním alkalicky reagujících sloučenin do katalyzátoru a případným doplněním obsahu původních aktivních složek.

Jedněmi z nejdůležitějších surovin v chemickém průmyslu jsou vodík a syntézní plyny. Tyto se v poslední době stávají i důležitými nosiči energie. Vyrábějí se vesměs zplyňováním látek obsahujících uhlík (ropa, přírodní plyn, uhlí, odpadní uhlovodíkové plyny a pod.), přičemž vzniká syntézní plyn obsahující vedle vodíku převážně kyslíčnicku uhelnatý a to v množství stoupajícím s rostoucím obsahem uhlíku v použité surovině. S rostoucím obsahem uhlíku v surovině obvykle roste i obsah sirných látek. Obě skutečnosti si v poslední době vyžádaly nové řešení dalšího zpracování synplynu parciální nebo úplnou konverzí kyslíčnicku uhelnatého CO na synplyn požadovaného složení nebo až na technický vodík. V některých

případech je výhodné současně s konverzí ČO provádět hydrorafinaci surového syntézního plynu, t. j. konverzi sirných a dusíkatých sloučenin na sirovodík a čpavek. Tyto požadavky splňují katalyzátory na bázi kovů Co a nebo Ni a Mo a nebo W na nosičích, které jsou ve velkém měřítku používány pro hydrorafinaci a hydrokrakování ropných surovin a po jejich opotřebování se buď přepracovávají na výchozí suroviny, nebo se zkouší jejich reaktivace řízenou oxidací uhlíku a síry obsažených v použitých katalyzátorech, přičemž je velmi důležitá reakční teplota oxidace, při které nesmí dojít ke vzniku spinelů ani k přehřátí nosiče katalyzátoru. Zmíněné spinely však mohou vznikat i při dlouhodobém použití katalyzátoru pro hydrorafinaci a spolu s poklesem měrného povrchu katalyzátoru mohou být další příčinou deaktivace, kterou není možné odstranit regenerativním žíháním.

Katalyzátory stejného typu obsahující alkalické soli slabých kyselin jsou vynikajícími nízkoteplotními katalyzátory konverze CO vodní parou, které se navíc přítomností sirných sloučenin v reakčních plynech aktivují.

Měrné povrchy těchto katalyzátorů jsou výrazně nižší než povrchy hydrorafinačních katalyzátorů.

Nyní bylo zjištěno, že po i jen parciálním spálení uhlíku obsaženého v deaktivovaném hydrorafinačním katalyzátoru a s využitím vlastností solí alkalických kovů vůči nosičovému materiálu při-

padně i vznikajícím formám spinelů CO nebo Ni, lze připravit katalyzátory pro konverzi CO vodní parou pracující za teplot 180–500 °C za přítomnosti sirných sloučenin ve zpracovávaném plynu a vyrovnávající se aktivitou katalyzátorům stejného typu připraveným z technicky čistých surovin. Způsob výroby katalyzátorů pro konverzi kyslíčnicku uhelnatého CO vodní parou, případně hydrokonverzi nenasycených nebo síru nebo/a dusík obsahujících látek za přítomnosti vodní páry obsahujících kyslíčnický kobaltu nebo/a niklu a současně kyslíčnický molybden, hliníku a případně soli slabých kyselin alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin spočívá podle vynálezu v tom, že se provozně použité a deaktivované desulfurační katalyzátory, obsahující kyslíčnický CO nebo/a Ni nebo/a Mo na Al_2O_3 vyžihají v proudu plynů obsahujících kyslík postupně při teplotách 300 až 600 °C, výhodně 400 až 500 °C na obsah uhlíkatých látek pod 2 % hmot, načež se vyžiháný materiál rozeemele na zrno pod 3 mm, výhodně pod 0,75 mm a takto připravená drť se hněte s přidavkem alkalické soli slabé kyseliny, výhodně potaše, v množství 0,1 až 25 % výhodně 5 až 15 % hmot., a prohnětená pasta se tvaruje do válcovitého tvaru průměru 1 až 10 mm a získaný tvarovaný katalyzátor se suší při teplotách 90 až 300 °C, výhodně 100 až 180 °C. Katalyzátor se výhodně žihá ve dvou stupních a to jednak při kontinuálním pohybu a jednak při stacionárním uložení.

Použité alkalické sloučeniny, z nichž nejvýhodnější nejen svou dostupností a cenou, ale i svými vlastnostmi se jeví draselné soli slabých kyselin jako např. uhličitany, sirníky, mravenčany a pod., působí nejen jako aktivátory katalyzátoru pro konverzi CO vodní parou, ale i jako peptizační činidla dovolující převést oxidativním žiháním převážně části uhlíkatých látek zbavenou surovinu (deaktivovaný katalyzátor) rozemletou na zrno pod 1 mm na pastu tvářitelnou běžně dostupnými

extrudéry do výtlačků válcovitého tvaru s téměř libovolným průměrem prakticky využitelným (nad 0,5 mm). Po konverzi CO vodní parou se zatím používá většinou tableťovaných nebo protlačovaných válečků průměru 2 až 10 mm. V tabulce 1 jsou uvedeny výsledky sledování vlivu přidaného množství a druhu draselné soli na pevnost výrobních tabletek. Bylo zjištěno, že není třeba pro výrobu dobře tvářitelné pasty zvyšovat peptizační účinnost přidávané soli její náhradou hydroxidem draselným.

Výsledky laboratorní a provozní přípravy potvrdily, že z hlediska přípravy tvarovaného katalyzátoru není obsah uhlíkatých látek v použitém katalyzátoru do 10 % rozhodující.

Vzhledem k blokujícím vlastnostem těchto látek je jejich obsah škodlivý pro konverzní aktivitu. Z výsledků uvedených v tabulkách 2 a 3 plyne, že vzhledem k vysokým povrchům a porovitosti výchozí suroviny (deaktivovaného hydrorafinačního katalyzátoru) stačí odstranění uhlíkatých látek na obsah pod 1 %. To dovoluje oxidace za mírných teplotních (pod 500 °C) i koncentračních podmínek a snižuje novotvorbu CoAl_2O_4 spinelu, který blokováním (snížením) obsahu kobaltu-promotoru aktivity MoS_2 snižuje i měrnou aktivitu katalyzátoru. Současně se snižuje rozpustnost Co-kyslíčnicků v kyselinách (viz analýzu použitých katalyzátorů v tab. 2). V souhlase s přípravou nového katalyzátoru z surovin obsahujících jednotlivé složky katalyzátoru lze oxidativní regenerací neodstranitelné snížení aktivity odstranit přidáním potřebného množství Co-soli do hnětené pasty, a to v množství odpovídajícím snížení „aktivního“ obsahu vyvolaného vázáním CoO na kyslíčnický hliníkový spinel. V rámci přípravy pasty lze ovšem přidávat i další promotory a modifikátory aktivity a cílem dosažení žádaných katalytických vlastností (přídavek soli obsahujících Co, Ni, Mo, W a pod).

Vliv přídavku alkalické složky na břitovou pevnost tvarovaného katalyzátoru (výtlačků Ø 2 mm a 6 mm).

č. báze vz. katalyzátoru	alkalický složky	promotor hm. poměr	hmot. % K_2O	břit. pevnost N/břit	
				2	6
2 použ. HDS*	K_2CO_3 , KOH	1 : 1	10–12	12	
3 dtto	dtto	1 : 1	10–12	11	
5 HDS oxidačně žiháný v laboratoři	dtto	1 : 1	10–12	12,7	
6 dtto	dtto	—	10–12	13,1	
7 dtto	K_2CO_3 , KOH	3 : 1	10–12	10,3	
8 dtto (**)	K_2CO_3	3 : 1	10–12	9,3	
9 HDS oxidačně žiháný, provozně	K_2CO_3	—	10–12	14	50–65
10 dtto	K_2CO_3 , KOH	3 : 1	10–12	12,5	
11 dtto	KOH	—	0,1	pod 5	
12 dtto, příprava v provozním měřítku	K_2CO_3	—	10–12		37–60

* HDS — provozně použitý a deaktivovaný hydrodesulfurační katalyzátor typu Co-Mo-Al-O se 1,5–2,5 % hmot. Co a 6–10 % hmot. Mo.

** příprava pasty před protlačováním provedena v laboratorním hnětáku obsahu 0,8 litru, v ostatních případech v hnětáku obsahu 3 litry, provozní hněták měl obsah 500 litrů.

Tabulka 2.

Výsledky analýz katalyzátorové báze (provozně použité HDS katalyzátory)

224436

použitý desakt. katal.	Co	chem. složení v hmot. %			povrch m ² /g	porovitost %	struktur. analýza
		Mo	C	S			
provozně použitý, nežíhaný	0,2	6,9	2	4,8	130	56	n
dtto (vzorek z jiné šarže)	n	n	9	4,3	n	n	gamma Al ₂ O ₃ 6 nm velikost zrna
dtto, oxidačně žiha- ný v labor. (450—500 °C)	n	n	0,1—1,2	0,5—1,0	135	58	n
opakování labor. oxid. žihání	n	n	0,9	2,7			n
použitý, provozně žíhaný	2,4	7,4	0,6	0,4	n	n	

Tabulka 3.

Výsledky analýz a porovnání aktivity připravených katalyzátorů.

vz. č. hmot. (viz tab. 1)	% (po testu aktivity)		povrch m ² /g	porovitost %	st. konverze CO v % při 220 °C	struktura
	C	S				
5	0,5	4,1	58	56	94	gamma
6	0,5	3,1	n	n	95	Al ₂ O ₃ a böhmit
katal. připravený podle čs. autorského osvědčení č. 215 515	0	3—4,5	25	55	95	dtto

Tabulka 4.

Hodnocení aktivity katalyzátoru připraveného provozně z deaktivovaného HDS katalyzátoru.

(podmínky testu: tlak 2,8—2,9 MPa; test. plyn 48 % CO zbytek převážně vodík, zrno katalyzátoru Ø 6 × (5—15) mm; test. reaktory objemu 1 litr a 0,25 l zapojeny za sebou)

stupeň	teplota na vstupu do katal. °C	objemová rychlost h ⁻¹	složení plynu v mol. %			poměr pára : plyn	konverze CO %
			CO vstup	CO ₂ výstup	CO ₂ vstup		
1.	235	2 220	48	2	0,2	0,95	93,9
	235	3 887	48	6,3	0,2	0,96	81,7
	235	4 086	48	8,4	0,2	0,88	76,1
2.	200	2 470*	2	0,4	32	0,38*	79,7
	220	2 470	6,3	0,7	30	0,80	88,3
	230	2 480	8,4	0,9	29	0,80	88,5
2.**	230	1 080	29	1,0	0,5	0,92	95,6
	280	2 160	29	0,9	0,5	0,92	96,0

* objemová rychlost a poměr pára : plyn přepočítány na objem plynu a vstupu do 1. stupně.

** 2. stupeň zapojen samostatně na plyn uvedeného složení.

Reaktory neadiabatické neisotermní, čím větší objem testovaného katalyzátoru, tím více se teplotní profil v loži katalyzátoru blíží adiabatickému. Přídavek Ni nebo jeho náhrada za Co přináší zvýšení hydrogenační aktivity, zatímco přídavek W nebo náhrada Mo wolframem představuje i zvýšení štěpných a isomeračních vlastností.

Skutečné možnosti katalyzátoru připraveného podle zde popsaného postupu využívajícího v sou-

časné době odpadní suroviny použitého katalyzátoru HDS, pro který není další použití a který obsahuje drahé dovážené suroviny (soli Co, Mo, Ni a W), ukazují výsledky dvoustupňové konverze uvedené v tabulce 4. Ze srovnání s provozně dosahovanými výsledky na katalyzátorech připravených z technicky čistých surovin (čs. autorského osvědčení č. 215 515) a s výsledky jejich laboratorního testování plyne možnost náhrady katalyzátoru

vyráběného z převážně dovážených surovin katalyzátorem vyrobeným zde uvedeným postupem převážně z odpadních surovin a současně je vytvořena možnost jeho modifikace a výroba na stávajícím výrobním zařízení (příklad 1. – oxidativní žíhání a příprava 600 kg katalyzátoru v jedné šarži).
Příklad provozní výroby šarže katalyzátoru (600 kg).

a) Reaktivací žíhání:

Katalyzátor vysypaný z reaktorů hydrorafinace benzinových a jiných uhlovodíkových směsí byl kontinuálně předžíhán v rotační peci spaliny topného plynu za následujících podmínek:

teplota	400–420 °C
násep	80 litrů katalyzátoru/h.

Produkt 1. stupně žíhání: šedé tabletky s tmavým jádrem. Získaný produkt byl naplněn do aktivátoru: obsah 1000 litrů: Náplň byla vyhřátá spaliny na teplotu 200–280 °C, při které dochází k zapálení a jejich hoření v proudu přebytkového kyslíku obsaženého ve spaliny a současně se zvýší teplota max. o 100 °C. Max. teplota žíhání byla 350 °C. Po skončení autotermní reakce byla aktivace provedena při teplotě 400–450 °C

doba najíždění na aktivací teplotu:	10 h.
prodleva při aktivací teplotě:	6 h.

Obsah uhlíku a síry v produktu viz tab. 2.

Oxidačně žíhaný katalyzátor byl rozebrán na mlýnu s třídícím sítem 0,75 mm.

b) Příprava pasty z oxidačně vyžívaného katalyzátoru:

Do provozního hnětáku bylo naplněno:

100 litrů vody
400 kg vyžívaného katalyzátoru
100 kg potaše po rozmíchání katal. s vodou
100 kg vyžíh. katalyzátoru pro zahuštění směsi
hnětení... 1h.
prochladnutí směsi... 1h.

c) Výroba výtlačků válcovitého tvaru:

Podle b) vyrobená pasta byla protlačena tryskou s oky průměru 6 mm a vyrobené válcovité výtlačky byly vysušeny při teplotě 100–120 °C a naplněny do 200 litrových sudů s PE-vložkou jako hotový katalyzátor pro nízkoteplotní konverzi CO za přítomnosti sirných sloučenin. Volbou průměru ok trysky od 1 a prakticky do 10 mm lze vyrábět katalyzátor požadovaného průměru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalyzátorů pro konverzi CO vodní parou případně hydrokonverzi nenasycených nebo síru nebo/a dusík obsahujících látek za přítomnosti vodní páry obsahujících kyslíčníky kobaltu nebo/a niklu a současně kyslíčníky molybdenu, hliníku a případně soli slabých kyselin alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin vyznačený tím, že se provozně použité a deaktivované desulfurační katalyzátory, obsahující kyslíčníky CO nebo/a Ni nebo/a Mo na Al_2O_3 vyžíhají v proudu plynů obsahujících kyslíčník postupně při teplotách 300 až 600 °C výhodně 400 až 500 °C na obsah uhlíkatých látek pod 2 % hm., načež se

vyžíhaný materiál rozebere na zrno pod 3 mm, výhodně pod 0,75 mm a takto připravená drť se hněte s přídavkem alkalické soli slabé kyseliny, výhodně potaše, v množství 0,1 až 25 % výhodně 5 až 15 % hm. a prohnětaná pasta se tvaruje do válcovitého tvaru průměru 1 až 10 mm a získaný tvarovaný katalyzátor se suší při teplotách 90 až 300 °C výhodně 100 až 180 °C.

2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1 vyznačený tím, že se katalyzátor žíhá ve dvou stupních jednak při kontinuálním pohybu a jednak při stacionárním uložení katalyzátoru.