

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



URZĄD  
PATENTOWY  
RP

# OPIS PATENTOWY

# 152 348

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 87 04 13 /P. 265137/

Pierwszeństwo ----

Zgłoszenie ogłoszono: 88 11 10

Opis patentowy opublikowano: 1991 05 31

Int. Cl.<sup>5</sup> B01J 23/22

CZYTELNIA  
OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Marian Starczewski, Henryka Olbrot, Janusz Sokołowski,  
Andrzej Chmielewski, Wojciech Pałyska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,  
Warszawa /Polska/

## SPOSÓB WYTWARZANIA KATALIZATORA WANADOWEGO DO UTLENIANIA DWUTLENKU SIARKI Z ZUŻYTYCH KONTAKTÓW WANADOWYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora wanadowego do utleniania dwutlenku siarki ze zużytego kontaktu wanadowego.

Zużycie masy kontaktowej katalizatora w toku pracy w warunkach przemysłowych polega przede wszystkim na obniżeniu w nich, nawet o 50% zawartości substancji katalitycznie aktywnej, zmniejszeniu powierzchni właściwej, zapyleniu, zniszczeniu mechanicznemu ziarn i w efekcie tych zjawisk obniżeniu aktywności katalitycznej i podwyższeniu temperatury zapłonu. W masie kontaktowej występuje również kumulacja takich substancji jak  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $NiO$ , których zawartość powiększona nadmiernie nie pozostaje bez wpływu na aktywność katalizatora wanadowego.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania świeżych katalizatorów wanadowych z zużytych mas kontaktowych z procesów utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki sprowadzają się do wydzielania z nich związków wanadu i potasu, a następnie ponownego ich zużycia w postaci stałej lub zagęszczonych roztworów po uzupełnieniu dodatkami związków wanadu, potasu i siarki oraz krzemionką.

Znany jest sposób utylizacji odpadowych katalizatorów wanadowych, polegający na ich ekstrakcji rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego z jednoczesną redukcją gazowym dwutlenkiem siarki w środowisku odpowiadającym co najmniej  $pH=2$  w temperaturze  $60-80^{\circ}C$ . Otrzymany roztwór siarczanu wanadylu i siarczanu potasu oddziela się następnie od fazy stałej w temperaturze wyższej niż  $60^{\circ}C$ , zapewniając przejście do roztworu powyżej 95% siarczanu potasowego. Zawartość siarczanu potasowego w roztworze wanadowo-potasowym reguluje się przez ochłodzenie do temperatury poniżej  $20^{\circ}C$  i krystalizację siarczanu potasu. Natomiast fazę stałą po oddzieleniu roztworu wanadowo-potasowego przemywa się wodą, roztwór zwraca do ekstrakcji nowej

partii zużytego katalizatora, a osad po ewentualnym wysuszeniu używa się do wytwarzania katalizatora.

Wadą znanych ekstrakcyjnych sposobów wytwarzania katalizatora z zużytych kontaktów wanadowych jest konieczność stosowania czasochłonnych i energochłonnych operacji ekstrakcji, krystalizacji i filtracji.

Znany jest także sposób regeneracji katalizatorów wanadowych polegający na rozdrobieniu zużytego katalizatora do wielkości poniżej 0,6 mm, w razie potrzeby z dodatkiem pewnych ilości składników wchodzących w skład tej masy tak, aby stosunek metali alkalicznych do tlenków wanadu był mniejszy niż 1/3. Tak przygotowaną masę miesza się z wodą lub roztworem kwasu siarkowego i/lub fosforowego, a następnie formuje się żądane kształtki.

Wadą tego rozwiązania jest niska aktywność regenerowanych katalizatorów, wynikająca z bardzo małego stosunku molowego tlenków metali alkalicznych, głównie  $K_2O$  do pięciotlenku wanadu. Taki stosunek  $K_2O/V_2O_5$  uniemożliwia powstawanie w czasie pracy kontaktu ciekłej fazy aktywnej w porach ziarn katalizatora, co jest powszechnie uważane za podstawowy warunek wysokiej aktywności kontaktów wanadowych w procesie utleniania  $SO_2$ . Również proponowane rozdrobnienie zużytych ziarn powoduje, że dominująca wielkość porów w regenerowanych kształtkach jest kilka razy większa od wielkości rzędu 1000 Å uważanej za optymalną.

Wszystkich tych wad i niedogodności znanych sposobów pozbawiony jest sposób wytwarzania katalizatora wanadowego do utleniania dwutlenku siarki z zużytych katalizatorów wanadowych według wynalazku.

Sposób według wynalazku polega na tym, że 10-90% wagowych zużytego kontaktu wanadowego rozdrobnionego do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm miesza się ze związkami wanadu i metali alkalicznych oraz z krzemionką i/lub ziemią okrzemkową. Następnie otrzymaną masę kontaktową zarabia się wodą lub roztworem kwasu siarkowego, formuje w kształtki i suszy. Stosunek molowy metali alkalicznych do wanadu w otrzymanym katalizatorze wynosi od 2 do 7, a zawartość pięciotlenku wanadu w wysuszonym katalizatorze wynosi co najmniej 5% wagowych. Korzystnie jest rozdrabnianie zużytego kontaktu wanadowego przeprowadzać na mokro z dodatkiem kwasu siarkowego. Jako związki wanadu można stosować popioły wanadowe zmielone do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm.

Sposób według wynalazku pozwala na uniknięcie czasochłonnych operacji ekstrakcji, krystalizacji i filtracji, a otrzymany tym sposobem katalizator charakteryzuje się wysoką aktywnością katalityczną i dobrą wytrzymałością mechaniczną. Sposób według wynalazku umożliwia ponadto wykorzystanie zużytych kontaktów wanadowych w całości.

Sposób według wynalazku objaśniony został bliżej w przykładach wykonania, nie ograniczających zakresu jego stosowania.

**P r z y k ł a d I.** 25 kg zużytego katalizatora wanadowego, zawierającego 2,6% wagowych wanadu oraz 7,3% wagowych potasu, zmielono w młynie kulowym do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm. Tak przygotowaną masę kontaktową zmieszano z 2,5 kg pięciotlenku wanadu, 8,8 kg siarczanu potasowego i 19,1 kg krzemionki. Otrzymaną mieszaninę zarobiono wodą, uformowano w kształtki i wysuszono. Uzyskany katalizator wykazuje początek pracy w temperaturze poniżej  $380^{\circ}C$  i szybkość procesu przy stopniu przemiany 0,5 dla temperatury  $440^{\circ}C$  równą 25 kg 100%  $H_2SO_4$ /1 kg kontaktu/dobę.

**P r z y k ł a d II.** 25 kg zużytego katalizatora wanadowego, zawierającego 2,6% wagowych wanadu oraz 7,6% wagowych potasu, zmielono w młynie kulkowym z 10 dm<sup>3</sup> 5% roztworu kwasu siarkowego. Następnie dodano pięciotlenek wanadu, siarczan potasu, ziemię okrzemkową i krzemionkę syntetyczną w takich ilościach, że zawartość  $V_2O_5$  w suchej masie kontaktowej wynosiła 6% wagowych, stosunek molowy potasu do wanadu wynosił 6, a zużyty katalizator wanadowy stanowił 60% wagowych całkowitej masy kontaktowej. Z tak przygotowanej masy kontaktowej uformowano kształtki i wysuszono. Otrzymany katalizator jest szczególnie aktywny w zakresie niskich temperatur do  $460^{\circ}C$ , charakteryzuje się niską temperaturą zapłonu oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną.

**P r z y k ł a d III.** 25 kg zużytego kontaktu wanadowego zmielono w młynie kulowym do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm. Zmielony kontakt zmieszano z pięciotlenkiem

wanadu, siarczanem potasu, krzemionką i szkłem wodnym sodowym dodanymi w takich ilościach, aby stosunek molowy sodu do potasu był równy 0,1, stosunek molowy potasu do wanadu wynosił 3,5, zawartość  $V_2O_5$  w suchej masie kontaktowej wynosiła 7% wagowych, a ilość dodanej  $SiO_2$  stanowiła 40% wagowych całkowitej masy kontaktowej. Otrzymaną masę kontaktową zarobiono wodą, uformowano w kształtki i wysuszono. Uzyskany katalizator charakteryzuje się niską temperaturą zapłonu i wysoką wytrzymałością mechaniczną. Szybkość procesu przy stopniu przemiany 0,5 w  $440^\circ C$  równa się 30 kg 100%  $H_2SO_4$ /1 kg katalizatora na dobę.

**P r z y k ł a d IV.** 27 kg zużytego kontaktu wanadowego zmielono do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm i zmieszano z 3 kg suchych popiołów wanadowych o zawartości 30% wagowych pięciotlenku wanadu, zmielonych uprzednio do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm. Całość zarobiono wodą, uformowano w kształtki i wysuszono. Otrzymany katalizator charakteryzuje się wysoką aktywnością w temperaturach powyżej  $450^\circ C$  oraz dużą wytrzymałością mechaniczną.

#### Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania katalizatora wanadowego do utleniania dwutlenku siarki z zużytych kontaktów wanadowych metodą proszkową z rozdrobnionego zużytego kontaktu wanadowego uzupełnionego dodatkiem krzemionki i/lub ziemi okrzemkowej oraz składników aktywnych, z n a m i e n n y   t y m, że 10-90% wagowych zużytego kontaktu wanadowego rozdrobnionego uprzednio do wielkości ziaren poniżej 0,1 mm miesza się ze związkami wanadu i metali ziem alkalicznych oraz krzemionką i/lub ziemią okrzemkową, po czym zarabia się wodą lub roztworem kwasu siarkowego, formuje w kształtki i suszy, przy czym stosunek molowy metali alkalicznych do wanadu wynosi od 2 do 7, a zawartość pięciotlenku wanadu w wysuszonym katalizatorze wynosi co najmniej 5% wagowych.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y   t y m, że rozdrabnianie zużytego kontaktu wanadowego przeprowadza się na mokro z dodatkiem kwasu siarkowego.

3. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y   t y m, że jako związki wanadowe stosuje się popioły wanadowe zmielone do wielkości ziaren  $< 0,1$  mm.