



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221887

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 10 81
(21) (PV 7902-81)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/90
C 10 G 35/06

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 06 85

(75)
Autor vynálezu

FOTT PAVEL ing. CSc., KLUSÁČEK KAREL ing. CSc., SCHNEIDER PETR ing. DrSc.,
PRAHA, JONÁŠ JOSEF RNDr. CSc., JANÁČEK LEOŠ ing.,
MOST, LITEROVÁ ALENA ing., LITVÍNŮV, NEČESANÝ FRANTIŠEK ing., MOST

(54) Způsob regenerace rafinačních katalyzátorů

Vynález se týká způsobu regenerace rafinačních katalyzátorů, obsahujících kovy skupin VI, VII nebo VIII nebo jejich oxidy a sulfidy na příslušných porézních nosičích oxidačním odstraňováním uhlikatých úsad vzniklých při zpracování organických surovin, zejména ropy, které obsahují převážně uhlík, vodík popř. síru. Regenerace probíhá mimo vlastní katalytický reaktor s cílem opětného použití v katalytickém reaktoru na místo čerstvého katalyzátoru nebo jiného dalšího využití drahých nebo vzácných kovů obsažených v katalyzátoru. Katalyzátorem umístěným na pevném roštu ve vrstvě se vede plyn obsahující volný kyslík výhodně vzduch, přičemž teplota katalyzátoru se zvyšuje plynule nebo stupňovitě nebo je konstantní a řídí se teplotou přiváděného plynu.

Vrstva katalyzátoru může být též umístěna na dopravníkovém pásu, který se pohybuje od vstupu do regeneračního zařízení k jeho výstupu při odstupňovaném profilu teploty podél dopravníkového pásu.

Vynález se týká způsobu regenerace rafinačních katalyzátorů oxidačním odstraněním uhlíkatých a sirných úsad, vzniklých při provozu katalyzátoru v katalytickém reaktoru při zpracování organických surovin, zejména ropy. Navrhovaný způsob, prováděný mimo vlastní katalytický reaktor, umožňuje použití vzduchu jako regeneračního média.

Usazování uhlíkatých úsad na povrchu katalyzátoru v průběhu katalytického procesu představuje obvykle nejzávažnější příspěvek poklesu katalytické aktivity. Tak je tomu i v případě katalyzátorů používaných při rafinaci ropy. Reaktivace, která spočívá v kontrolované oxidaci uhlíkatých úsad a tím i jejich odstranění z povrchu katalyzátoru, umožňuje vrátit aktivitu na úroveň blízkou původní hodnotě. Vzhledem k roztoucím světovým cenám vzácných kovů její význam v poslední době vzrůstá. Odstranění uhlíkatých úsad má význam i při dalším zužitkování surovin - obvykle vzácných kovů - obsažených v katalyzátoru.

Při tradičním způsobu se katalyzátor reaktivuje přímo v katalytickém reaktoru "in situ" směsí vzduchu a inertního média - dusíku nebo vodní páry [Byrns A. C., Bradley W. E., Lee M. W.: Ind. Eng. Chem. 35, 1 160 (1943); Cole R. M., Davidson D. D.: Ind. Eng. Chem. 41, 2 711 (1949)]. Nevýhodou tohoto způsobu je nedostatečná kontrola a ovládání teplot v reaktoru. Snadno dochází ke vzniku horkých vln, přičemž se katalyzátor přehřívá nad přípustnou mez, což může vést ke slinování katalyzátoru a ztrátě aktivity. Jiné částice v reaktoru mohou být vzhledem k nerovnoměrnému rozložení teplot zreaktivovány nedostatečně. Jako další námitky proti způsobu "in situ" se uvádějí: nedostatečné odstranění síry, dlouhá doba reaktivace, po kterou je blokován katalytický reaktor, nemožnost odstranění mechanických nečistot a rozbitých tablet, které způsobují vzrůst tlakové ztráty v reaktoru nad únosnou mez a nutnost odstavení reaktoru.

Proto byly v poslední době zkoušeny i způsoby regenerace mimo katalytický reaktor. Byl popsán způsob reaktivace v zařízení podobném rotační peci (US pat. 4 026 821), který umožňuje je lépe udržovat a kontrolovat teplotu, než při způsobu "in situ". Při vzájemném pohybu částic katalyzátoru v rotační peci však dochází k odírání katalyzátoru, další nevýhodou tohoto způsobu je nemožnost účinně měnit teplotu během reaktivace procesu. Tato nevýhoda se týká zejména katalyzátorů obsahujících síru, neboť její spalování vyžaduje nižší teplotu než spalování uhlíku.

Nyní bylo zjištěno, že nevýhody uvedených postupů při regeneraci "in situ" nebo v zařízení typu rotační pece, se odstraní novým způsobem regenerace, který je předmětem tohoto vynálezu.

Podstata navrhovaného způsobu spočívá v tom, že katalyzátor, vysypaný z reaktoru a zbavený mechanických nečistot a rozdrčených tablet prosátím, je umístěn v tenké vrstvě, nižší než 30 cm, výhodně 1 až 10 cm, na podložce - roštu o rozměrech větších než je výška vrstvy, přičemž rošt je opatřen otvory umožňujícími snadný průchod plynu. Jako regeneračního média se používá vzduch, který je přehříván a přiváděn ke katalyzátoru otvory v roštu. Ředění dusíkem nebo vodní parou nezbytné při regeneraci "in situ" zde odpadá. Použití přebytku vzduchu a tenké vrstvy katalyzátoru umožňuje účinný odvod tepla, vznikajícího při spalování úsad. Vzhledem k tomu, že teplota katalyzátoru nepřevyšuje příliš teplotu přiváděného plynu, je možno nastavením teploty přiváděného plynu řídit teplotu spalování úsad s ohledem na kinetické zákonitosti procesu, na povahu katalyzátoru a na množství a povahu úsad.

Při nízké teplotě probíhá spalování úsad bez nebezpečí přehřátí katalyzátoru, avšak velmi pomalu, což je technologicky nepřístupné. Při vysokých teplotách, nad 500 °C, probíhá spalování velmi rychle zejména v počátečním stadiu reakce, čímž dochází k značnému uvolnění tepla, které se nestačí dostatečně rychle odvádět proudem vzduchu ani v případě uspořádání katalyzátoru v tenké vrstvě. Navíc bylo zjištěno, že síra obsažená v katalyzátoru nebo v úsadách se spaluje již při podstatně nižší teplotě, v rozmezí 200 až 350 °C, než uhlík, jehož spalování probíhá přijatelnou rychlostí až při teplotách nad 330 °C. Proto není výhodné reaktivovat rafinační katalyzátory při konstantní teplotě, ale při teplotě postupně vzrůstající. U ka-

talyzátorů obsahujících síru je výhodné započít reaktivaci při teplotě kolem 200 °C a postupně ji zvyšovat buď plynule nebo po krocích až na teplotu kolem 500 °C. Při tomto způsobu spalování, který trvá obvykle 8 až 16 h se dosáhne téměř úplného spálení síry při teplotách okolo 380 °C, kdy ještě nedochází k její nežádoucí přeměně na neaktivní sírany kovů. Spalování síry i uhlíku probíhá přijatelnou rychlostí, takže teplo vybavené reakcí se stačí odvádět proudem vzduchu a nebezpečí přehřátí katalyzátoru nehrozí. U katalyzátorů neobsahujících síru je možno počáteční teplotu reaktivace volit kolem 330 °C, čímž se podstatně zkrátí doba reaktivace na 4 až 10 h.

Pokud cílem oxidačního spalování uhlíkatých úsad není obnovení aktivity katalyzátoru, ale získání bezuhlíkové suroviny pro další metalurgické zpracování, je výhodné provádět spalování při poměrně vysoké teplotě kolem 500 °C, čímž se podstatně zkrátí čas potřebný k odstranění uhlíku zpravidla na dobu 1 až 4 h.

Popsaný způsob řízení oxidace uhlíkatých nebo sirných úsad v tenké vrstvě, využívající postupného zvyšování teploty spalování s časem, lze podle tohoto vynálezu realizovat buď ve vsádkovém nebo kontinuálním zařízení. Při vsádkovém provedení regenerace je katalyzátor umístěn na pevném roštu, přičemž požadovaného teplotního režimu je dosaženo postupným zvyšováním teploty vzduchu přiváděného ke katalyzátoru. Tento způsob je vhodný pro zpracování menšího množství katalyzátoru a k odzkoušení vhodného teplotního režimu spalování.

Při kontinuálním provedení regenerace je rošt, na kterém je umístěn katalyzátor v tenké vrstvě, realizován dopravníkovým pásem, který je umístěn v peci rozdělené na několik teplotních pásem, jejichž teplota je určena teplotou vzduchu přiváděného k pásu, případně se teplota plynule mění od jednoho konce pece k druhému podél dopravníkového pásu. Pás se v peci pozvolna a nepřetržitě pohybuje a katalyzátor postupně prochází teplotními zónami směrem od nižších teplot k vyšším. Potřebná výška vrstvy je nastavena rychlostí přísypávání katalyzátoru na pás. Tento způsob je vhodný zejména pro zpracování většího množství katalyzátoru.

Vynález je blíže vysvětlen následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Hydrodesulfurizační kobaltmolybdenový katalyzátor obsahující přibližně 3 % hmot. Co a 8 % hmot. Mo, použitý 1,5 roku při hydrogenační rafinaci ropných destilátů v rozmezí benzínu až motorové nafty, byl regenerován vzduchem s cílem obnovení katalytické aktivity. Použitý katalyzátor, který byl ve formě válcových tablet o průměru 7,5 mm a výšce 6,5 mm, obsahoval 10,2 % hmot. C a 3,7 % S. Regenerace byla provedena ve vsádkovém zařízení po dobu 8 h, výška vrstvy byla 1,5 cm, prostorová rychlost - objemový průtok vzduchu při atmosférickém tlaku a 20 °C dělený objemem vrstvy katalyzátoru - byl 20 000 h⁻¹. Teplota přiváděného vzduchu byla zvyšována ve čtyřech krocích, průměrné teploty jednotlivých kroků byly 300, 367, 434 a 500 °C. Teplota byla zvyšována po dvou hodinách, její zvyšování trvalo vždy 20 až 30 min. Kromě teploty přiváděného vzduchu byl měřen též teplotní rozdíl mezi katalytickou vrstvou a přiváděným vzduchem. Bylo zjištěno, že teplota v katalytické vrstvě byla prakticky stejná jako teplota přiváděného vzduchu, s výjimkou krátkého období - asi 5 až 10 min - při nastavování prvního teplotního kroku 300 °C, kdy teplota katalytické vrstvy dočasně převýšila teplotu přiváděného vzduchu až o 100 °C. To dokazuje, že teplo vybavené reakcí se stačí dostatečně odvádět proudem vzduchu a k přehřátí katalyzátoru nad teplotu 550 °C, která bývá označována jako kritická pro tento katalyzátor za uvedených podmínek regenerace, nedochází.

Kvalita reaktivačního procesu byla posuzována chemickou analýzou C a S a testováním katalytické aktivity v poloprovozním reaktoru, přičemž jako testovací suroviny bylo použito surového benzínu o obsahu 400 ppm síry a testování předcházela redukce a sulfidace katalyzátoru. Tyto hodnoty, získané pro použitý - dezaktivovaný, nepoužitý a regenerovaný katalyzátor jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

Reaktivace hydrosulfurizačního katalyzátoru

Katalyzátor	Hmotnostní obsah		Aktivita katalyzátoru při teplotě a)					
	C, %	S, %	275 °C % ppm S		310 °C % ppm S		346 °C % ppm S	
nepoužitý	0	0	88	48	97	12	99	4
regenerovaný	0,26	0,70	86	56	97	12	99	4
dezaktivovaný	10,2	3,7	71	116	88	48	96	16

a) Aktivita hodnocena stupněm odsíření, % a obsahem síry, ppm, v odsířeném produktu.

Z výsledků vyplývá, že provedenou regenerací byla aktivita navráćena na úroveň aktivity nepoužitého katalyzátoru, uhlík byl odstraněn z 97,5 % a síra z 81 %. Uvedené podmínky reaktivace (doba reaktivace 8 h, spotřeba vzduchu 160 000 m³ na 1 m³ katalyzátoru) jsou technologicky přijatelné.

P ř í k l a d 2

Dezaktivovaný katalyzátor z příkladu 1 byl regenerován ve vsádkovém zařízení, ve kterém byla teplota vzduchu přiváděného ke katalyzátoru lineárně zvyšována s časem. Regenerace byla zahájena při teplotě 180 °C a ukončena při teplotě 500 °C, doba regenerace byla 8,5 h, tj. při rychlosti ohřevu 37,6 °C/h. Byly použity výšky vrstvy v rozmezí 1,5 až 4,5 cm a průtoky vzduchu, odpovídající prostorovým rychlostem 10 000 a 20 000 m³/h vzduchu na 1 m³ použitého katalyzátoru. Při prostorové rychlosti 20 000 h⁻¹ nepřevýšil teplotní rozdíl mezi katalyzátorem a vstupujícím vzduchem 40 °C, naproti tomu při prostorové rychlosti 10 000 h⁻¹ vzrostla v okolí teploty vzduchu 340 °C teplota katalyzátoru náhle nad 600 °C, čímž došlo k technologicky nepřijatelnému přehřátí katalyzátoru. To dokazuje, že je třeba zajistit odvod reakčního tepla dostatečnou prostorovou rychlostí vzduchu, aby nedošlo k přehřátí katalyzátoru při jeho zážehu, tj. při náhlém a prudkém nárůstu teploty. Když byla zvolena počáteční teplota regenerace vyšší než 200 °C, došlo k zážehu katalyzátoru krátce po nasypaní na rošt.

Při prostorové rychlosti 20 000 h⁻¹ byla též provedena chromatografická analýza oxidu siřičitého a uhlíčitého na výstupu z regeneračního reaktoru. Při použité rychlosti ohřevu 37,6 °C/h byl oxid siřičitý chromatograficky detegován převážně v rozmezí 200 až 300 °C, oxid uhlíčitý byl přítomen v rozmezí 300 až 480 °C, přičemž největší obsah oxidu uhlíčitého byl zaznamenán při teplotě 370 °C. Při dvojnásobně rychlejším ohřevu se zvýšila teplota odpovídající maximálnímu obsahu oxidu uhlíčitého zhruba o 10 °C. Měření obsahu oxidů siřičitého a uhlíčitého ve spalínách dokazuje, že regeneraci katalyzátorů neobsahujících síru je možno započít až později při teplotě kolem 320 °C, kdy se začíná výraznější rychlostí spalovat uhlík obsažený v úsadách.

P ř í k l a d 3

Regenerace dezaktivovaného katalyzátoru z příkladu 1 byla provedena v laboratorním kontinuálním zařízení, kde pevný rošt byl nahrazen pohyblivým roštem, pohybujícím se pozvolna v peci s rostoucím teplotním profilem podél roštu. Přitom podmínky regenerace byly tyto: počáteční teplota 180 °C, konečná teplota 500 °C, doba zdržení katalyzátoru v zařízení 8,5 h a prostorová rychlost 10 000 a 20 000 h⁻¹. Bylo zjištěno, že průběh regenerace, cha-

rakterizovaný průběhem teploty katalyzátoru s teplotou přiváděného vzduchu, nezávisí na použití kontinuálního či vsádkového typu zařízení.

P ř í k l a d 4

Dezaktivovaný hydrodesulfurizační kobaltmolybdenový katalyzátor popsáný v příkladu 1 byl podroben oxidačnímu odstranění uhlíkatých úsad s cílem získat bezuhlíkovou surovinu pro metalurgické zpracování. Katalyzátor obsahuje přibližně 3 % Co a 8 % Mo.

Spalování úsad bylo provedeno ve vsádkovém zařízení, výška vrstvy byla 3 cm, teplota přiváděného vzduchu 520 °C, doba spalování 3 h, prostorová rychlost vzduchu 10 000 h⁻¹. V tomto případě teplotní rozdíl mezi vrstvou katalyzátoru a přiváděným vzduchem v počátečním stadiu reakce prudce vzrostl o více než 200 °C, k vyrovnání teplot došlo až po půl hodině reakce. Po ukončení spalování katalyzátor obsahoval 0,24 % a 0,6 % S, aktivita dosahovala pouze 80 % původní hodnoty, patrně v důsledku přehřátí katalyzátoru. Je tedy zřejmé, že tento teplotní režim není vhodný pro reaktivaci, ale spíše pro metalurgické zužitkování Co a Mo, neboť doba oxidace je významně kratší než pro reaktivaci.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob regenerace rafinačních katalyzátorů obsahujících kovy skupin VI, VII nebo VIII nebo jejich oxidy a sulfidy na příslušných porézních nosičích, spočívající v oxidačním odstranění uhlíkatých úsad vzniklých při zpracování organických surovin, zejména ropy, které obsahují převážně uhlík, vodík popř. síru, prováděný mimo vlastní katalytický reaktor s cílem opětovného použití v katalytickém reaktoru na místo čerstvého katalyzátoru nebo jiného dalšího využití drahých nebo vzácných kovů obsažených v katalyzátorech, vyznačený tím, že katalyzátorem, umístěným na pevném roštu ve vrstvě o výšce menší než 30 cm, výhodně menší než 10 cm, se vede plyn obsahující 12 až 23 obj. % volného kyslíku, výhodně vzduch, s průtokem 4 až 90 kg/h na 1 kg zpracovávaného katalyzátoru, výhodně 15 až 60 kg/kg h, přičemž teplota katalyzátoru se zvyšuje plynule nebo stupňovitě nebo je konstantní a řídí se teplotou přiváděného plynu a je u reaktivovaných katalyzátorů neobsahujících síru v rozmezí 320 až 600 °C, výhodně 330 až 500 °C, u reaktivovaných katalyzátorů obsahujících síru v rozmezí 200 až 600 °C, výhodně 200 až 500 °C a u katalyzátorů, kde není požadováno znovuzískání katalytické aktivity v rozmezí 420 až 700 °C, výhodně 480 až 600 °C a doba, po níž je katalyzátor vystaven zvýšené teplotě v oxidační atmosféře je u reaktivovaných katalyzátorů neobsahujících síru minimálně 1 h, výhodně 3 až 8 h, u reaktivovaných katalyzátorů obsahujících síru minimálně 2 h, výhodně 6 až 18 h a u katalyzátorů, kde není požadováno znovuzískání katalytické aktivity minimálně 0,5 h, výhodně 1 až 3 h.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že katalyzátor je umístěn v tenké vrstvě o výšce menší než 30 cm, výhodně menší než 10 cm, na podložce - dopravníkovém pásu - která se pohybuje od vstupu do regeneračního zařízení k jeho výstupu, s otvory pro průchod regeneračního média - plynu obsahujícího volný kyslík v rozmezí 12 až 23 % objemových - výhodně vzduchu, o průtoku 4 až 90 kg/h vzduchu na 1 kg katalyzátoru, výhodně 15 až 60 kg/kg h, s konstantním, nebo plynule, nebo stupňovitě se zvyšujícím teplotním profilem podél dopravníkového pásu, přičemž tento teplotní profil je u reaktivovaných katalyzátorů neobsahujících síru v rozmezí 320 až 600 °C, výhodně 330 až 520 °C, u reaktivovaných katalyzátorů obsahujících síru v rozmezí 180 až 600 °C, výhodně 200 až 520 °C a u katalyzátorů, kde není požadováno znovuzískání katalytické aktivity v rozmezí 420 až 700 °C, výhodně 480 až 600 °C a doba zdržení katalyzátoru ve vyhřívané regenerační zóně je u reaktivovaných katalyzátorů neobsahujících síru minimálně 1 h, výhodně 3 až 8 h, u reaktivovaných katalyzátorů obsahujících síru minimálně 2 h, výhodně 6 až 18 h, a u katalyzátorů, kde není požadováno znovuzískání katalytické aktivity minimálně 0,5 h, výhodně 1 až 3 h.