



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203496

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 13 10 78
/21/ /PV 6642-78/

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/64
C 07 C 2/08

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc. a VANĚK KAREL ing., LITVÍN OV

(54) Způsob udržování vysoké aktivity a selektivity bimetalického dioxidického katalyzátoru

1

Vynález se týká udržování vysokých katalytických vlastností platino-rheniových katalyzátorů na dioxidickém nosiči při reformování benzinových frakcí za tvrdých podmínek a při zvýšené koncentraci síry.

Bimetalické katalyzátory převládají již v několikaletém období v moderním způsobu katalytického reformování benzinových frakcí na aromatické koncentráty. Jejich složení se liší jak kvalitativně, tak i kvantitativně a nejčastější použití mají platino-rheniové katalyzátory. Zvláštním typem takového katalyzátoru je i katalyzátor obsahující přibližně stejné koncentrace platiny a rhenia na dioxidickém nosiči.

Dioxidický nosič je charakterizován přítomností gama aluminu a kyslíčnicku titaničitého, přičemž znečištění dalšími sloučeninami nedosahuje vcelku ani tisícín procenta. Tento typ katalyzátoru a reformování benzinových frakcí za jeho přítomnosti je chráněno čs. autorským osvědčením č. 191 675. Katalyzátor má mimořádně vysokou stabilitu katalytické selektivity i při tvrdých podmínkách reformování. Tvrdé podmínky reformování jsou definovány molovým poměrem vodíku k uhlovodíkům pod 6:1, vysoce kvalitním produktem získaným hlubokou konverzí a též nedokonale vyčištěnou surovinou, v níž zůstává organická síra.

Při uvedeném tvrdém režimu dochází i u odolného katalyzátoru k postupnému poklesu selektivity. Projevuje se především tím, že se požadovaný produkt získá s nižším výtěžkem a cirkulující plyn se obohacuje uhlovodíky C₁-C₅ a katalyzátor rychleji koksuje. Po poklesu koncentrace vodíku pod 60 % obj. se musí provést reaktivace katalyzátoru. Ta je vždy spojena s riziky snížení aktivity a též pevnosti katalyzátoru.

Postup podle vynálezu řeší dlouhodobé udržení aktivity a selektivity katalyzátoru i při

Trvale byl zpracováván těžký alkanický benzin b.v. 100 až 170 °C obsahující do 5 ppm S.

Reakční podmínky:

tlak - 2,8 až 4,0 MPa
 poměr $H_2:CH$ - 3:1 mol
 LHSV = 1,7 h^{-1}
 vstupní
 teploty 510 až 515 °C

Byl získáván trvale produkt s 55 až 60 % hm. aromátů, OČVM cca 92.

Po zpracování cca 7 t benzínu/kg katalyzátoru klesl obsah vodíku v cirkulačním plynu na 60 % obj. a jednotka se chystala k reaktivaci, neboť nebylo možno dále zvyšovat teploty a obsah aromátů začal klesat pod 55 % hm a OČVM na 90 až 91 jednotek.

Bylo zahájeno nejprve dávkování vody v množství 10 až 15 ppm. To mělo za následek prudké zlepšení kvality plynu (obsah H_2 nad 65 % obj.), avšak konverze se dále zhoršila.

Byl proto zahájen provoz podle vynálezu. Do třetího reaktoru se začalo dávkovat 10 ppm vody ve formě etylalkoholu a 4 ppm chloru ve formě trichloretylenu.

Výsledkem byl ustálený stav reformování charakterizovaný obsahem vodíku 66 až 68 % obj. a oktanovým číslem produktu 92 až 94 VM. Reaktivace se neprovedla a zlepšily se též vý-
 těžky kapalného produktu pokleslé před zahájením dávkování o 2 až 3 % hm proti původnímu stavu.

Pracovní perioda se prodloužila o 50 % a výtěžky se zlepšily o 1 až 1,5 % hm proti průměrnému stavu před dávkováním

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob udržování vysoké aktivity a selektivity bimetalického dioxidického katalyzátoru pro reformování benzinových frakcí znečištěných sirnými sloučeninami, vyznačený tím, že v průběhu pracovní periody zpracování benzinových destilačních řezů, vroucích v rozmezí 80 až 210 °C a obsahujících do 10 ppm síry, za přítomnosti cirkulujícího vodíkového plynu pod tlakem 2,0 až 5,0 MPa na katalyzátoru obsahujícím 0,2 až 0,6 % hm platiny a 0,1 až 0,6 % hm rhenia na dioxidickém nosiči skládajícím se z gama aluminu a kysličníku titaničitého v poměru 1 000:1 až 10:1, aktivovaného navíc 0,2 až 2,0 % hm chloru, se při poklesu vodíku v cirkulujícím plynu na nejvýš 70 % obj. a při získávání produktu obsahujícího 50 až 60 % hm aromátů C_6 až C_{11} přidává do reakčního prostoru směs kyslíkatých sloučenin výhodně etylalkohol a chlorderivátů uhlovodíků výhodně trichloretylen nebo tetrachloretylen v poměru 10:1 až 1:2 hm, počítáno jako poměr kyslíku a chloru, v množství 1 až 50 ppm obou prvků na benzinový řez.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se poměr i koncentrace obou přidávaných typů sloučenin periodicky mění podle změn koncentrace vodíku v cirkulujícím plynu a při koncentracích vodíku mezi 65 až 70 % obj. v plynu je poměr O:Cl 3:1 až 1:1 hm při koncentraci 5 až 50 ppm a mezi 60 až 65 % obj. 10:1 až 3:1 hm při koncentraci 1 až 20 ppm obou prvků.