

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10G 35/06

B01J 38/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95121554.X

[45]授权公告日 2000 年 5 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1052033C

[22]申请日 1995.11.7 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 95121554.X

[30]优先权

[32]1994.11.7 [33]FR [31]9413431

[73]专利权人 欧洲催化剂加工公司

地址 法国沃尔特-罗纳

[72]发明人 P·杜弗雷斯内 N·布拉马

[56]参考文献

CN1044488 1990. 8. 8

CN1093951 1994. 10. 26

EP378482 1990. 7. 18

EP567700 1993. 11. 3

US5001095 1991. 3. 19

审查员 张建国

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有至少一种贵金属的催化剂在现场外的再生方法

[57]摘要

本发明涉及烃处理的废催化剂的再生方法,其中所述的催化剂含至少一种贵金属,可能还含至少一种选自元素周期表中 7、8、9、10、13 和 14 族金属和铜的附加金属并可能且优选含至少一种卤素,以及含至少一种多孔载体,所述方法至少包括(1)在氧存在下燃烧催化剂上的积炭和(2)在含卤化合物存在下氧卤化,该方法的特征在于所述方法在现场之外进行并且燃烧步骤(1)和氧卤化步骤(2)中使用移动床炉。

ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 烃处理废催化剂的再生方法, 该催化剂含有至少一种选自于由下述金属组成的组中的贵金属: 银、金、钯、铑、钼、钨和铂, 和至少含一种多孔的载体, 所述方法包括至少两个下述相继步骤:

• 在含有氧气的气体存在下, 温度为 300-680°C 时间为 0.3-7 小时的条件下, 有至少一个燃烧所述催化剂上积炭的步骤 (1),

• 在温度为 300-650°C 的可控制的空气气氛下, 时间为 0.3-3 小时并且在含卤素化合物存在的条件下, 有至少一个氧卤化步骤 (2),

其特征在于: 所述方法于现场之外进行, 特征还在于燃烧步骤 (1) 和氧卤化步骤 (2) 使用移动床炉。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 和 (2) 在同一移动床炉中相继进行。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 和 (2) 在至少两个不同的移动床炉中相继进行。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于步骤 (1) 和 (2) 是在至少两个不同的移动床炉中同时进行的。

5. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述的贵金属是铂。

6. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述催化剂含有卤素。

7. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述载体是氧化铝。

8. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述催化剂含有至少一种选自于由元素周期分类表第 7、8、9、10、13 和 14 族金属和铜组成的组中的附加金属。

9. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于所述催化剂是连续类型的、半再生类型的或混合类型的废重整催化剂, 它含有铂、氯、氧化铝和至少一种选自于由元素周期分类表中第 7、8、9、10、13 和 14 族金属和铜组成的组中的附加金属。

10. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 它包括在氧卤化步骤 (2) 之后的一个催化剂煅烧的补充步骤。

11. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法, 它包括在氧氯化步骤 (2) 之后的一个催化剂还原的补充步骤。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 它包括在还原步骤之后的一

个硫化补充步骤。

13. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的方法，其特征在于氧卤化步骤(2)是氧氯化步骤。

含有至少一种贵金属的催化剂 在现场外的再生方法

本发明涉及烃处理、优选为重整的废催化剂的一种再生方法，该废催化剂含有至少一种贵金属，优选为铂，可能还至少含一种附加的金属，它们选自于由元素周期分类表第7、8、9、10、13和14族的金属和铜所组成的组中，可能还至少含一种卤素、优选为氯和至少含一种多孔的载体，优选为氧化铝。例如本发明尤其涉及至少含铂和至少含一种卤素、优选为氯的催化重整催化剂的再生。

催化重整的方法是为了将蒸馏得到的低辛烷值重汽油增值的炼油厂所非常广泛使用的方法。主要含有每个分子有7-10个碳原子的烃的重汽油物料化学转化，基本上包括的是物料中含有的n-链烷烃和环烷转化成芳烃，这种转化是通过其最受欢迎的强吸热反应实现的。所述的转化(称之催化重整)一般是在高温下(约500°C)、中等低压($3.5-25 \times 10^5 \text{ Pa}$)而且是在催化剂存在下达到的。这种转化得到重整产物、富含氢的气体，可燃气体(C_1-C_2)和液化气体(C_3+C_4)以及炭。

重整催化剂一般是多孔的固体，呈小柱状(挤压的)、珠状或颗粒状，它含有氧化铝、氯、铂和附加的金属，这些附加金属选自于由元素周期分类表第8、9、10、13和14族的金属和铜组成的组中，如铈、锰、锆、铟、铈、铈或锡，优选为铈或锡。重整催化剂是一

种被特别加工制造的产品,考虑到使用一种或多种贵金属,它的成本是非常高的。

在催化重整方法的实施过程中,催化剂的活性主要由于在其表面沉积炭而逐渐降低。因此必需定期进行再生操作,这种再生操作主要包括,通常在采用氮稀释的空气存在下,利用控制燃烧除去积炭(下面称之燃烧积炭的操作),和氧氯化,这主要能使金属再分散,而且还能通过在氧化介质中添加氯或含氯有机化合物而调节氧化铝的酸度(下面称之氧氯化操作)

通常的重整催化剂再生操作是在原处进行的,即在炼油厂所在地进行(现场),并且根据所使用的催化重整方法,其操作进行方式不同。

在催化重整方法是连续类型的方法或CCR(即连续催化重整)时,催化剂逐渐地(循环床)排到物料所排到的反应区(段)中,在此反应区进行与催化重整相关的化学反应,然后催化剂从最后反应区排出,以便送到再生段(区)。催化剂的循环时间(反应+再生)一般是0.1-10天。在再生段(区)中,首先一般都把催化剂贮存在储罐里,然后送到严格意义上讲的再生段,在再生段进行燃烧积炭,然后氧氯化。其催化剂一般在通到储罐之后,在还原操作之后,送到第一反应区(段)中,还原操作能使该催化剂处在对于重整反应上有活性的状态,或许处在硫化操作中,硫化操作相应于采用已使用过的附加金属硫化物所进行的钝化,硫化操作是依所述金属的性质进行的(例如铼进行这种硫化,而锡不进行这种硫化)。然而,所述的还原操作以及所述的可能的硫化操作也可能在第一反应区进行,最后,在这种情况下,催化剂在与反应区分开但又直接与其接触的区段中再生。

在重整方法是半再生类型方法的情况下(也称之固定床),催化剂处在反应区中,物料在该反应段中循环,但是当催化剂进行与催化重整相关的化学反应时,该催化剂不会从一个反应段循环到另一个反应段。在这种情况下定期地进行再生,一般地,按照操作的严格措施,每使用3个月到12个月有7-10天甚至15天进行再生。催化剂停留在成为再生区的反应区中。在有多个反应段的某些类型的方法中,也有可能将一个反应段与其它的反应段分开,以使当其它反应段继续进行催化重整时,这个反应段作为再生段,但这时只对所有反应段中部分催化剂进行再生。于是,在这种情况下,在也是反应段的段中再生催化剂。

也存在催化重整方法是一种混合工艺方法的这种情况,也就是说与半再生工艺的反应段和连续工艺的反应段相关的同一方法。在这种情况下,因而使用这两种类型的再生。

炼油厂中大量使用的这些传统催化重整方法在运行过程中的缺陷主要是由于使用的再生系统缺乏灵活性。

事实上,在CCR 类型的方法中的再生直接触及在反应段中出现的问题,并且所述段所有不正常运行都对再生段的运行直接产生影响,因为仅仅对于在正常使用的条件下运行来说,再生段一般才被程序化。这样,与正常运行时积炭含量(一般为4-5%(重量)积炭)相比,由待再生催化剂积炭含量升高所体现的任何不良运行都迫使或者减缓催化剂的再生速度,以便避免再生段大量放热问题,总的来说这表现为物料流量低,因此设备生产率低,这样对炼油者来说成本就很高;或者迫使完全换掉催化剂,将废催化剂(如催化剂是不能再使用的)卖给回收铂的公司。此外,积炭的燃烧可能是不完全的。

至于半再生型方法中的再生,它强制性地规定在整个再生期间生产设备固定不动,这使炼油者费钱,这样,反应段越是不良运行再生时间就要越长久,这将导致积碳含量比正常运行时高。

另一方面,这种催化重整方法中的再生也有许多技术问题。因此,这类再生涉及使用用氮气稀释的空气(氧的含量为0.1-1% (体积))以便燃烧积炭,尤其当燃烧的气体流量很大,以及在所述步骤注入含氯化合物时,这就会给环境带来一些问题。此外,在连续型(CCR)或半再生型的方法中,依据现有技术所进行的再生都不能以某种方式保证对所有催化剂颗粒进行燃烧或氧氯化处理和十分均匀。最后,包括原地再生的这类催化重整方法都不能使全部催化剂恢复性能,因为从设备中(生产与再生时)取的任何催化剂试样都是点状的,并不代表催化剂整体。例如,在整体催化剂上积炭的不完全燃烧并不能从催化剂试样上看到。然而,催化剂重整的方法比其它精炼方法和石油化学方法尤其更需要经常地和尽可能严格地监视催化剂。

对于来自加氢处理的废催化剂来说,精炼时有许多在催化剂现场之外的再生方法。这些方法主要包括残余烃的汽提步骤的硫与碳的燃烧步骤。但是这些方法不包括氧氯化步骤。加氢处理的催化剂一般不含有贵金属,因此不需要进行与催化重整催化剂同样的再生处理。

本发明的目的是能提出在废的催化重整催化剂现场之外的再生方法,这些再生方法达到的技术效果与现在实际使用的催化重整催化剂常见的现场再生方法至少一样好,往往更要好。

本发明另一个目的是能提出任何处理烃的含有至少一种贵金

属,优选为铂的废催化剂现场之外的再生方法,对于这种催化剂来说,再生应至少包括一个积炭燃烧步骤和一个氧卤化步骤,优选为氧氯化步骤,以便将所述的贵金属再分散。本发明的再生处理能除去大部分沉积在载体上的炭,还能使金属相再分散。

因此,本发明涉及一种处理烃所用的,优选为重整的处理所用的废催化剂再生方法,该废催化剂含有至少一种贵金属它选自于由如下金属组成的组中:银、金、钌、铑、钯、钼、铱、铂,优选为铂,可能含有至少一种附加金属,它选自于由如下金属组成的组中:元素周期分类表第7、8、9、10、13和14族的金属和铜,可能还优选地含有至少一种卤素,优选为氯,以及含有至少一种多孔载体,优选为氧化铝,所述方法包括至少两个下述的相继步骤:

- 在含有氧气的气体存在下,在温度为 $300-680^{\circ}\text{C}$,优选为 $350-550^{\circ}\text{C}$,更优选为 $350-470^{\circ}\text{C}$ 下,时间为0.3-7小时,在这些条件下,至少有一个在所述催化剂上积炭的燃烧步骤(1),

- 在控制的空气气氛下,在温度为 $300-650^{\circ}\text{C}$,优选为 $350-550^{\circ}\text{C}$ 下,时间为0.3-3小时,并且在含卤素化合物存在下有至少一种氧卤化、优选为氧氯化步骤(2),

其特征在于所述方法是在现场之外进行的,还在于燃烧步骤(1)和氧卤化步骤(2)使用选自于移动床炉中的一种炉。

在本发明使用的移动床炉中,有振动床炉、可倾床炉(les fours à lit croulant)(即薄层炉,其反应器是圆柱的,或者它是径向的)、流化床炉或如循环床炉之类的其它炉。例如,可以使用rotolouvre型炉(即移动、振动类型炉和薄层炉)或带式炉类型炉(即薄层和移动类型炉)。

在本发明方法范围内,可以在同一移动床炉中,或在至少两个不同的移动床炉中相继进行步骤(1)和(2)。然而在本发明方法范围内,还可以在至少两个不同的移动床炉中同时进行步骤(1)和(2)。

本发明方法最好是:废催化剂来自于连续类型和/或半再生类型重整方法,即连续类型半再生类型或混合类型的重整方法。

本发明再生方法能使炼油者解决现有技术中现场再生所产生的问题。特别是,所述的方法能较好地控制催化剂再生的两个主要步骤,其催化剂含有至少一种贵金属,优选为铂,其步骤是积炭燃烧和氧氯化步骤。此外,本发明再生方法能在含有至少一种贵金属的催化剂反应现场之外进行操作。直到现在,这还未被本技术领域的技术人员所料到,主要是因为含有至少一种贵金属的非常昂贵的催化剂操作,和现场外的氧氯化步骤,优选为现场外的氧氯化步骤是难以克服的阻碍。

本发明的再生方法是在现场之外进行的,也就是说在烃处理设备之外,优选为在催化重整设备之外,更一般地是在炼油厂现场之外进行的。该催化剂从精炼油厂反应段排出,然后在其返回到所述段之前被再生。

本发明步骤(2)之后为现场外的煅烧步骤,更确切地说是干燥步骤,在温度为350-550°C和含有氧的气体存在下进行干燥,一般含氧为3-20%(体积)例如在氧存在下于500°C进行干燥。这个步骤以本技术领域的技术人员熟知的方式进行。

除了上面叙述的可能的煅烧步骤之外,若再进行煅烧则在所述煅烧步骤之后,于两个步骤(1)和(2)后面在催化剂还原现场之外可按一个步骤方式,以便在催化剂处于对于烃处理反应来说为活性的

状态,所述反应优选是重整反应,以及在用硫钝化的现场之外可按一个可能的步骤进行。在有至少一种附加金属存在的情况下,根据其附加金属的性质进行用硫钝化的步骤:若所述金属是锡,则用硫钝化的步骤不必进行。还原步骤和硫钝化步骤可在催化剂装进反应段之前进行。最后,根据本发明废重整催化剂再生方法可以包括还原步骤和可能的钝化步骤,因此所述步骤在现场之外进行。这样,本发明的方法包括一个在氧卤化步骤(2)之后可能补充的催化剂还原步骤。此外,本发明的方法可以包括:在可能补充的催化剂还原步骤之后接一个补充的所述催化剂的硫化步骤。然而所述的这些步骤在精炼厂现场进行,也就是说,一般在烃处理设备中,优选是在催化重整设备中现场进行。

在现场外可能的还原步骤是在含氢气的气体中于通常温度为200-700°C下的常规处理步骤。

在现场外可能的硫化步骤是在最好含有氢和一种含硫化合物的气体中的常规处理步骤,所述含硫化合物选自于包括下述化合物的组中:硫化物(一、二或多硫化物)、硫化氢、硫醇、噻吩化合物和任何其它含有硫并能在氢气压力下分解成 H_2S 的化合物。

根据本发明方法再生的催化剂是这样一种催化剂,它含有至少一种选自于由下述金属组成的组中的贵金属:银、金、钌、铑、钯、钼、铱和铂,优选为铂,可能且优选地至少含一种卤素,更优选地为氯(一般在催化重整的废催化剂的情况下,氯含量为0-3%(重量),优选为0.5-1.1%(重量)),以及至少含一种多孔载体,它们选自于氧化铝、二氧化硅、沸石或木炭类型的载体;优选地,所述催化剂是催化重整的常规催化剂。在催化重整催化剂的情况下,根据本发明再

生的催化剂是一种多孔的固体,一般呈小棒状(挤压)、珠状或颗粒状,它往往含有氧化铝、氯、铂和至少一种附加的金属。附加金属一般选自于由元素周期分类表中第7、8、9、10、13和14族金属和铜组成的组中,例如铈、锰、锆、铟、铈、铈或锡,往往在半再生类型的重整方法情况下,优选为铈,往往在连续类型的重整方法情况下则为锡。

按照本发明再生的催化剂的制备是常规的。在重整催化剂的本发明优选情况下,其制备一般包括:在浸渍过程中金属在载体上的固定;在水中可溶的离子前身在氧化铝载体表面上交换;然后使催化剂脱水、过滤与干燥;再在温度一般稍高于500 °C空气吹除下进行煅烧。煅烧之后,其催化剂应该被还原以便备用。这种操作在氢气压力下于高温中进行。最后,在与烃进行接触之前,一般必需通过加入含硫化合物来降低小金属颗粒的氢解活性:这是可能的催化剂硫化步骤,若附加金属是铈或铈时往往进行这个步骤。

废催化剂(即应该再生的催化剂)一般含有至少1%(重量)的碳,优选为3-20%(重量)。在本发明优选的废催化重整催化剂的情况下,其氯含量一般为0.5-1.1%(重量)。

步骤(1)是在含有氧的气体存在下,于温度为300-680°C、优选为350-550°C、更优选为350-470°C,时间为0.3-7 小时燃烧所述催化剂上积炭的步骤。在本发明再生方法的范围内,这个燃烧积炭的步骤(1)是在薄层炉中,优选是在rotolouvre 型炉中或带式炉中进行。这些炉能使用大流量气体。这些炉子在所述的步骤中也可以不加含氯化合物,因为它们保证了在燃烧后很好地保留氯。另一方面,该催化剂不与过浓的CO/CO₂或H₂O接触,如在现场再生方法的情

况下便是这种情况。最后,过热点和优选的气体通道被减少了。

例如,正如rotolouvre类型炉和带式炉(薄层和移动层炉)一样,上面描述的移动床炉具有本技术领域技术人员熟知的所有常见的特性。

由燃烧积炭的步骤(1)来的催化剂含有不到1%(重量)炭,优选不到0.5%(重量),在废催化剂含有卤素,优选为氯的本发明优选情况下,所述催化剂的卤素(优选为氯)含量一般超过0.2%(重量),优选超过0.5%(重量)。

步骤(2)是氧卤化步骤,优选是氧氯化步骤,进行氧卤化步骤的条件是:在控制的空气气氛下,该气氛一般且优选地含有0.1-1%(体积)水,温度为300-650°C,优选350-550°C,时间为0.3-3小时,以及在含有卤素化合物的存在下,优选为含氯化合物,例如,在卤素是氯的情况下,含氯化合物含有每个分子为1-6个碳原子,如四氯化碳 CCl_4 。在废催化剂含有卤素,优选为含氯的本发明最好的情况下,催化剂最后的卤素含量、优选为氯的含量,一般应该是0.9-1.2%(重量),优选为1.0-1.1%(重量)。在本发明再生方法范围内,有可能在燃烧炭的步骤(1)之后立即进行这个步骤(2),或者将催化剂在适当的条件(一般用桶或用包,要防水)下贮存一些时间,然后进行步骤(2),所述的炭氧卤化、优选为炭的氧氯化步骤(2)是在一种与步骤(1)燃烧炉不同或相同的炉中进行的,所述炉选自于上面描述的移动床炉,例如振动床炉,如密封旋转炉,这些都不能允许进行传统的现场再生方法。使用这类炉能改善催化剂处理的均匀性,同时例如还避免了建立良好的处理气体通道。此外,所述氧卤化步骤,优选是氧氯化步骤的操作条件可以有很大的灵活性;这样,在卤素

是氯的本发明最好的情况下,有可能在过氯化条件下操作,在所述步骤(2)之后,可达到的催化剂氯含量例如高于1.3%(重量)。

上述移动床炉,例如像密封旋转炉,具有本技术领域技术人员所熟知的所有常见特性。

正如上面所指出的那样,两个步骤(1)和(2)根据本方法的一种变型方案可以在同一移动床炉中同时进行。

来自氧卤化、优选是来自氧氯化步骤(2)的催化剂特性一般如下所述。所述催化剂的积炭含量一般低于0.5%(重量),优选低于0.1%(重量)。卤素、优选为氯的含量一般高于0.3%(重量)卤素,特别是对于重整催化剂来说,所述的含量一般为0.8-1.3%(重量)氯,优选为0.9-1.2%(重量)氯,更优选为1.0-1.1%(重量)氯。金属相的分散因氧卤化处理,优选为氧氯化处理而显著提高。其分散作用用无量纲数值表示,它是可达到表面的金属原子数与总原子数之比,其分散作用可采用气体定量化学吸附技术,尤其用化学吸附氧技术进行测量。催化剂的比表面一般因氧卤化处理、优选为氧氯化处理而有点改变。在重整催化剂的情况下,比表面一般为50-300米²/克,往往为120-230米²/克。

实施例

下面的实施例说明了本发明而又没有限制其范围。这些实施例已达到了中试方法的规模。

实施例1 废的Pt/Sn类型重整催化剂现场外再生

废的重整催化剂含有铂和锡,和12.5%碳,按照步骤(1)后接步骤(2)再生该催化剂。所述催化剂含有0.95%(重量)的氯。

燃烧积炭步骤(1)是在440°C空气中进行的,气体每小时体速度

约为3600小时⁻¹,时间为2小时。

氧氯化步骤(2)是在500°C 5小时并在空气气氛下(每小时体流量为200升/小时)进行的,其空气气氛含有以0.8毫升/小时比率加入的含氯化合物,四氯化碳。在处理2小时后,温度是530°C。

得到的结果汇集于下表1中,已知:使用10克试样,采用BET法测定比表面(SS);采用吸附氧测定其分散作用,采用经典的电导测定技术测定氯含量(使用银溶液,使用0.1N 硝酸溶液以便将催化剂表面的氯释放)。

表 1

处理步骤后的催化剂特性

燃烧碳

< 0.1%(重量)C

SS=170米²/克

0.83%(重量)Cl

分散为79%

氧氯化

< 0.1%(重量)C

SS=162米²/克

1.1%(重量)Cl

分散为100%

与新的催化剂相比,也就是说与第一次加到催化重整区之前的催化剂相比,该催化剂具有氯含量为1.1%(重量)、分散为100%和比表面为175米²/克,氧氯化之后催化剂的特性是非常令人满意的。

实施例2 废的Pt/Re类型重整催化剂现场外再生

废的重整催化剂含有铂和铼以及12.7%碳,根据步骤(1)后接步

骤(2)再生该催化剂。所述催化剂含有1.05%(重量)氯。

燃烧积炭步骤(1)是在450°C空气下以气体每小时流速为 3600 小时⁻¹和时间为2小时进行的。

氧氯化步骤(2)是在530°C空气气氛下(每小时体流量为200升/小时)进行5小时,空气气氛含有以0.9毫升/小时比率加入的含氯化合物,四氯化碳。处理2小时后,温度是530°C。

这些步骤之后按还原步骤,其还原步骤是用以每小时体速度为1000小时⁻¹的含有5%H₂/N₂的气体在350°C下进行1小时,然后是硫化步骤,使用含有3% H₂S(在H₂中)的气体,以便在将该催化剂重新用于催化重整之前钝化铑相。

得到的结果汇集在下表2中,其说明部分与实施例1中的表1 相同:

表 2

处理步骤后的催化剂特性

燃烧碳

< 0.1%(重量)C

SS=172米²/克

0.79%(重量)Cl

氧氯化

< 0.1%(重量)C

SS=168米²/克

1.1%(重量)Cl

分散为100%

与新的催化剂相比,也就是说与第一次加入到催化剂重整区的催化剂相比,该催化剂具有氯含量为1.1%(重量)、分散为100%且比

表面为 $180\text{米}^2/\text{克}$,氧氯化后的催化剂特征是非常满意的。