



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223028
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 03 08 81
(21) (PV 5862-81)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/43
B 01 J 23/36
C 01 G 59/04

(40) Zveřejněno 28 05 82

(45) Vydáno 15 03 86

[75]
Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV, ROSENTHAL JAKUB, MEZIBOŘÍ

[54] Katalyzátor pro výrobu koncentráту C₈-aromátů a způsob jeho výroby

1

2

Vynález popisuje nový typ bimetalického katalyzátoru pro výrobu koncentráту C₈-aromátů katalytickým reformováním. Katalyzátor obsahuje velmi nízké koncentrace dvou kovů 8. a 7. skupiny periodické soustavy na gama-alumině aktivované oxidem kovů 4. skupiny periodické soustavy a halogenem. Jako konkrétní typ se uvádí 0,15 až 0,29 % hmot. platiny a rhenia na alumině aktivované dioxidem titanu a chlorem. Způsobem výroby zahrnujícím společné sycení se zajišťuje rovnoměrné rozložení kovů s postupem aktivace obsahujícím dvě redukce, oxychloraci, deoxidaci a síření se dosahuje vysoké dispergovanosti kovů a stability této disperze. Nový katalyzátor je vhodný pro několikaleté neregenerativní reformování benzinové frakce i při vysoké ostrosti procesu.

Vynález se týká bimetallického katalyzátoru pro katalytické reformování ropných frakcí, vhodných k získávání koncentráту C₈-aromátů a způsobu jeho výroby i aktivace pro dlouhodobý bezregenerační provoz při vysokých konverzích.

Katalytické reformování benzinových frakcí produkuje převážně C₈-aromáty, vhodné jako suroviny pro celou řadu petrochemických výrobků, zvláště látek pro výrobu syntetických textilních vláken, jako jsou tereftaláty.

Paralelně se zdokonalováním procesu katalytického reformování probíhá také jeho modifikace vedoucí k maximální výrobě C₈-aromátů. Vychází se buď ze širokého benzinového řezu obsahujícího C₆ až C₁₁ uhlovodíky, nebo z užších řezů, například obsahujících C₆ až C₈, popřípadě C₇ až C₈ nebo jen C₈ uhlovodíkové řetězce vedoucí k aromátům, to je prekursory aromátů.

Ty se získávají destilačně a vždy dochází k překrývání jednotlivých prekursorů, takže produkty obsahují v různých koncentracích C₆ až C₁₁ aromáty. Reformování každé ze surovin přináší vlastní souhrn problémů a vede se při určitých podmínkách a také vhodnost katalyzátorů je různá pro různé frakce. Ačkoliv do nedávna vznikla řada nových reformovacích katalyzátorů několika generací, u nichž je stabilita upravena a zlepšena přidávky dalších kovů nebo jejich sloučenin vedle platiny na aktivní alumině, separátní studium optimálního katalyzátoru pro výrobu aromátů je řídké. Přitom však omezené zdroje C₈-aromátů stále nutí k maximálnímu využívání prekursorů. Často se musí zavádět nové procesy, například disproportionace nebo transalkylace aromátů, ke zvýšení výroby xylenů.

Nejpříznivějšími katalyzátory v současném katalytickém reformování jsou platino-rhenné, v nichž se užívá koncentrací každého z kovů mezi 0,3 až 0,6 % hmot. Problémy přináší způsob aktivace a stabilizace i citlivost k síře obsažené v surovině. U nízkoplatinových typů se nejnověji doporučují jen zlomky ppm síry v surovině.

Tento vynález přináší pro výrobu C₈-aromátů nový katalyzátor a popisuje postup jeho výroby i aktivace. Katalyzátor pro výrobu koncentráту C₈-aromátů obsahuje podle vynálezu 0,15 až 0,29 % hmot. jemně dispergovaných a rovnoměrně rozložených kovů platiny a rhennia na dioxidickém nosiči tvořeném gama-alumínou s 0,05 až 5 % hmot. titandioxidu, aktivovaném 0,5 až 1,5 procenta hmot. chloru a 0,01 až 0,2 % hmot. síry, počítáno na hmotnost katalyzátoru, přičemž hmotnostní poměr mezi oběma kovy je 0,5 až 2,0.

Postup výroby vychází z oxyhydrátu hlinitého boehmitické struktury s 0,1 až 0,2 % hmot. titandioxidu, který se po peptizaci kyselinou octovou tváří na výtlačky průměru 1 až 2 mm, zbavuje se vody zahříváním ve dvou stupních, nejprve na 150 až 250 °C,

pak se sytí vodným roztokem obsahujícím kyselinu hexachlorplatičitou a rhenistan amonný, případně kyselinu rhenistou, chlorovodík a kyselinu octovou při teplotě 10 až 30 °C po dobu 30 až 180 minut, vysuší se při 150 až 250 °C a aktivuje se pod tlakem 0,5 až 3,0 MPa nejprve zahříváním v dusíku na 500 °C, pak ve vodíku při 475 °C a nakonec v dusíku s 5 % kyslíku při 480 °C.

Za těchto podmínek se do proudů cirkulujícího plynu přidá tetrachloretylén a etylalkohol v poměru 2 : 1 až 1 : 2 v množství 0,2 až 1,5 % hmot. chloru, počítáno na hmotnost katalyzátoru, pak se zahřívá v čistém vzduchu při 500 až 520 °C, nakonec, po odstranění vzduchu, ve vodíku s nejvýše 100 ppm vody, při 450 až 500 °C 1 až 4 hodiny, načež při 350 až 450 °C s přidavkem síry ve formě sirouhlíku, merkaptanů nebo alkylsulfidů v množství 0,01 až 0,2 %, počítáno na hmotnost katalyzátoru.

Rozborem význaků nového katalyzátoru, jeho výroby i aktivace lze vytknout nejvýznamnější zdokonalení a jejich vliv na proces výroby C₈-aromátů s tímto katalyzátorem. Především dochází k významnému snížení koncentrace kovů, zvl. drahého kovu, a tím i nákladů na nový katalyzátor. Významné je zdůraznění jemné dispergovanosti a rovnoměrného rozložení kovů v koncentračním rozsahu nižším, než je dosavadní minimum. Obou vlastností se dosáhne postupem výroby a aktivace podle vynálezu. Nízké koncentrace kovů vyžadují přesné nastavení kyselosti nosiče, což, jak je patrné, se dosahuje přidavkem dalšího oxidu kovu a vyvážené koncentrace halogenu.

V preparaci nového katalyzátoru se zdůrazňuje společné sycení za přítomnosti slabé kyseliny a podmínky zajišťují optimální prosycení. Významným rysem je aktivace katalyzátoru prováděná včetně sušení in situ a zahrnující dvojí redukci a dochlorování katalyzátorů. Je patrné, že není zdůrazněna nutnost sušiče vodíku v jednotce a že postačí přívod suchého vodíku z jiného zdroje, například z vedlejší reformingové jednotky. Není zdůrazněno, že vedle vodíku mohou být přítomny lehké uhlovodíky, zvláště methan až propan, ale postup aktivace i stabilizace tuto možnost nevylučují. Také přívod suchého vodíku není omezen poměrem, například k cirkulujícímu plynu a tak lze uvažovat i o redukci přímým průchodem plynu.

Jaké efekty přináší nový katalyzátor pro reformování C₈-řezů na aromáty ukazuje předložený příklad, v němž se srovnává s dosud používaným typem monometallického katalyzátoru a postup aktivace i stabilizace s obvyklými postupy u podobných bimetallických katalyzátorů.

Příklad

Podle vynálezu byl připraven katalyzátor

(A) obsahující 0,25 % hmot. Pt a 0,25 % hmot. Re na gama-alumině obsahující 0,15 % hmot. TiO_2 a 0,7 % hmot. chloru. Surovinou pro výrobu nosiče byl boehmitický oxyhydrát hlinitý obsahující do 10 ppm nečistoty, jako Fe, Si, Na, a 0,1 % hmot. TiO_2 . Ze surovin se připravily peptizací s kyselinou octovou výtlačky o průměru 1,6 mm, které se vysušily při 200 °C a pak vyžíhaly při 550 °C. Nasytily se roztokem obsahujícím vypočtené množství H_2PtCl_6 a NH_4ReO_4 s přísávkou HCl na 0,7 % hmot. a okyselily se 2 % kyselinou octovou ledovou.

Katalyzátor po nasycení se vysušil při 150 stupních Celsia a uložil do reakčního prostoru pro katalytické reformování, kde byl aktivován a stabilizován podle vynálezu.

Nejprve se vysušil dusíkem, který v aparatuře cirkuloval při tlaku 3,0 MPa. Část dusíku se odpouštěla a též se oddělovala v separátoru voda. Po zahřátí rychlostí 20 °C/h na 510 °C a 8 hodinové prodlevě se snížila teplota na 475 °C, aparatura se propláchlá vodíkem obsahujícím pod 10 ppm vody a provedla se 1 hodinová redukce. Pak se teplota snížila na 350 °C, vodík se zaměnil za dusík a začal se uvádět vzduch na koncentraci O_2 postupně z 0,2 na 5 % obj. a teplota se zvýšila na 480 °C. Při této teplotě se začal do reakčního prostoru uvádět roztok lihu a perchlorethylenu v hmotovém poměru 1 : 1 a dodalo se celkem 0,3 % hmot. chloru na katalyzátor. Pak se koncentrace

katalyzátor
aktivita °C
stabilita rel. %

Z testu vyplynulo, že katalyzátor A je aktivnější než katalyzátor S a je podstatně stabilnější. Jeho stabilita se vyrovná renovanému katalyzátoru s 0,35 % hmot. Pt a 0,35 % hmot. Re, který byl aktivován běžným postupem. (ne podle vynálezu).

Při zkouškách významnosti jednotlivých parametrů vynálezu se ukázalo, že katalyzátor s 0,20 % hmot. kovů (Pt a Re) byl ještě 2,5krát stabilnější než S. Katalyzátor bez titandioxidu měl o 20 až 30 % nižší stabilitu než katalyzátor A. Při běžné aktivaci vodíkem se snížila stabilita katalyzátoru A o 50 až 60 % a aktivita o 5 °C.

Ve srovnání s provozním použitím, kde katalyzátor S pracuje v ročních periodách, se snížil počet reaktivací o 3 až 4, tj. délka cyklu se prodlouží alespoň na tři roky. Náklady na katalyzátor poklesnou téměř o 40 procent v důsledku nižší koncentrace platiny. Rhenium je 5 až 10krát levnější než platina, kterou zčásti nahrazuje.

Takto aktivovaný katalyzátor byl srovnán

kyslíku zvýšila na 20 obj. a teplota na 520 stupňů Celsia, a tento stav se udržoval 4 hodiny. Pak se teplota snížila na 475 °C, vzduch se zaměnil za dusík a ten za vodík s 10 ppm vody a redukoval se 1 hodinu. Teploty se pak snížily na 330 °C, tlak na 1,5 MPa a na katalyzátor se nastříkalo 0,05 procenta hmot. S ve formě CS_2 .

Tento aktivovaný katalyzátor byl srovnán s běžně používaným katalyzátorem (B) obsahujícím 0,4 hmot. platiny na gama-alumině, aktivovaným běžným postupem redukcí vodíkem a nasířeným na 0,1 % hmot. síry.

K testu se použila surovina vroucí v rozmezí 110 až 150 °C, obsahující 70 % alkanů, 20 % naftenů a 10 % aromátů převážně C7 až C9. Obsah síry byl 2 ppm. Test se provedl v adiabatické aparatuře se 70 ml katalyzátoru a měřila se teplota, při níž se za zvolených podmínek dosáhlo 34 až 35 % hmot. C8-aromátů v produktu, a doba, při níž se dosahovalo zvolené konverze při zvyšování teploty a max. 30 °C teploty počáteční. Teplota byla měřítkem aktivity, čas měřítkem selektivity katalyzátoru.

Při podmínkách

$P = 1,5 \text{ MPa}$
objemová rychlost (LHSV) = 4,5 obj./obj.h.
molární poměr $\text{H}_2 : \text{CH} = 4,5 : 1$

se dosáhlo těchto výsledků:

S	A
základ	základ -- 3
100	350

s běžně používaným katalyzátorem (B) obsahujícím 0,4 % hmot. platiny na gama-alumině, aktivovaným běžným postupem redukcí vodíkem a nasířeným na 0,1 % hmot. síry.

K testu se použila surovina vroucí v rozmezí 110 až 150 °C, obsahující 70 % alkanů, 20 % naftenů a 10 % aromátů převážně C7 až C9. Obsah síry byl 2 ppm. Test se provedl v adiabatické aparatuře se 70 ml katalyzátoru a měřila se teplota, při níž se za zvolených podmínek dosáhlo 34 až 35 % hmot. C8-aromátů v produktu, a doba, při níž se dosahovalo zvolené konverze při zvyšování teploty o max. 30 °C z teploty počáteční. Teplota byla měřítkem aktivity, čas měřítkem selektivity katalyzátoru.

Při podmínkách

$p = 1,5 \text{ MPa}$,
LHSV = 4,5 obj./obj.h.
molární poměr $\text{H}_2 : \text{CH} = 4,5 : 1$

se dosáhlo těchto výsledků:

katalyzátor
aktivita °C
stabilita rel. %

B
základ
100

A
základ — 3
350

Z testu vyplynulo, že katalyzátor A je aktivnější než katalyzátor B a je podstatně stabilnější. Jeho stabilita se vyrovná renomovanému katalyzátoru s 0,35 % hmot. Pt a 0,35 % hmot. Re, který byl aktivován běžným postupem (ne podle vynálezu).

Při zkouškách významnosti jednotlivých parametrů vynálezu se ukázalo, že katalyzátor s 0,20 % hmot. kovů (Pt a Re) byl ještě 2,5krát stabilnější než B. Katalyzátor bez titandioxidu měl o 20 až 30 % nižší

stabilitu než katalyzátor A. Při běžné aktivaci vodíkem se snížila stabilita katalyzátoru A o 50 až 60 % a aktivita o 5 °C.

Ve srovnání s provozním použitím, kde katalyzátor B pracuje v ročních periodách, se sníží počet reaktivací o 3 až 4, tj. délka cyklu se prodlouží alespoň na tři roky. Náklady na katalyzátor poklesnou téměř o 40 procent v důsledku nižší koncentrace platiny. Rhenium je 5 až 10krát levnější než platina, kterou zčásti nahrazuje.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalyzátor pro výrobu koncentráту C₈-aromátů, vyznačený tím, že obsahuje 0,15 až 0,29 % hmot. jemně dispergovaných a rovnoměrně rozložených kovů platiny a rhenia na dioxidickém nosiči tvořeném gama-aluminou a 0,05 až 5 % hmot. titandioxidu aktivovaném 0,5 až 1,5 % hmot. chloru a 0,01 až 0,2 % hmot. síry, počítáno na hmotnost katalyzátoru, přičemž hmotnostní poměr mezi oběma kovy je 0,5 až 2,0.

2. Způsob výroby katalyzátoru podle bodu 1, vyznačený tím, že oxyhydrát hlinitý boehmitické struktury s 0,1 až 0,2 % hmot. titandioxidu se po peptizaci kyselinou octovou tváří na výtlačky průměru 1 až 2 mm, zbavuje se vody zahříváním ve dvou stupních, nejprve na 150 až 250 °C, pak na 400 až 600 °C, pak se sytí vodným roztokem obsahujícím kyselinu hexachloroplatičitou a rhenistan amonný, případně kyselinu rhe-

nistou, chlorovodík a kyselinu octovou při 10 až 30 °C teploty po dobu 30 až 180 minut, vysuší se při 150 až 250 °C a aktivuje se pod tlakem 0,5 až 3,0 MPa nejprve zahříváním v dusíku na 500 °C, pak ve vodíku při 475 °C a nakonec ve směsi dusíku s 5 % kyslíku při 480 °C, za těchto podmínek se do proudu cirkulujícího plynu přidá tetrachlorethylen a ethylalkohol v poměru 2 : 1 až 1 : 2 v množství 0,2 až 1,5 % hmot. chloru, počítáno na hmotnost katalyzátoru, pak se zahřívá v čistém vzduchu při 500 až 520 °C, nakonec po odstranění vzduchu, ve vodíku s nejvýše 100 ppm vody, výhodně pod 50 ppm vody, při 450 až 500 °C 1 až 4 hodiny, načež při 350 až 450 °C a přídavkem síry ve formě sirouhlíku, merkaptanů nebo alkylsulfidů v množství 0,01 až 0,2 %, počítáno na hmotnost katalyzátoru.