



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

210952

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 05 12 79
(21) (PV 8417-79)

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 02 84

(51) Int. Cl.³
C 10 G 35/09
B 01 J 23/96

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV a KLEMPA VLADIMÍR ing., BRATISLAVA

(54) Způsob redukční reaktivace monometalického reformovacího katalyzátoru

1

Vynález se týká odstranění polymérních a kondenzačních produktů z částečně deaktivovaného monometalického reformovacího katalyzátoru na dioxidickém nosiči redukčním způsobem.

V poslední době se rychle prosazují v reformovacích jednotkách bimetalické katalyzátory všeho druhu, zvláště pak platino-rhéniové a platino-germániové na aktivní alumině.

Pro starší jednotky a pro vyšší pracovní tlaky však zatím ještě dlouho budou úspěšně využívány monometalické, jen platinové katalyzátory, které jsou méně citlivé k síře a k vodě. Zvláště se pak úspěšně využívají modifikované monometalické typy, v nichž je přidán ke gama alumině zásaditější nebo snadno redukovatelný oxid, čímž vzniká nová katalytická soustava odolávající také síře ale stabilnější než platinové katalyzátory na "monoxidu" hlinitém.

Jedním z typů monometalického katalyzátoru s dioxidickým nosičem je např. soustava $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Cl}$ podle AO 160 241, velmi stabilní, jejíž využití je chráněno čs. AO 160 913 a 160 897. Tato katalytická soustava se hodí pro reformování za velmi tvrdých podmínek, je-li obsah platiny v ní nad 0,5 % hm. Pro snáze reformovatelné benzinové frakce se snižuje obsah platiny až na 0,3 % hm.

V průběhu pracovního cyklu dochází k postupnému poklesu selektivity uvedeného katalytického systému i za optimálně volených podmínek. Kromě hlavních reakcí probíhají totiž dehydrogenační reakce alkanů, polymerace a kondenzace vznikajících olefinů. Výsledkem je také u tohoto velmi odolného systému zkrácení pracovní periody a nutnost rejuvenace oxidačním postupem. Je-li nutno z důvodů kapacitních požadavků nutno pokračovat dále v pracovní periodě, aby mohly být vyráběny požadované produkty, je nutno snižovat výkon jednotky a

210952

také se spokojit s horším plynným produktem v důsledku menší selektivity. Vynález podává řešení redukční reaktivace monometalického katalyzátoru na dioxidickém nosiči, který byl v průběhu pracovní periody deaktivován polymerními a kondenzačními produkty z vedlejších reakcí při reformování.

Podle vynálezu se katalyzátor skládající se z 0,2 až 0,8 % hm. platiny na gama alumině s 0,1 až 1,0 % hm. dioxidu titaničitého a 0,2 až 1,5 % hm. chloru zahřívá ve třech za sebou zařazených reakčních zónách na 450 až 550 °C pod tlakem 1,0 až 6,0 MPa cirkulačním plynem obsahujícím 60 až 99 % obj. vodíku vedle C₁ až C₅ nasycených uhlovodíků a 1 až 50 ppm obj. vody v poměru 20 až 1 000 obj. plynu na objem katalyzátoru za hodinu po dobu 1 až 400 hodin.

Katalyzátor je rozložen v reakčních zónách v objemovém poměru 1:1 až 3:1 až 6 a jeho aktivita poklesla předchozím zpracováním uhlovodíkových směsí s bodem varu 60 až 200 °C na polovinu až třetinu původní hodnoty. Výhodně se uvádí při redukční reaktivaci do proudů cirkulujících plynů čistý vodík nebo vodíkatý plyn z jiné reformovací jednotky s vyšší koncentrací vodíku než má cirkulující plyn a přídavek čerstvého vodíku činí 5 až 30 % obj. cirkulujícího plynu/hod., přičemž se výhodně drží tlak vyšší než 3,0 MPa, teplota nad 500 °C a reaktivace se provádí 8 až 72 hodin.

Nový způsob může výborně doplnit provozní pružnost při reformování s danou katalytickou soustavou. Nová redukční reaktivace se hodí zvláště u víceúčelových jednotek, kdy se přejíždí z jedné suroviny na jinou, dále u jednotek, v nichž je plné zatížení sezonní a mění se, popř. u těch které jsou v záloze. Zvláště výhodné je využití v rafinerii s více paralelními jednotkami.

Typické využití vynálezu je uvedeno na příkladu, který je vybrán přímo z provozních výsledků. Jeho parametry ilustrují vynález, nemají však omezovat jeho rozsah.

P ř í k l a d

Na reformingové jednotce o max. kapacitě 16 t/hod. bylo nutno po zprecování asi 7 tun benzinu na kg katalyzátoru snížit nástřik o 14 % při získávání produktu s oktanovým číslem VM 89-91, přičemž selektivita poklesla tak, že obsah vodíku v cirkulačním plynu se snížil na 63-65 % obj. Katalyzátor obsahoval 0,6 % hm. platiny a 0,15 % hm. TiO₂ na alumině s 0,7 % hm. chloru.

Byla provedena redukční reaktivace při těchto podmínkách:

tlak - 3 MPa,
teplota - 510 °C na vstupech do reaktorů,
cirkulace plynu - 2 000 obj. na obj. katalyzátoru za hodinu,
a byl přidáván reformovací plyn z vedlejší jednotky s obsahem 75 % obj. vodíku a 5 ppm obj. vody v množství 500 obj. na obj. katalyzátoru za hodinu.

V tabulce jsou porovnány podmínky a výsledky reformování před reaktivací a po ní.

stav	před reaktivací	po redukční reaktivaci
tlak MPa	3,3	3,3
vstupní teploty °C		
1. reaktor	502	500
2. reaktor	510	510
3. reaktor	510	510
nástřik benzinu t/hod	14	16

stav	před reaktivací	po redukční reaktivaci
reformát		
OČVM	90,3	90,1
cirkulační plyn		
% Ob. H ₂	69	77,5

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob redukční reaktivity monometalického reformovacího katalyzátoru na dioxidickém nosiči, který byl v průběhu pracovní periody deaktivován polymérními a kondenzačními produkty z vedlejších reakcí při reformování benzinů, vyznačený tím, že se katalyzátor skládající se z 0,2 až 0,8 % hm. platiny na gama alumině s 0,1 až 1,0 % hm. dioxidu titanu a 0,2 až 1,5 % hm. chloru zahřívá ve třech za sebou zařazených reakčních zónách na 450 až 550 °C pod tlakem 1,0 až 6,0 MPa cirkulačním plynem obsahujícím 60 až 99 % obj. vodíku vedle C₁ až C₅ nasycených uhlovodíků a 1 až 50 ppm obj. vody v poměru 20 až 1 000 objemů plynu na objem katalyzátoru za hodinu po dobu 1 až 400 hodin.

2. Způsob redukční reaktivity podle bodu 1, vyznačený tím, že katalyzátor je rozložen v reakčních zónách v objemovém poměru 1:1 až 3:1 až 6 a jeho aktivita poklesla předchozím zpracováním uhlovodíkových směsí s bodem varu 60 až 200 °C na polovinu až třetinu původní hodnoty.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se do proudu cirkulujících plynů uvádí čistý vodík nebo vodíkatý plyn z jiné reformingové jednotky s vyšší koncentrací vodíku než má cirkulující plyn a přídavek čerstvého vodíku činí 5 až 30 % obj. cirkulujícího plynu/hod., přičemž se výhodně udržuje tlak vyšší než 3,0 MPa, teplota nad 500 °C a reaktivace se provádí 8 až 72 hodin.