



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196942
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/89
C 10 G 47/14

(21) (PV 771—78)
(22) Přihlášeno 07 02 78

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 30 11 81

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob úplného obnovení aktivity, stability a selektivity reformingového katalyzátoru dezaktivovaného sírou

Vynález se týká způsobu rejuvenace, to znamená úplného obnovení aktivity, stability a selektivity, reformingového katalyzátoru obsahujícího platinu a titan, který byl dezaktivován sirnými sloučeninami přiváděnými se zpracovávány uhlodíky.

Reformovací katalyzátory obsahující jako aktivní kov platinu se hodí pro zpracování uhlodíkových frakcí obsahujících minimální množství neuhlodíkových nečistot zvl. sirných, dusíkatých a kyslíkatých sloučenin. Všechny tyto sloučeniny o koncentracích řádově desetitisícin procenta působí nepříznivě na selektivitu a aktivitu katalyzátorů a ovlivňují tím i jejich stabilitu.

Nejčastější nečistotou jsou sirné organické sloučeniny, přítomné v uhlodíkových frakcích vroucích v rozmezí 60 až 210 °C. Bývá jich přítomno v benzínech podle typu ropy od 10 do 1000 ppm hm. síry. Reformingové katalyzátory snášejí však jen do 10 ppm síry a to v závislosti na obsahu platiny a dalších příměsí. Méně citlivé jsou klasické katalyzátory obsahující platinu v koncentraci okolo 0,5 až 0,6 % hmot. Také katalyzátor obsahující platinu a titan je relativně odolný k síře až do cca 5 ppm i v dlouhotrvajících intervalech reformování.

Poruchami hydrogenačního zpracování, které je předřazeno reformování, mohou nastat situace, že se dodává spolu se surovinou do reformování trvale nebo částečně 2 až 30 ppm

sirných sloučenin. Tím se vytvoří koncentrace sirovodíku v cirkulujícím plynu 2 až 100 mg/m³ N. Důsledkem je pokles selektivity katalyzátoru projevující se především zhoršením kvality cirkulujícího vodíkového plynu a postupně i snížením obsahu aromatů v produktu. Nastane i zvýšená tvorba olefinických produktů a vzniká více koksu. Teoreticky se vysvětluje, že síra otravuje hydrogenačně-dehydrogenační centra katalyzátoru a tím dochází k poruše rovnováhy s kyselými centry katalyzátoru. Důsledkem je zvýšení hydrokrakovacích vlastností katalyzátoru. Takto porušený katalyzátorový systém se nedá upravit např. přidávkou vody k surovině, jak se někdy provádí při používání katalyzátoru, v němž není platina optimálně dispergována.

Rejuvenace sírou dezaktivovaného katalyzátoru též nepřináší výsledky obvyklé při jiných způsobech poškození katalyzátoru. Při oxidaci koksu se síra částečně váže jako síran na nosič a netěká s plyny. Při redukci pak se opět mění z části na sirníkový typ, působící znovu nepříznivě na platinu. Navíc se poškozuje působením síranů optimální struktura a kyselost nosiče. Přitom ještě zůstává mnoho síry vázáno na železo v aparatuře a po rejuvenaci se uvolňuje zpět do plynu a působí též na platinu v katalyzátoru. Katalyzátor dezaktivovaný sírou se obvykle po dlouhodobém působení v pracovní periodě nedá rejuvenovat a často se musí vy-

měnit za nový. Dezaktivovaný katalyzátor se musí dát na přepracování k získávání platiny, čímž dochází k velkým ztrátám.

Pro odstranění síry při rejuvenaci se doporučují pro nové platino-rheniové katalyzátory postupy spočívající v zahřívání v cirkulujícím plynu bez nástřiku uhlovodíků. Toto opatření je vhodné pro nízké obsahy síry a krátkodobé působení síry na katalyzátor. Pro katalyzátory silně zanesené sírou není dostatečně účinné, přičemž prodlužování doby bez nástřiku způsobuje velké ztráty reformovací kapacity.

Způsob podle vynálezu přináší komplexní řešení rejuvenace katalyzátoru zahrnující dokonalé odstranění síry kombinací postupů před koncem pracovní periody, před regenerací i při vlastní regeneraci. Navíc se zbytek síry odstraňuje i přídavky chloru po regeneraci. Ty nahrazují ztráty chloru a dále působí na siřné sloučeniny. Není vyloučeno vynechat z doporučené kombinace postupů některé nebo je částečně omezit a dosáhnout jen určitého stupně rejuvenace. Omezení nebo vyloučení některých stupňů celého postupu má obvykle největší vliv na životnost katalyzátoru, méně na aktivitu.

Způsob úplného obnovení aktivity, stability a selektivity bimetalického reformovacího katalyzátoru dezaktivovaného sírou obsahujícího platinu a titan na kysličníku hlinitém aktivovaném chlorem spočívá podle vynálezu v tom, že se 24 až 240 hod. před koncem pracovní periody, při níž byly reformovány uhlovodíkové frakce 60 až 210 °C obsahující 2 až 30 ppm síry ve formě organických sloučenin za přítomnosti vodíkového plynu s 2 až 100 mg sirovodíku $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ přidává do cirkulujícího plynu 5 až 100 objemů vodíkového plynu s méně než 2 mg sirovodíku $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ na objem katalyzátoru za hodinu a nebo se zpracovává surovina s obsahem síry sníženým na 70 až 10 % původního obsahu. Doba uvedených odsiřovacích postupů před koncem pracovní periody, projevujícím se zhoršením parametrů procesu, trvá 24 až 240 hodin podle obsahu síry a délky působení síry. Výhodné je oba odsiřovací postupy zkombinovat a tím odstranění síry urychlit. Přídavek plynu za hodinu se volí v množství 5 až 100krát větším než je objem katalyzátoru. Vhodným plynem je reformingový plyn z jiné jednotky pracující se surovinou s obsahem síry S pod 1 ppm nebo lze použít též vodík vyrobený např. štěpením ropných zbytků nebo parním reformováním. Na odsiřovací periodu naváže před koncem pracovní doby periody 2 až 100-hodinová perioda zahřívání katalyzátoru na 480 až 530 °C s trvalým přidáváním vodíkového plynu bez sirovodíku, což je důležitým znakem nového postupu. Potom se teprve začíná oxidace koksu. V případě rejuvenace katalyzátoru dezaktivovaného sírou se výhodně doplňuje známý postup zvyšování koncentrace kyslíku a zvyšování teplot trvalým přidáváním čerstvého dusíku do plynu a případně též vody a pH 7 až 8 za poslední reaktor. Kyslíku se přidává 10 až 200 m^3/m^3 katalyzátoru za hodinu a vody

1 až 10 m^3 na 1000 m^3 cirkulujícího plynu. Dosáhne-li koncentrace kyslíku 1 až 10 % obj. v plynu a teplota 400 až 520 °C, začne se přidávat podle vynálezu chlor ve formě chlororganické sloučeniny v množství 0,05 až 1,2 % hm. chloru na hmotu katalyzátoru přítomného v reakci. Rejuvenace se dokončí zahříváním v čistém vzduchu pod tlakem 0,1 až 4,0 MPa a při teplotě 480 až 530 °C a následující redukcí vodíkovým plynem neobsahujícím více než 50 ppm, výhodně 1 až 10 ppm obj. vody při 350 až 500 stupních Celsia a při tlaku 0,1 až 0,4 MPa.

Působení všech opatření není zatím teoreticky zcela vysvětleno. Převážně však při odsiřování před koncem pracovní periody a po konci pracovní periody jde především o reakci přeměny siřníků kovů na kovy a sirovodík. Její rovnováha závisí na parciálním tlaku sirovodíku a vodíku. Podstatně snáze probíhá u platiny než u železa. Výhoda přiváděné bezsiřné suroviny tkví především v tom, že se jednak využije reformovací kapacity, jednak reformovaný produkt rozpouští sirovodík a snižuje jeho parciální tlak více než při pouhém zahřívání s vodíkem a odpouštěním plynu.

Opatření zavedení při samotné oxidaci koksu zase má porušovat rovnováhu při oxidaci na kysličník siřičitý SO_2 a kysličník sírový SO_3 a odnášet zvláště kysličník siřičitý SO_2 z reakčního systému. Navíc se tím zabraňuje korozi a snižuje se koncentrace kysličníku uhličitýho CO_2 a tím kysličníku uhelnatého CO a také chlorovodíku. Dávkování chlororganické sloučeniny je výhodně zvýšeno k dodatečnému vytěsnění siřanů z nosiče a je nezbytným krokem k plné dispergaci platinových částic na povrchu katalyzátoru. Suchá redukce je posledním krokem vedoucím k úplnému obnovení aktivity i selektivity katalyzátoru. Výhodné je provádět ji bez cirkulace nebo pomocí sušiče zařazeného do cirkulujícího plynu.

Katalyzátor rejuvenovaný podle vynálezu se nejen nemusí vyměňovat pro další periodu, ale jeho celkovou životnost v reformingové jednotce lze prodloužit až o 20 až 50 %.

Rejuvenovaný katalyzátor a také odsiřená aparatura jsou základem pro zlepšení výsledků v další pracovní periodě zvl. při bezsiřném režimu. Výsledky uvedené v následujícím příkladu mají ilustrovat výhody vynálezu z poloprovozních zkoušek a z provozního ověření a dokumentovat nedostatečnost dosavadních postupů při dlouhodobém vystavení katalyzátoru siřným sloučeninám. Celý vynález se týká především platino-titanového katalyzátoru, popřípadě též jen platinového katalyzátoru v rozmezí koncentrací platiny 0,1 až 2,0 % hmot. a titanu jako TiO_2 0,05 až 5 % hmot. na alumině.

Příklad

V poloprovozní aparatuře o katalytickém objemu 1 l byl zpracováván těžký benzin s obsahem síry 8 ppm a cirkulační plyn obsahoval okolo 20 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{Nm}^3$. V průběhu pokusu poklesla aktivita katalyzátoru měřená obsahem aromatů a oktanovým číslem produktu. Na konci pracovní periody se snížila koncentrace sí-

ry v benzínu pod 1 ppm po celkem 144 hodin. Snížení bylo dosaženo zařazením druhého hydrorafinačního stupně pro benzinové frakce znečištěné sírou na 8 ppm. Byla provedena rejuvenace katalyzátoru podle vynálezu, spočívající v postupném zahřátí v čistém vodíku při 520 °C, oxidaci koksu s proplachováním dusíkem, rechloraci 0,5 % chloru a redisperzi platiny čistým vzduchem a suchou redukcí. Po rejuvenaci bylo najeto na stejné podmínky jako na začátku pokusu a porovnány výsledky. Z tabulky je patrné, že došlo ke zlepšení výsledků reformování s katalyzátorem obsahujícím 0,60 % hmot. Pt a 0,15 % Ti na gama kysličníku hlinitém.

Tabulka

Rejuvenace sírou deaktivovaného katalyzátoru Pt-Ti. Podmínky: tlak 3,5 MPa, teplota 505 stupňů Celsia, obj. rychlost = 1,52 obj. benzinu/obj. kat. hod.

Složení katalyzátoru: 0,60 % Pt, 0,65 % TiO₂ na alumině

	1. perioda		2. perioda
	začátek	konec	začátek
aromáty % hm.	58	49	61
oktanové číslo výzk. metodou	92	87	93

V provozních aparaturách reformingu těžkého benzínu byl zkoušen postup, který neměl podstatné rysy vynálezu. Odsiřování se provádělo cirkulací plynu jen po skončení pracovní periody, v níž byl vždy sirovodíku v cirkulačním plynu nad 20 mg/m³ N. Ani po 12 hodinách zahřívání a čistým vodíkem se nesnížil obsah sirovodíku pod 40 mg/m³ N v prvním případě. V druhém případě mimořádně silné dezaktivace sírou v trvání několika měsíců se ani 150hodinovým zahříváním s vodíkem nepodařilo odstranit síru a obsah H₂S v plynu, klesl jen z 110 na 60 mgS/m³ N. V druhém případě byl katalyzátor z jednotky vysypán pro ztrátu aktivity. Navíc bylo zjištěno, že katalyzátor byl v 1. reaktoru silně zanesen sirníky železa z aparatury napadené sirovodíkem koroze. V prvním případě sice došlo k obnovení aktivity katalyzátoru, avšak jeho životnost v další pracovní periodě byla nedostatečná.

Předmět vynálezu:

1. Způsob úplného obnovení aktivity, stability a selektivity reformingového katalyzátoru deaktivovaného sírou, obsahujícího platinu a titan na kysličníku hlinitém aktivovaném chlorem, vyznačený tím, že se 24 až 240 hodin před koncem pracovní periody reformování uhlovodíkových frakcí vroucích v rozmezí 60 až 210 °C, obsahujících 2 až 30 ppm sirných organických sloučenin, přidává do proudu cirkulujícího plynu s 2 až 100 mg sirovodíku H₂S/m³ 5 až 100 objemů vodíkového plynu s 2 až 100 mg sirovodíku H₂S/m³ na objem katalyzátoru za hodinu a nebo se snižuje koncentrace síry v uhlovodíkových frakcích na 70 až 10 % původní hodnoty, pak se přeruší přívod uhlovodíků, zahřívá se dále při trvalém uvádění vodíkového plynu bez sirovodíku a při teplotách 480 až 530 °C po dobu 2 až 100 hodin a po oxidaci

koksu se přidává při 400 až 520 °C, tlaku 0,1 až 4 MPa a 1 až 10 procent obj. kyslíku O₂ v plynu chlororganická sloučenina, např. dichlorethan nebo trichloretylen, v množství 0,05 až 1,2 % hmot. chloru, počítáno na hmotu katalyzátoru přítomného reakci, konečně pak se katalyzátor zahřívá cirkulací vzduchu pod tlakem 0,1 až 4,0 MPa při 480 až 530 °C a redukuje vodíkovým plynem s 10 až 50 ppm obj. vody, výhodně s 1 až 10 ppm obj. vody, při 550 až 500 °C a pod tlakem 0,1 až 4,0 MPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že vodíkový plyn s méně než 2 mg H₂S/m³ je reformingový plyn z jiné jednotky pracující se surovinou s obsahem síry S pod 1 ppm, nebo je to vodík vyrobený např. štěpením ropných zbytků nebo parním reformováním.