

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49606

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 31. III. 1961 (P 96 161)

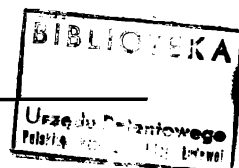
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 27. VIII. 1965

Kl. 12g, 4/01

MKP B 01 j 11/04

UKD



Twórca wynalazku: Mark Joseph O'Hara

Właściciel patentu: Universal Oil Products Company Des Plaines, Illinois
(Stany Zjednoczone Ameryki Północnej)

Sposób regeneracji zużytego katalizatora do przemiany węglowodorów

1

Wynalazek dotyczy sposobu regeneracji zużytego katalizatora do przemiany węglowodorów. Wynalazek dotyczy zwłaszcza katalizatorów, przeznaczonych do uwodarniającego krakingu węglowodorów.

Koks lub materiał zawierający węgiel, który powstaje w czasie krakowania, osiada na katalizatorze i obniża lub niszczy jego aktywność. W wyniku tego zachodzi konieczność regeneracji katalizatora przez wypalanie z niego produktu zawierającego węgiel. Skoro aktywność katalizatora zostanie znacznie obniżona, może zajść konieczność wyłączenia pracującego reaktora w celu usunięcia starego katalizatora i zastąpienia go nowym.

Jest rzeczą powszechnie znaną, że w procesach katalitycznych, w celu usunięcia osadów węglowych osadzających się często na powierzchni katalizatora podczas jego używania, trzeba katalizator poddawać obróbce za pomocą gazu zawierającego tlen. Obróbka ta powinna być wykonywana w warunkach kontrolowanych, w celu uniknięcia przegrzania katalizatora.

Wiadomo również, że nieraz po spaleniu węgla trzeba zastosować redukcję katalizatora, na przykład w obecności wodoru w celu przywrócenia katalizatorowi pierwotnej aktywności.

Ponadto znane były sposoby regenerowania katalizatorów, składających się z wykazującego aktywność przy krakowaniu stałego nośnika i skład-

2

nika metalicznego, zużytych podczas konwersji węglowodorów, polegające na stykaniu takich katalizatorów w podwyższonych temperaturach najpierw z gazem zawierającym tlen, w celu spalania węgla osadzonego na katalizatorze i utlenienia katalizatora, a następnie z gazem redukującym.

Wynalazek niniejszy dotyczy takiego właśnie procesu regeneracji i odróżnia się od wyżej opisanego procesów tym, że katalizator, w którym składnikiem metalicznym jest nikiel, poddaje się działaniu gazu zawierającego tlen w temperaturze od 480 do 595° C w celu spalania węgla, a następnie w temperaturze od 700 do 760° C w celu utlenienia katalizatora.

Katalizator, o którym mowa, stanowi mieszaninę stałego nośnika posiadającego zdolność krakowania i metalicznego niklu jako składnika dodatkowego.

Najkorzystniejszym nośnikiem dla katalizatora jest mieszanina tlenku krzemu i tlenku glinu. Może ona być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, przy czym nośnik taki może mieć dowolne kształty i wymiary.

Składnik niklowy, który stosuje się najlepiej w ilościach 0,01—10% wagowych całej masy katalizatora, może być wprowadzany do katalizatora w dowolny znany sposób.

Podczas procesu wytwarzania katalizator złożony z nośnika i związku niklu suszy się, a następnie utlenia w granicach temperatur od około

700—760° C, przez czas od około 1 do około 8 godzin lub więcej, a następnie redukuje w obecności wodoru w przeciągu pół do około jednej godziny w zakresie temperatur od około 260° do około 540° C, a najlepiej w temperaturze około 425° C. Wysoka aktywność tego katalizatora jest całkowicie lub przynajmniej częściowo wynikiem wyżej wspomnianego utleniania w stosunkowo wysokiej temperaturze. Pomimo, że jak stwierdzono, katalizator ten wykazuje doskonałą aktywność, szczególnie w procesie uwodarniającego krakingu węglowodorów, to jednak w czasie używania powierzchnia jego pokrywa się stopniowo dezaktywującymi zanieczyszczeniami, głównie węglem, a sporadycznie i związkami zawierającymi azot, które obniżają aktywność katalizatora i zmuszają bezwarunkowo do jego regeneracji. Pierścieniowe związki organiczne zawierające azot w pierścieniu działają szczególnie szkodliwie na aktywność katalizatora.

Stwierdzono obecnie, że stosując do regeneracji katalizatora sposób według wynalazku można przywrócić mu w zasadzie pierwotną aktywność.

W sposobie według wynalazku można po obróbce katalizatora gazem zawierającym tlen, poddać go redukcji w obecności wodoru w podwyższonej temperaturze, jednakże w temperaturze niższej aniżeli temperatura procesu utleniania, zwłaszcza w temperaturze około 425° C.

Korzystnie jest, gdy przynajmniej część procesu ogrzewania zdeaktywizowanego katalizatora w atmosferze gazu zawierającego tlen odbywa się w temperaturze co najmniej 540° C, przy czym wskazane jest by w temperaturze co najmniej 540° C odbywała się większa część procesu spalania węgla. Proces przebiega dobrze, jeżeli katalizator styka się z gazem zawierającym tlen najpierw w temperaturze około 480° C, następnie w temperaturze około 540° C i w końcu w temperaturze około 595° C; każdą z wymienionych temperatur utrzymuje się w ciągu około pół godziny. Gdy obróbce poddawane są duże ilości katalizatora lub gdy usunąć należy stosunkowo duże ilości osadu węglowego, wyżej wymienione temperatury osiąga się regulując odpowiednio ilości tlenu w stosowanym do utleniania gazie. Gdy obróbce poddaje się mniejsze ilości katalizatora i/lub gdy na katalizatorze są osadzone małe ilości węgla, żądane temperatury osiąga się przez prowadzenie obróbki w odpowiednim piecu, zaopatrzonym w urządzenia kontrolne lub przez regulację temperatury gazu i/lub regulację zawartości tlenu w gazie doprowadzanym do kontaktu i gazie otaczającym katalizator.

Poniższy przykład objaśnia sposób według wynalazku.

Przykład. Stały nośnik katalizatora sporządzono przez rozcieńczenie 790 kg szkła wodnego (28% SiO_2) za pomocą 1580 ml wody i dodanie przy równoczesnym mieszanii 315 ml kwasu solnego i 630 ml wody. Zol kwasu krzemowego dodano następnie do 4070 ml roztworu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ o ciężarze właściwym 1,28 sporządzonego z wolnego od żelaza, krystalicznego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do zolu

tlenków glinu i krzemu dodano energicznie mieszając 1850 ml wodorotlenku amonu (28% NH_3). Końcowa wartość pH wynosiła 8,2. Następnie dodano 65 ml wodorotlenku amonu w celu podwyższenia pH do 8,5. Żel odsączono, pokrojono na małe kawałki i przemyto w rurze pyreksovej w ciągu 24 godzin przy temperaturze 80° C, stosując do przemywania mieszaninę 7,6 litra wody z dodatkiem 150 ml 1,5 n wodorotlenku amonu na godzinę. Żel wysuszono w ciągu około 16 godzin w temperaturze 150° C i pastylkowano na pastylki o średnicy 3,2 mm. Następnie pastylki prażono w ciągu dalszych 3 godzin w temperaturze 650° C. Otrzymany produkt zawierał około 63% wagowych tlenku glinu i około 37% wagowych krzemionki.

Następnie dodano składnik metaliczny katalizatora przez rozpuszczenie oczyszczonego azotanu niklu w ilości odpowiadającej 3 g niklu metalicznego w 250 ml wody i 12 ml kwasu solnego. Roztwór rozcieńczono do 300 ml wodą i przepuszczono przez 300 g otrzymanych w wyżej opisany sposób pastylek glino-krzemianowych. Dodawanie odbywało się w obrotowej suszarce parowej. Następnie pastylki te suszono przez 2 godziny w suszarce ogrzewanej parą oraz w ciągu 1 godziny w piecu do suszenia w temperaturze 150° C. Wyszuszone pastylki poddano następnie utlenianiu przez ogrzewanie katalizatora do temperatury 704° C. Pastylki wprowadzano do zimnej mufli pieca i podniesiono temperaturę w ciągu godziny do wspomnianej już temperatury 704° C; następnie katalizator poddano redukcji w rurce szklanej przy przepływie 28,3 normalnych litrów wodoru na godzinę w temperaturze 427° C w ciągu pół godziny.

100 ml katalizatora umieszczono w reaktorze i przepuszczano nad katalizatorem destylowany olej mineralny uprzednio traktowany kwasami, wrzący w zakresie temperatur 371—482° C (tak zwany olej biały) w następujących warunkach: temperatura 274—288° C; ciśnienie 100 atmosfer; szybkość przestrzenna cieczy na godzinę 1; recyrkulacja wodoru 535 m^3 na 1 m^3 wprowadzonego oleju. Proces prowadzono w ciągu około 200 godzin, w którym to czasie następowała konwersja na niskowrzący produkt (zawartość procentowa produktu destylującego poniżej 204° C), przy czym pod koniec procesu prędkość reakcji znacznie zmalała. Następnie katalizator poddano regeneracji w ciągu pół godziny w temperaturze 482° C; pół godziny w temperaturze 538° C oraz pół godziny w temperaturze 593° C w piecu muflowym w atmosferze powietrza. Katalizator wprowadzono następnie na powrót do reaktora i ten sam olej poddano ponownie przemianie w podobnych warunkach. Jednakże wówczas konwersja na produkt destylujący w temperaturze 204° C chociaż wzrosła w porównaniu z końcowym okresem pierwotnej konwersji, to jednak nie przebiegała tak prędko, jak przy użyciu nowego katalizatora. Instalację wyłączono ponownie i katalizator wyjęto z reaktora oraz poddano jeszcze raz obróbce cieplnej i wypalaniu w okresach półgodzinnych w temperaturach 482° C, 538° C i 593° C; następnie katalizator poddano

utlenianiu w piecu muflowym w ciągu godziny w temperaturze 704° C (taka sama temperatura, jak w początkowej obróbce utleniającej, stosowanej w preparatyce katalizatora). Katalizator ponownie zawrócono do reaktora i olej poddano jeszcze raz procesowi konwersji w warunkach podobnych do uprzednio ustalonych. Prędkość konwersji dla katalizatora regenerowanego była praktycznie identyczna, jak w przypadku stosowania świeżego katalizatora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji zużytego katalizatora do przemiany węglowodorów, składającego się ze stałego nośnika posiadającego zdolność krakowania i metalu, przez działanie w podwyższonej temperaturze gazem zawierającym tlen w celu spalenia węgla osadzonego na katalizatorze i w celu utlenienia katalizatora oraz przez następującą po utlenieniu redukcję gazem redukującym, **znamienny tym**, że katalizator, którego składnik metalowy stanowi nikiel, poddaje się działaniu gazu zawierającego tlen w granicach temperatur 480—595° C w celu spalenia węgla i następnie w temperaturze w granicach od 700—760° C w celu utlenienia katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że co najmniej część procesu spalania węgla osadzo-

nego na zużytym katalizatorze prowadzi się w temperaturze powyżej 540° C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że spalenie węgla osadzonego na zużytym katalizatorze prowadzi się przy wzrastającej temperaturze, a główną część tego spalania prowadzi się w temperaturze powyżej 540° C.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że w celu spalenia osadu węgla zużyty katalizator ogrzewa się w gazie zawierającym tlen w temperaturze około 480° C przez około pół godziny, po czym ogrzewa się go w tym gazie w temperaturze około 549° C przez dalsze około pół godziny, ostatecznie ogrzewa się go jeszcze we wspomnianym gazie w temperaturze około 595° C przez około pół godziny, a następnie katalizator poddaje utlenianiu w temperaturze od około 700 do 760° C również w atmosferze gazu zawierającego tlen.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że po spalaniu osadzonego na katalizatorze węgla w atmosferze gazu zawierającego tlen katalizator utlenia się również w obecności gazu zawierającego tlen przez czas około 1 godziny.
6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że katalizator po wypaleniu żel węgla i utlenieniu poddaje się redukcji w obecności wodoru w podwyższonej temperaturze, niższej jednak od temperatury utleniania katalizatora.