



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202 766

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 10 08 78
(21) PV 5215-78

(51) Int. Cl.³ B 01 J 23/90
(B 01 J 23/90,
23/92,
23/96)

(40) Zveřejněno 30 05 80
(45) Vydáno 01 06 83

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.

VANĚK KAREL ing., LITVÍNOV

(54)

Způsob rejuvenace platino-rheniového katalyzátoru

1

Vynález se týká způsobu rejuvenace platino-rheniového katalyzátoru na dioxidickém nosiči, obsahujícím vedle aluminu kysličník titaničitý.

Bimetalické platino-rheniové katalyzátory nahrazují v posledních letech klasické platinové katalyzátory v procesu katalytického reformování. Mají podstatně větší stabilitu a dovolují práci při tlacích 1,0 až 1,5 MPa místo dřívějších 3,0 až 3,5 MPa. Hlavními jejich znaky jsou stabilní disperze platiny na nosiči vlivem rhenia, vysoká odolnost k zanášení koksem a naopak velká citlivost k síře a k vodě. Vyrovnanost funkcí, hydrogenační a štěpné, je závislá na koncentraci chloru na katalyzátoru. Obvyklým nosičem je velmi čistá gama alumina prakticky bez alkálií, železa a kysličníku křemičitého. I přes velkou stálost funkcí katalyzátoru dochází v průběhu pracovní periody k postupné dezaktivaci sírou, vodou a koksem. Katalyzátory postupně dávají při stejných teplotách a stejné kvalitě kapalného produktu nižší koncentraci vodíku v cirkulujícím plynu a snižující se parciální tlak vodíku vede k dalšímu nesouladu obou funkcí katalyzátoru, až se jednoznačně projeví nutnost reaktivovat katalyzátor.

Platino-rheniový katalyzátor na dioxidickém nosiči, obsahujícím na čisté alumině jako promotor kysličník titaničitý, je speciálním druhem bimetalického katalyzátoru a charakter nosiče i celkový systém včetně chloru dává tomuto typu katalyzátoru výjimečnou

202 766

stabilitu i při velmi tvrdých podmínkách a také při vysoké konverzi na aromáty. Technologie katalytického reformování využívající tohoto katalyzátoru je popsán v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 191675 a způsob najíždění tohoto katalyzátoru je popsán v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 191644. I tento katalyzátor však při tvrdých podmínkách postupně ztrácí selektivitu a snižuje se výtěžek kapalného reformátu a další provozování je neekonomické. Reaktivace tohoto katalyzátoru musí tudíž znovuoobnovit selektivní práci katalyzátoru.

Je známo, že při reaktivaci je potřebné odstranit z katalyzátoru síru, koks, katalyzátor rehalogenovat, redispergovat shluklé kovy a provést redukci spojenou se stabilizací. Výsledkem je katalyzátor, jehož selektivita je téměř stejná jako u čerstvého katalyzátoru, avšak stabilita je obvykle horší a dosahuje 50 až 75 % původního stavu.

Specifické vlastnosti platino-rheniového katalyzátoru na dioxidickém nosiči se projevují také při jeho rejuvenaci. S překvapením bylo zjištěno, že katalyzátor tohoto typu, obsahující 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhenia na čisté alumině aktivované 0,1 až 2,0 % hmot. kysličníku titaničitého a 0,2 až 1,6 % hmot. chloru, dávají při reaktivaci podle vynálezu vyšší aktivitu než čerstvý katalyzátor a jejich stabilita se nejméně čerstvému katalyzátoru vyrovná, a to i v těch případech, že deaktivace v předchozí pracovní periodě je způsobena kombinovaným účinkem síry, vlhkosti a koksu vzniklého při velmi tvrdých podmínkách reformování. Dochází tedy při reaktivaci ke skutečné rejuvenaci katalyzátorů.

Způsob rejuvenace platino-rheniového katalyzátoru, který byl v předchozí pracovní periodě katalytického reformování benzinů deaktivován sírou, koksem a částečným shluknutím aktivních složek dispergovaných na dioxidickém nosiči, spočívá podle vynálezu v tom, že se katalyzátor, obsahující 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhenia na čisté alumině s obsahem 0,1 až 2,0 % hmot. kysličníku titaničitého a 0,2 až 1,6 % hmot. chloru, zahřívá nejprve s benzinem o rozmezí teploty varu 65 až 170 °C, obsahujícím od 0,1 do 5,0 ppm síry, výhodně pod 1,0 ppm síry, po dobu 24 až 200 hodin na teplotu 460 až 550 °C a pod tlakem 0,5 až 5,0 MPa plynu, obsahujícího 50 až 85 % obj. vodíku a C₁ až C₅ nasycených uhlovodíků s obsahem sirných sloučenin do 1,0 ppm obj., a potom ještě bez zmíněného benzínu 8 až 48 hodin na teploty 460 až 550 °C, načež se zahřívá za přítomnosti směsi dusíku s 0,1 až 10,0 % obj. kyslíku postupně na teplotu 350 až 480 °C pod tlakem 0,5 až 3,5 MPa, potom se uvádí do styku s dichlorethanem, trichlor- nebo tetrachlorethylenem při 440 až 500 °C za současné přítomnosti vody nebo etylalkoholu v množství 0,2 až 1,2 % hmot. chloru nebo kyslíku, počítáno na katalyzátor, a 50 až 1000 obj. dílů směsi plynů, obsahujících dusík s 1 až 10 % obj. kyslíku, při tlaku 0,5 až 3,5 MPa a nakonec se zahřívá při teplotě 350 až 500 °C s plynem, obsahujícím 70 až 90 % obj. vodíku, 0,1 až 50,0 ppm vody a pod 1,0 % obj. C₄ uhlovodíků, pod tlakem 0,1 až 1,5 MPa 1 až 8 hodin, načež se uvádí do styku s 0,05 až 0,5 % hmot. sirouhlíku při teplotě 300 až 450 °C a pod tlakem 0,5 až 3,5 MPa uvedeného plynu, obsahujícího vodík.

Popsané postupy kontaktu plynů s katalyzátory se dějí převážně při cirkulaci plynů, avšak lze též uvažovat, zvláště při redukci, o přímém průchodu plynu. Uhlovodíkové frakce popsané ve vynálezu musí být zvláště odsířeny, pokud vlastní předřazená hydrogenace není dostatečně účinná. Spojení odsíření s předchozí pracovní periodou má mnohé výhody. Rozsah tlaků při odstraňování koksů je zvolen pro rozdílné možnosti jednotek reformování. Pokud lze zvýšit i se vzduchem tlak, potom platí jednoznačně výhodnost použít vyššího tlaku. Zvláštní význam má kombinace chlorování a působení vlhkosti. Voda má dva hlavní významy - - dokonalé rozdělení chloru v katalyzátoru a po kondenzaci odstranění těkajícího chlorovodíku za reakčním prostorem. I když to není výslovně uvedeno, je vhodné zavádět vodu za reakční systém a sytit cirkulující plyn vodní párou. Při popsané redukci není pro tento druh katalyzátorů pro rejuvenaci nutný elektrolytický vodík a místo něj se může použít reformingového plynu z vedlejší jednotky, nebo cirkulovat vodík přes sušič. Ačkoliv v popisu vynálezu nejsou uvedeny významy jednotlivých kroků, je patrné, že se katalyzátor postupně odsiřuje, zbavuje koksů, rehalogenuje, redispersuje se platina a případně rhenium a nakonec dochází k redukci kovů i jejich stabilizaci.

Kvalitativně uvedené výsledky komplexního postupu jsou založeny na podrobné experimentální práci, z níž se uvádí charakteristický příklad.

Příklad

Na poloprovozní jednotce adiabatického typu byl reformován těžký benzin obsahující až 8 ppm síry za přítomnosti katalyzátoru A obsahujícího 0,35 % hmot. platiny a 0,31 % hmot. rhenia na dioxidickém nosiči s 0,15 % hmot. TiO_2 a 0,70 % hmot. chloru. Při 1,5 MPa a s obj. rychlostí 3 h^{-1} a s mol. poměrem vodíku k uhlovodíkům 4 : 1 došlo postupně k zakoksování a k dezaktivaci katalyzátoru sírou.

Katalyzátor se podrobil rejuvenaci podle vynálezu. Nejprve byl odsířen zahříváním s metylcyklopentanovou frakcí obsahující pod 1 ppm síry 6 dnů a pak 8 hodin jen s vodíkem. Potom se odstranil koks při 3,5 MPa postupným přidáváním vzduchu do cirkulujícího dusíku mezi 350 až 480 °C. Po prohoření katalyzátoru se chloroval dichlorethanem na 0,7 % hmot. chloru, přičemž se současně uváděl etylalkohol v množství 1 díl na 2 díly chloru. Redisperze platiny se provedla při 520 °C čistým vzduchem. Před další pracovní periodou se redukoval katalyzátor 1 hodinu technickým vodíkem při 475 °C a nasířil sirouhlíkem na 0,1 % síry. Potom se znovu nastříkl těžký benzin.

Porovnala se aktivita katalyzátoru původního a po rejuvenaci při těchto podmínkách:

tlak	3,5 MPa
teplota	487 a 505 °C
obj. rychlost	$1,5 \text{ h}^{-1}$
H_2 : CH	5 : 1 mol.

202 788

V tabulce 1 jsou výsledky, dosažené s čerstvým a rejuvenovaným katalyzátorem při dvou reakčních teplotách. Je patrné, že rejuvenovaný katalyzátor dává vyšší oktanové číslo reformátu o 4 jednotky. Z toho vyplývá, že lze pracovat s rejuvenovaným katalyzátorem od nižší teploty o 5 až 10 °C.

Selektivita katalyzátoru uprostřed cyklu se vyzkoušela při tlaku 1,5 MPa a při objemové rychlosti 3,0 h⁻¹. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Z nich je patrné, že selektivita katalyzátoru po rejuvenaci zůstala prakticky na stejné úrovni.

Stabilita katalyzátoru se měřila počtem dnů, v nichž bylo dosahováno oktanové číslo reformátu z těžkého benzínu 98 až 100 při tlaku 1,5 MPa, obj. rychlosti 3,0 h⁻¹ a H₂ : CH₄ : 1. V tabulce 3 jsou uvedeny hlavní výsledky.

Z tabulek je patrné, že došlo ke zlepšení aktivity, selektivita se nezměnila a stabilita mírně stoupla.

Tabulka 1

Změna aktivity katalyzátoru A při rejuvenaci

katalyzátor	původní		rejuvenovaný	
reakční teplota °C	487	505	487	505
kvalita reformátu:				
OČ VM	81,6	90,9	85,0	95,3
aromáty % hmot.	41,0	52,0	46,5	60,0

Tabulka 2

Změna selektivity katalyzátoru A při rejuvenaci

katalyzátor	původní	rejuvenovaný
výtěžek C ₅ + % hmot.	83,0	83,2
H ₂ % obj. v cirk. plynu	80,3	79,5
br. číslo reformátu g Br/100 g	3,3	3,3
OČ VM	97,6	98,1

Tabulka 3

Změna stability katalyzátoru A při rejuvenaci

katalyzátor	původní	rejuvenovaný
poč. teploty °C	494	487
konečné teploty °C	540	540
počet dnů pro OČ VM 98 až 100	24	26

K chlorování katalyzátoru byl zkoušen též trichloretylen a perchloretylen prakticky se stejnými účinky.

Postup podle vynálezu lze využívat v provozních jednotkách pracujících čs. postupem Conforming a lze ho též využít i pro jiné podobné typy katalyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob rejuvenace platino-rheniového katalyzátoru, který byl v předchozí pracovní periodě katalytického reformování benzinů dezaktivován sírou, koksem a částečným shluknutím aktivních složek dispergovaných na dioxidickém nosiči, vyznačený tím, že se katalyzátor, obsahující 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhenia na čisté alumině s obsahem 0,1 až 2,0 % hmot. kysličníku titaničitého a 0,2 až 1,6 % hmot. chloru, zahřívá nejprve s benzinem o rozmezí teploty varu 65 až 170 °C, obsahujícím od 0,1 do 5,0 ppm síry, výhodně pod 1,0 ppm síry, po dobu 24 až 200 hodin na teplotu 460 až 550 °C a pod tlakem 0,5 až 5,0 MPa plynu, obsahujícího 50 až 85 % obj. vodíku a C₁ až C₅ nasycených uhlovodíků s obsahem sirných sloučenin do 1 ppm obj., a potom ještě bez zmíněného benzínu 8 až 48 hodin na teploty 460 až 550 °C, načež se zahřívá za přítomnosti směsi dusíku s 0,1 až 10,0 % obj. kyslíku postupně na teplotu 350 až 480 °C pod tlakem 0,5 až 3,5 MPa, potom se uvádí do styku s dichloretanem, trichloretylenem nebo tetrachloretylenem při 440 až 500 °C za současné přítomnosti vody nebo etylalkoholu v množství 0,2 až 1,2 % hmot. chloru nebo kyslíku, počítáno na katalyzátor, a 50 až 1000 obj. dílů směsi plynů, obsahujících dusík s 1 až 10 % obj. kyslíku při tlaku 0,5 až 3,5 MPa, a nakonec se zahřívá při 350 až 500 °C s plynem, obsahujícím 70 až 90 % obj. vodíku, 0,1 až 50,0 ppm vody a pod 1 % obj. C₁ uhlovodíků, pod tlakem 0,1 až 1,5 MPa 1 až 8 hodin, načež se uvádí do styku s 0,05 až 0,5 % hmot. sirouhlíku při 300 až 450 °C a pod tlakem 0,5 až 3,5 MPa uvedeného plynu, obsahujícího vodík.