



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

231 679

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 01 83
(21) PV 531-83

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/90

(40) Zveřejněno 16 04 84
(45) Vydáno 01 05 86

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL: OLDŘICH ing. CSc.,
URBAN IVAN, LITVÍNOV

(54)

Způsob reaktivace bimetalického platino-
rheniového reformovacího katalyzátoru

Vynález popisuje způsob obnovení aktivity bimetalického katalyzátoru reformovacího zaneseného částečně polymerními a kondenzačními produkty při reformování benzinů, zvláště při středních nebo nižších tlacích, redukční reaktivací vodíkatým plynem při zvýšeném tlaku a teplotách.

231 679

Vynález se týká způsobu reaktivace bimetalického reformovacího katalyzátoru odstraněním polymerních a kondenzačních produktů.

V posledních 10 letech se prakticky ve všech novějších jednotkách katalytického reformování benzinů a jeho frakcí používají bimetalické katalyzátory a to zvláště platino-rheniové katalyzátory.

Tyto katalyzátory se ukazují prakticky nepoužitelné při běžném provozu i za velmi tvrdých podmínek využívání. Poklesne-li aktivita katalyzátoru pod určitou mez, lze složitým a víceetapovým postupem oxidační reaktivace vrátit katalyzátory na původní nebo i lepší aktivitu. V provozním využívání však nastávají případy náhlého poklesu aktivity vlivem selhání automatických regulačních systémů, měření, strojního uspořádání a pod. Tehdy se spojí náhlý pokles s poklesem vlivem určité doby používání a výsledkem je zhoršení selektivity katalyzátoru. Tím se sníží výtěžek kapalného reformátu i vodíku a ekonomičnost procesu a zvýší se jeho energetická náročnost. Také v průběhu plánované pracovní periody dochází k částečnému poklesu aktivity a není jistota, že katalyzátor vydrží další, obvykle roční pracovní periodu bez oxidační reaktivace, která nejvíce ovlivňuje dlouhodobou stabilní funkci bimetalického katalyzátoru.

Vynález podává řešení uvedených problémů reaktivace bimetalického reformovacího katalyzátoru, který byl v průběhu pracovní periody z 10 až 50 % deaktivován polymerními a kondenzačními produkty při reformování benzinů, zvláště při středních nebo niž-

ších tlacích. Vynález spočívá v tom, že katalyzátor, skládající se z 0,2 až 0,4 % hmot. platiny a 0,2 až 0,4 % hmot. rhenia na gama alumině, případně její směsi s 0,1 až 1,0 % hmot. dioxidu titanu a 0,2 až 1,5 % hmot. chloru se zahřívá na 250 až 550 °C pod tlakem 2,0 až 4,5 MPa cirkulujícím 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. Výhodně se při redukční reaktivaci uvádí do proudu cirkulujících plynů čistý vodík nebo vodíkatý plyn s vyšší koncentrací vodíku a přídavek čerstvého vodíku činí 5 až 50 % obj. cirkulujícího plynu za hodinu, přičemž se výhodně udržuje tlak vyšší než 2,5 MPa, teplota nad 400 °C a reaktivace se provádí 8 až 72 hodin.

Z rozboru údajů z definice vynálezu vyplývají výhody nového způsobu redukční reaktivace. Vynález dává možnosti odstranit pokles aktivity způsobený náhlým výpedkem cirkulace plynu, zvýšenou teplotou nebo poklesem tlaku, případně průnikem suroviny s vyššími koksovatelnými vlastnostmi, např. se zvýšeným koncem destilace. Dále lze pomocí redukční reaktivace podle vynálezu bezpečně vynechat oxidační reaktivaci při skončení plánovaného cyklu, např. ve spojitosti s opravou zařízení. Zvýší se tak výtěžky cenných produktů, ekonomika jednotky a sníží se energetická náročnost dalších prací při snížených teplotách.

Proti podobnému pochodu prováděnému u monometalických, jen platinových katalyzátorů, se zde dosahuje lepších výsledků i při nižších teplotách a při kratší době redukční reaktivace, neboť platina je udržována ve vysoce aktivním dispergovaném stavu a také přítomné rhenium má hydrogenační aktivitu, která není zanedbatelná. Způsob provedení může zahrnovat i několik stupňů lišících se teplotou; při zvýšené teplotě pak lze prodloužením reakční doby příp. tlaku vodíku ještě odstranit i kondenzační produkty pocházející z dalšího průběhu deaktivace.

Dále uvedený příklad ukazuje praktické provedení postupu a jeho účinky.

Příklad

231 679

V provozní jednotce s kapacitou 40 t nástřiku/h byl nasazen katalyzátor obsahující 0,3 % hmot. Pt a 0,3 % hmot. Re na gama alumině a 0,15 % hmot. dioxidu titanu a 0,7 % hmot. chloru do třech reaktorů v poměru 1 : 2 : 4. Vlivem vysoké stability se snížil tlak z 3,5 na 2,5 MPa a pracovalo se s benzinem s bodem varu do 185 °C.

Po třech měsících chodu došlo k náhlému výpadku cirkulace plynu a zvýšení teplot o 50 °C. Vzniklé kondenzační produkty snížily aktivitu katalyzátoru tak, že koncentrace vodíku v plynu klesla o 3 až 4 %, t. j. 20 % použitelného rozsahu koncentrací. Teploty se zvýšily o 2 až 3 °C a poklesl výtěžek kapalného produktu o 1 % hmot.

Při další podobné poruše se podle vynálezu provedla reaktivace. Byl zvýšen tlak na 3,0 MPa a obsah vodíku v cirk. plynu až na 90 % obj. Obsah vody byl 10 ppm obj. Cirkulovalo 1 000 objemů plynu na objem katalyzátoru za hodinu. Při teplotách 400 až 450 °C se aktivovalo 8 hodin. Potom se znovu obnovil pracovní režim a bylo zjištěno, že se aktivita vrátila na původní hodnotu před oběma poruchami a mohlo se pracovat s teplotami sníženými o 2 až 3 °C se stejnou surovinou na vysokou ostrost.

Na jiném provozním zařízení se dosáhlo toho, že bimetalický Pt-Re katalyzátor z cca 90 % pracovního času plánované periody se redukčně reaktivoval podle vynálezu a bylo možno prodloužit pracovní periodu na 120 % bez ovlivnění aktivity a tím výsledků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

231 679

1. Způsob reaktivace bimetalického platino-rheniového katalyzátoru reformovacího, který byl v průběhu pracovní periody z 10 až 50 % desaktivován polymérními a kondenzačními produkty při reformování benzinů zvláště při středních nebo nižších tlacích vyznačený tím, že se katalyzátor, skládající se z 0,2 až 0,4 % hmot. platiny a 0,2 až 0,4 % hmot. rhenia na gama alumině, případně na její směsi s 0,1 až 1,0 % hmot. dioxidu titanu, a 0,2 až 1,5 % hmot. chloru, zahřívá na 250 až 550 °C pod tlakem 2,0 až 4,5 MPa cirkulujícím 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 podle bodu 1, vyznačený tím, že se do proudu cirkulujících plynů při redukční reaktivaci uvádí čistý vodík nebo vodíkatý plyn s vyšší koncentrací vodíku a přidavek čerstvého vodíku činí 5 až 50 % obj. cirkulujícího plynu za hodinu, přičemž se výhodně udržuje tlak vyšší než 2,5 MPa, teplota nad 400 °C a reaktivace se provádí 8 až 72 hodin.