



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 28.10.1972 (P. 158523)

Pierwszeństwo: 29.10.1971 Stany  
Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 14.11.1975

Kl. 12g,11/02

MKP B01j 11/02



Twórca wynalazku: Artur Raymond Greenwood

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines,  
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

### **Sposób oczyszczania katalizatora konwersji**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania katalizatora konwersji z lotnych substancji, takich jak wodór lub węglowodory. Sposób służy zwłaszcza do usuwania substancji lotnych z katalizatora reformingu przed jego regeneracją.

Typowe katalizatory stosowane w procesie konwersji katalitycznej absorbują (bądź absorbuja) lotne substancje, które należy usunąć po zakończeniu konwersji, a przed regeneracją katalizatora. Tymi lotnymi substancjami są surowce i produkty reakcji konwersji, a także w wypadku typowej konwersji węglowodorów, wodór. Na przykład, przeznaczony do regeneracji katalizator po reformingu ciężkich benzyn oraz lotne węglowodory.

Te związki należy usunąć przed utleniającą regeneracją, ponieważ wzrost ilości związków, które muszą być utlenione, ma niekorzystny wpływ na aktywność zregenerowanego katalizatora.

Ponadto, w wielu wypadkach oczyszczanie jest niezbędne ze względów bezpieczeństwa, aby uniknąć, wytworzenia mieszaniny wybuchowej podczas przeprowadzania katalizatora z reaktora do atmosfery zawierającej tlen.

Znane są sposoby usuwania lotnych związków z katalizatorów. Znany jest sposób oczyszczania katalizatora reformingu za pomocą gazu obojętnego, np. azotu, pod względnie stałym ciśnieniem. Katalizator ten stanowi układ platyna-glin i służy do wytwarzania wysoko oktanowych benzyn z ciężkiej benzyny z pierwszej destylacji. Tą metodą

2

nie usuwa się jednak lotnych substancji ze wszystkich miejsc katalizatora. W poszczególnych „martwych” miejscach pozostają znaczne ilości zaabsorbowanego wodoru i węglowodorów.

5     Znane są sposoby, polegające na wytworzeniu próżni w naczyniu lub reaktorze, w którym znajduje się katalizator. Metody próżniowe rzeczywiście zapewniają usunięcie wszystkich lotnych substancji, jednak wymagają urządzeń do wytwarzania próżni oraz znacznego czasu do przeprowadzenia obniżenia ciśnienia. Jeśli czas oczyszczania katalizatora nie stanowi znacznego procentu czasu całego cyklu jego pracy, to długi czas oczyszczania nie jest istotną niedogodnością. Jednakże czas regeneracji ma istotne znaczenie, gdy stosuje się ruchome złożo katalityczne, jak np. według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki 3470090, gdzie katalizator odprowadza się do regeneracji w sposób ciągły lub okresowo przerywany.

20     Istotne jest, że metodą według wynalazku można bardzo szybko usuwać lotne substancje z katalizatora konwersji, zwłaszcza z katalizatora konwersji węglowodorów a także katalizatora reformingu.

25     Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie sposobu oczyszczania katalizatora konwersji z lotnych substancji, zwłaszcza katalizatora reformingu z wodoru i węglowodorów. Gdy katalizator ziarnisty przepływa przez strefę oczyszczania, operację oczyszczania można sposobem według wynal-

lazu przeprowadzić bez fluidyzowania cząstek katalizatora w strefie oczyszczania.

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie procesu oczyszczania katalizatora konwersji, zwłaszcza katalizatora reformingu z wodoru i węglowodorów, przebiegającego we wznoszącym strumieniu gazu, szczególnie gazu względnie obojętnego, takiego jak azot, który usuwa lotne substancje. Sposób według wynalazku polega na podwyższeniu ciśnienia gazu, w atmosferze którego znajduje się katalizator, do ustalonego wysokiego poziomu, utrzymując ciągły przepływ gazu, a następnie obniżeniu ciśnienia do odpowiednio niskiego poziomu. W ten sposób substancje lotne zostają usunięte bardzo dokładnie. Wskazane jest, aby przepływ gazu został ograniczony podczas rozprężania. Dla zapewnienia dokładnego usunięcia lotnych substancji sprężania i rozprężania powtarza się od jednego do sześciu razy. Inny wariant postępowania według wynalazku, o nieco mniejszym znaczeniu, przewiduje swobodne uchodzenie gazu ze strefy oczyszczania podczas sprężania, wstrzymanie strumienia wpływającego do strefy oczyszczania, a następnie odprowadzenie gazu w celu zredukowania ciśnienia w strefie oczyszczania.

Według następnego wariantu postępowania zgodnie z wynalazkiem, również o mniejszym znaczeniu, podwyższa się ciśnienie od około atmosferycznego do około 1,85 — 2,05 atm, a następnie obniża z powrotem do około atmosferycznego. Czas trwania zarówno sprężania jak i rozprężania wynosi od około 10 do około 60 sekund.

Inne warianty i dokładniejszy opis powyższego wynalazku znajduje się poniżej.

Ulepszona według wynalazku metoda oczyszczania katalizatora może być zastosowana w każdym układzie, w którym należy usunąć lotne substancje z katalizatora konwersji. Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do usuwania wodoru lub węglowodorów z katalizatorów służących do konwersji węglowodorów, zwłaszcza do hydrokrakingu, reformingu, uwodornienia, odwodornienia, odalkilowania, odsulfonowania i z innych podobnych katalizatorów. Sposób według wynalazku jest najlepiej dostosowany do usuwania wodoru lub benzyny z katalizatora reformingu. Tym sposobem można obrabiać znane katalizatory, zwłaszcza zawierające metal z grupy platyny związany, z chłorcem i glinem. Szczególnie nadaje się do takiej obróbki katalizator sferyczny zawierający platynę i chlor naniesione na tlenek glinowy, jak przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2620814. Jest oczywiste, że sposób nadaje się do oczyszczania innych katalizatorów z grupy platyny, a nie tylko do powyżej cytowanego.

Metal z grupy platyny znajdujący się w katalizatorze może zawierać także promotor, taki jak na przykład ren. Podobnie stosuje się inne ogniotrwałe tlenki zawierające krzem, cyrkon, bor, tor lub krzem z glinem. Jakkolwiek nowość rozwiązania według wynalazku nie tkwi w katalizatorze, jako takim, to jednak sposób szczególnie nadaje się do reformingu.

Reakcja katalitycznego reformingu przebiega właśnie w temperaturze 370—700°C, pod ciśnieniem 3,5—70 atm, przy godzinowej prędkości objętościowej gazu 0,2—10 h<sup>-1</sup> i przy stosunku molowym wodoru do węglowodoru od około 1:1 do 10:1. Przy prowadzeniu procesu reformingu metodą ciągłą lub półciągłą, jak przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3470090, katalizator odprowadzany z reaktora zawiera zaadsorbowany wodór i benzynę, które należy usunąć przed regeneracją.

Wodór i benzynę usuwa się kontaktując katalizator ze strumieniem względnie obojętnego gazu, albo podczas przepływu katalizatora przez przewód przesyłowy, albo w periodycznym odbieralniku. Wskazane jest, aby strumień gazu przepływał w stosunku do katalizatora przeciwnieprądowo, jeśli oczyszczanie odbywa się w przewodzie, a jeśli oczyszczanie odbywa się w komorze, aby strumień gazu poruszał się z dołu do góry. Termin „względnie obojętny” oznacza gaz, taki jak np. azot, hel, argon, itp., który jest obojętny w warunkach oczyszczania i nie jest absorbowany przez katalizator, a także nie ma szkodliwego wpływu na dalszą obróbkę. Najczęściej stosuje się azot ale również często stosuje się węglowodory lub wodór. Termin „lotne substancje” oznacza związki, które można usuwać stosując znaną operację desorpcji. Do lotnych substancji można zaliczyć węglowodory takie jak benzyna lub cięższe węglowodory.

Przy oczyszczaniu katalizatora sposobem według wynalazku można stosować różne ciśnienia początkowe, następnie wzrastające do ustalonego poziomu, utrzymując ciągły przepływ gazu obojętnego. Ciśnienie określa się albo za pomocą pomiaru wielkości ciśnienia, albo przez dokładny pomiar objętości gazu, który dla osiągnięcia wymaganego ciśnienia należy oddawać w sposób rosnący. Wskazane jest aby ciśnienie końcowe, którego poziom z góry jest ustalony, było przynajmniej dwukrotnie większe od ciśnienia początkowego. Jeśli oczyszczanie rozpoczyna się pod ciśnieniem atmosferycznym, to ciśnienie należy podwyższyć od około 1 atmosfery do około 2 atmosfer. Po osiągnięciu ciśnienia ustalonego, ciśnienie obniża się, najlepiej do początkowego. Jeżeli kontynuuje się przepływ gazu oczyszczającego również podczas rozprężania wskazane jest, aby ilość gazu była ograniczona. Kolejne sprężanie i rozprężanie, zwłaszcza powtarzane około 1 — 6 razy gwarantuje, że gaz obojętny dotrze do wszystkich miejsc komory lub przewodu, w którym znajduje się katalizator. Zapewnia to usunięcie z katalizatora zasadniczo całej ilości lotnych substancji w znacznie krótszym czasie aniżeli znanymi sposobami.

W typowych urządzeniach, efektywny stopień sprężania trwa od około 10 — 60 sekund i stopień rozprężania również od około 10 — 60 sekund.

Sposób oczyszczania według wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania, w którym opisano usuwanie wodoru i benzyny z zużytego katalizatora reformingu odprowadzonego z reaktora i następnie ostatecznie zregenerowanego.

Katalizator zawierający sferyczną platynę, ren i chlorowec osadzone na glinowym nośniku, od-

prowadza się z reaktora w temperaturze od około 35°C do 750°C i pod ciśnieniem około 14 atn i wprowadza się do przewodu przesyłowego, w którym kontaktuje się go w przeciwnym kierunku ze strumieniem wodoru lub recyrkulowanym zreformowanych gazów. Katalizator zostaje ochłodzony do około 100°C i oczyszczony z głównej ilości benzyny. Następnie około 25 — 100 kg katalizatora wprowadza się do zamkniętego leja samowyladowczego i obniża się ciśnienie do około atmosferycznego. Lej samowyladowczy stanowi cylindryczne naczynie ze stożką dolną częścią, która posiada doprowadzenie oczyszczonego azotu. Z górnej części leja samowyladowczego odprowadzony jest przewód odpowietrzający o wylocie ograniczonym w celu uzyskania właściwego przebiegu spadku ciśnienia.

Usuwanie z katalizatora lotnych substancji rozpoczyna się z dostarczaniem azotu. Przy otwartym przewodzie odpowietrzającym w przeciagu około 35 sekund doprowadza się ilość gazu o objętości równej objętości leja samowyladowczego. Ciśnienie wzrasta do około 1,85 atmosfery. Pod koniec tego okresu kończy się doprowadzanie azotu do leja, a następnie w przeciagu około 35 sekund obniża się ciśnienie do atmosferycznego. Podczas obniżania ciśnienia odprowadza się przewodem znajdującym się w górnej części leja gaz zawierający gaz czyszczący oraz lotne zanieczyszczenia usunięte z katalizatora. Tę operację sprężania i rozprężania za pomocą doprowadzanego azotu powtarza się dwa lub więcej razy, a następnie katalizator rzeczywiście oczyszczony od wodoru i benzyny przesyła się do regeneracji.

Pod koniec oczyszczania katalizator zawiera 0,5% wagowych lotnych substancji (wodoru i węglowodorów o temperaturze wrzenia poniżej 260°C).

Jeżeli wykorzystaloby się tę samą ilość azotu dodając go w sposób ciągły, w tym samym czasie w trzech kolejnych stopniach oczyszczania, katalizator zawierałby 2% wagowych lotnych substancji. A więc sposobem według wynalazku wiele skuteczniej usuwa się lotne substancje z zużytego katalizatora reformingu.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania katalizatora konwersji z lotnych substancji, polegający na kontaktowaniu katalizatora z przepływającym medium gazowym usuwającym lotne substancje, **znamienny tym**, że podczas ciągłego przepływu gazowego medium podwyższa się ciśnienie działające na katalizator do ustalonego wysokiego poziomu, a następnie po osiągnięciu ustalonego wysokiego poziomu obniża się ciśnienie do niskiego poziomu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że cykl sprężania i rozprężania powtarza się od około 1 do około 6 razy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogranicza się przepływ gazowego medium podczas rozprężania.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazowe medium stosuje się gaz obojętny względem składników stanowiących środowisko reakcji.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że

jako gaz obojętny stosuje się azot.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciśnienie podwyższa się do około 1,85 atmosfery i obniża się do ciśnienia atmosferycznego.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się katalizator do reformingu węglowodorów, a jako lotne substancje benzynę lub wodór.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że okres sprężania trwa od około 10 do około 60 sekund, a okres rozprężania od około 10 do około 60 sekund.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazowe medium przepływa do góry w stosunku do katalizatora.

10. Sposób według zastrz. 1, polegający na doprowadzeniu katalizatora do strefy konwersji, kontaktowaniu go z gazowym medium i odprowadzeniu go ze strefy konwersji, **znamienny tym**, że podwyższa się ciśnienie gazowego medium odprowadzonego do strefy oczyszczania do ustalonego wysokiego poziomu, a następnie obniża się ciśnienie do niskiego poziomu, co powoduje usunięcie lotnych substancji z katalizatora.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że cykl sprężania i rozprężania powtarza się od około 2 do około 6 razy.

12. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że po osiągnięciu ustalonego wysokiego ciśnienia ogranicza się przepływ gazowego medium.

13. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że jako substancję lotną stosuje się węglowodór.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako węglowodór stosuje się benzynę.

15. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że ustala się wysokie ciśnienie, które wynosi około 1,85 atmosfery a niskie ciśnienie stanowi ciśnienie atmosferyczne.

16. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że katalizator odprowadza się i wprowadza do strefy oczyszczania przy niskim ciśnieniu.

17. Sposób według zastrz. 1 polegający na doprowadzeniu katalizatora do strefy konwersji, kontaktowaniu go z gazowym medium i odprowadzeniu go ze strefy konwersji, **znamienny tym**, że katalizator wprowadza się do strefy oczyszczania przy ustalonym niskim ciśnieniu, gazowe medium wprowadza się do strefy oczyszczania podwyższając ciśnienie do ustalonego wysokiego poziomu, odprowadzając jednocześnie gazowe medium wraz z lotnymi substancjami, przepływ gazowego medium przerywa się po osiągnięciu ustalonego wysokiego ciśnienia, kontynuuje się odprowadzanie gazowego medium wraz z lotnymi substancjami aż ciśnienie obniży się do ustalonego niskiego poziomu, po czym katalizator usuwa się ze strefy oczyszczania.

18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że ustala się niskie ciśnienia bliskie ciśnieniu atmosferycznemu.

19. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że ustala się podwyższone ciśnienie od ciśnienia atmosferycznego do około 1,85 atmosfery.

20. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że cykl sprężania i rozprężania powtarza się od około 2 do 6 razy.

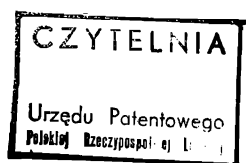
**Errata**

**Opis nr 78 544**

**Łam:** 1, wiersz 7

**Jest:** wersji katalitycznej absorbuja (bądź absor-  
bują) lo-

**Powinno być:** wersji katalitycznej absorbuja (bądź  
adsorbują) lo-



**Cena 10 zł**