



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 454

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 03 76
(21) PV 1773-76

(51) Int. Cl.³ C 10 G 35/085

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 01 5 82

(75)

Autor vynálezu VANĚK KAREL ing., LITVÍNOV

(54) Způsob prodloužení výrobních period při katalytickém reformingu benzinových frakcí

Při katalytickém reformingu benzinových frakcí se nejčastěji užívají katalyzátory, jejichž základní aktivní složkou jsou kovy VIII. skupiny periodické soustavy, zejména platina a rhenium, případně další kovy, například kovy IV. skupiny periodické soustavy, na nosiči, kterým mohou být některé druhy aluminy nebo jiné látky. Aktivátorem těchto katalyzátorů, které mohou mimo platiny obsahovat jeden nebo více kovů, je velmi často chlor. Jeho množství je závislé na obsahu aktivních kovových složek a na druhu použitého nosiče.

V průběhu výrobního procesu, zejména při najíždění nového katalyzátoru nebo po jeho regeneraci, se obsah chloru v katalyzátoru mění. Většinou dochází k jeho poklesu. Tím se mění vlastnosti katalyzátoru, které se projevují ve zhoršených výsledcích, zejména v nižším obsahu aromatů a nižším oktanovém čísle reformátu. Únik chloru z katalyzátoru se omezuje dávkováním chloroderivátů do nástřiku, snížením vlhkosti cirkulačního plynu, jeho sušením nebo přípravou nástřiku o velmi nízkém obsahu vody, zpravidla pod 5 ppm. Naopak v případě, kdy poklesl obsah vlhkosti pod optimální mez, se voda do zařízení dodává. Tím se dosáhne vhodného poměru vlhkosti a chloru. Nicméně v průběhu výrobního procesu dochází ke snižování aktivity a selektivity katalyzátoru. V důsledku snížení jeho aktivity se musí zvyšovat teploty, aby se zachovaly požadované parametry výrobku, t. j. oktanové číslo, obsah aromatických uhlovodíků apod. Tento zásah však vede ke snížení selektivity katalyzátoru, snížení obsahu vodíku v cirkulačním plynu a tím i molárního poměru vodíku k uhlovodí-

kům. Výsledkem je stále výraznější pokles aktivity a selektivity katalyzátoru, až se výrobní parametry, jako je obsah vodíku, výtěžek reformátu apod., zhorší natolik, že další provoz jednotky je nevýhodný. V tomto případě se výrobní perioda ukončí a katalyzátor se reaktivuje. Mimo spálení uhlikatých látek se doplňuje obsah chloru v katalyzátoru před jeho oxidací nebo v jejím průběhu, případně po nastříknutí suroviny. Po oxidaci katalyzátoru, redispersaci platiny a ostatních aktivních kovů a po aktivaci katalyzátoru vodíkem nebo plynem s převážným obsahem vodíku se zahájí nástřikem nová výrobní perioda. Byly hledány i cesty jak prodloužit pracovní periody a zvýšit aktivitu katalyzátoru v průběhu pracovní periody. Lze tohto dosáhnout například u procesů, které pracují s trvalým přidavkem chloroderivátu k surovině nástřikem vody nebo sloučeniny vytvářející vodu do reakční zóny.

Nyní byl nalezen další způsob, který výrazně omezuje pokles aktivity reformingových katalyzátorů a umožňuje jejím obnovením v průběhu procesu značné prodloužení výrobní periody při zachování kvality reformátu.

Způsob prodloužení výrobních period katalytického reformingu benzinových frakcí, při kterém se používá katalyzátorů, jejichž základní aktivní složkou je platina nebo platina a kovy VIII. skupiny, popřípadě doplněné o další kovy, například IV. skupiny, na nosiči kterým je například aktivní alumina, aktivovaných halogenem, zejména chlorem, při němž se v průběhu procesu nepřidává halogen, spočívá podle vynálezu v tom, že se při poklesu aktivity katalyzátoru a snížení obsahu vodíku v cirkulačním plynu na 60 až 70 % mol. zvýší obsah vody v cirkulačním plynu na 20 až 200 ppm (obj.) a ponechá se na této úrovni 10 až 200 hodin, nejméně však tak dlouho, dokud se obsah vodíku nezvýší na 75 až 85 % mol., při kterém se začne nástřikovat do prvního až třetího nebo čtvrtého reaktoru voda v množství 5 až 150 ppm a současně s ní chloroderivát, například tetrachlor-metan, dichloreten, trichloretylen apod. v množství 1 až 30 ppm, počítáno na nástřik suroviny tak, že voda se nástřikuje do prvního nebo druhého nebo dalšího reaktoru, výhodně však do reaktoru pracujícího s nejvyšší vstupní teplotou, nebo u kterého došlo k nejvýznamnějšímu zmenšení endotermních reakcí, zatímco halogenderivát se nástřikuje do reaktoru současně s vodou nebo samostatně do dalšího, s výhodou do posledního reaktoru. Obnovení aktivity způsobem podle vynálezu se dosáhne bez zvýšení reakčních teplot. Teprve při opakovaném procesu je žádoucí jejich mírné zvýšení. Obnovení aktivity katalyzátoru se projeví při zachování nebo zlepšení kvality reformátu zvýšením jeho výtěžku, omezením tvorby C_1 až C_4 uhlovodíků a zlepšením molárního poměru vodíku k uhlovodíkům. Výrazného zlepšení se dosáhne zejména při vyšším prosazení nástřiku, t. j. při objemových rychlostech větších jak 1,5 a poměru cirkulačního plynu k surovině 500 až 1 300 : 1.

Příklad

V tříreaktorové jednotce s reformingovým katalyzátorem obsahujícím 0,6 % hmot. platiny a 0,1 % hmot. titanu na gama-alumině, uloženém v reaktorech v poměru 1 : 2 : 4, byl zpracován hydrogennačně rafinovaný ropný benzin o destilačním rozmezí 100 až 170 °C a středním bodu varu 125 °C. Výrobní proces byl charakterizován těmito parametry:

tlak na vstupu do 1. reaktoru	3,1 MPa
objemová rychlost	1,59 hod^{-1}
poměr cirkulační plyn/nástřik	1 200
obsah vodíku na začátku periody	80 % mol.
teplota na vstupech do reaktorů	495/500/505 °C

V průběhu výrobní periody poklesl obsah vodíku na 67 % mol. a vstupní teploty byly zvýšené na 500/515/510 °C.

Za uvedeného stavu byla do 3. reaktoru nástřikována 120 hodin voda v množství 30 ppm, počítáno na nástřik benzínu, až se její obsah v cirkulačním plynu ustálil cca na 100 ppm (V) a obsah vodíku vzrostl na 76 % mol. Potom bylo přidáváno jen 5 ppm vody na vstup do 1. reaktoru a do 3. reaktoru 3 ppm chloru ve formě 1,2-dichlorethanu. V připojené tabulce je uveden stav před využitím vynálezu (A) a po jeho aplikaci (B).

	A	B	
Objemové zatížení katalyzátoru	1,59	1,59	
Množství cirkulačního plynu na 1 m ³ nástřiku	1 200	1 200	m ³ _n
Teplota na vstupu do			
1. reaktoru	505	505	°C
2. reaktoru	515	515	°C
3. reaktoru	510	508	°C
Obsah vodíku v cirkulačním plynu	67	76	% mol.
Výtěžek reformátu C ₅ ⁺	82	84	% hmot.
OČVM	91	93	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob prodloužení výrobních period katalytického reformingu benzinových frakcí, při kterém se používá katalyzátorů, jejichž základní aktivní složkou je platina nebo platina a kovy VIII. skupiny, popřípadě doplněné o další kovy, například IV. skupiny, na nosiči, kterým je například aktivní alumina, aktivovaných halogenem, zejména chlorem, při němž se v průběhu procesu nepřidává halogen, vyznačený tím, že se při poklesu aktivity katalyzátoru a snížení obsahu vodíku v cirkulačním plynu na 60 až 70 % mol. zvýší obsah vody v cirkulačním plynu na 20 až 200 ppm (obj.) a ponechá se na této úrovni 10 až 200 hodin, nejméně však tak dlouho, dokud se obsah vodíku nezvýší na 75 až 85 % mol., při kterém se začne nástřikovat do prvního až třetího nebo čtvrtého reaktoru voda v množství 5 až 150 ppm a současně s ní chlořderivát, například tetrachlormetan, dichlorethan, trichloretylen apod., v množství 1 až 30 ppm, počítáno na nástřik suroviny tak, že voda se nástřikuje do prvního nebo druhého nebo dalšího reaktoru, výhodně však do reaktoru pracujícího s nejvyšší teplotou, nebo u kterého došlo k nejvýznamnějšímu zmenšení endotermních reakcí, zatímco halo-

197 454

genderivát se nastřikuje do reaktoru současně s vodou nebo samostatně do dalšího, s výhodou do posledního reaktoru.