



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245666

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 5/367

(22) Přihlášeno 05 12 84
(21) PV 9352-84

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

NOVOŠAD MIROSLAV ing., KRALUPY nad Vltavou, ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.;
URBAN IVAN, LITVÍNOV; TLUSTÝ JIŘÍ ing., KRALUPY nad Vltavou;
SRB FRANTIŠEK ing.; PRAŽÁK VÁCLAV ing., LITVÍNOV

(54) Způsob předběžné úpravy suroviny pro katalytické reformování

Způsob předběžné úpravy suroviny pro katalytické reformování vroucí v rozmezí 60 až 200 °C, která obsahuje 5 až 45 % hmot. uhlovodíku cyklohexanového typu, 5 až 45 % hmot. uhlovodíku alkylcyklopentanového typu, 5 až 20 % hmot. aromatických uhlovodíků, výhodně pod 0,2 ppm S, pod 1 ppm vody a zbytek alkanické uhlovodíky, při kterém se směs podrobí selektivní dehydrogenaci cyklohexanu a jeho homologů při níž se vede při teplotě 375 až 450 °C, pod tlakem 1,5 až 3,5 MPa s rychlostí 5 až 25 objemů směsi na objem katalyzátoru za hodinu, za přítomnosti 250 až 2 000 objemů cirkulujícího plynu, obsahujícího vodík a nasycené uhlovodíky C₁ až C₆ na objem směsi na pevně uložený aktivovaný katalyzátor obsahující 0,15 až 0,35 % hmot. platiny a 0,12 až 0,85 % hmot. rhenia, přičemž hmotový poměr mezi platinou a rheniem je 1 : 0,9 až 2,5, dále 0,6 až 1,5 % hmot. chloru na gama alumině s příměsí 0,05 až 5 % hmot. oxidu titaničitého.

Vynález se týká selektivní dehydrogenace cyklohexanu a jeho homologů přítomných ve směsi nasycených a aromatických uhlovodíků vroucích mezi 60 až 200 °C před katalytickým reformováním směsí.

Katalytické reformování benzinů se prakticky již přes 30 let trvale rozvíjí jak z hlediska katalytického systému, tak strojního uspořádání i pracovních parametrů. Od roku 1966 nastala nová éra vývoje zavedením stabilních bimetalických katalyzátorů. To vedlo k úpravám technologie, ke snižování tlaku i cirkulace plynu a ke změně strojního uspořádání zvl. u tzv. semiregenerativních jednotek, v nichž se používá pevně uložený katalyzátor jen občasné regenerovaný odstanněním koksu. Energeticky je proces velmi náročný, neboť se pracuje při vysokých teplotách a cirkuluje se vodík obsahující plyn v molárním poměru nad 5 ke vstupujícímu benzínu. Silně endotermicky zabarvené reakce zvláště při nižších tlacích nedovolují maximálně využívat katalyzátor v reaktorech, které jsou adiabatické.

Pokles teplot v reaktorech bývá od 70 °C do 5 °C podle polohy reaktoru v systému, velikosti cirkulace plynu, tvaru a konstrukce reaktoru. Zvláště velké nevyužití katalyzátoru nastává při snižování tlaku v jednotkách konstruovaných pro vyšší tlaky s nevýhodným rozdělením katalyzátorů do 3 až 4 za sebou zařazených reaktorů. Potíže nastávají i s využitím ohřívacích pecí pro jednotlivé reaktory, které jsou pak poddimezovány. Nelze tak vyrábět vysokokvalitní produkt pro výrobu aromátů a nízkoolovnatých autobenzinů v potřebném množství. Rekonstrukce strojního zařízení, obvykle nepotřebovaného, pro tento proces je nákladná právě tak jako výstavba nové jednotky s progresivními parametry.

Vynález přináší řešení předběžnou úpravou suroviny pro katalytické reformování, vroucí v rozmezí 60 až 200 °C, která obsahuje 5 až 45 % hmot. uhlovodíků cyklohexanového typu, 5 až 45 % alkylcyklopentanového typu, 5 až 20 % hmot. aromatických uhlovodíků, výhodně pod 0,2 ppm S, pod 1 ppm vody a zbytek alkanické uhlovodíky spočívající v tom, že se tato uhlovodíková směs podrobí selektivní hydrogenaci cyklohexanu a jeho homologů, při níž se vede při teplotě 375 až 450 °C, pod tlakem 1,5 až 3,5 MPa s rychlostí 5 až 25 objemů směsi na objem katalyzátoru za hodinu, za přítomnosti 250 až 2 000 objemů cirkulujícího plynu obsahujícího vodík a nasycené uhlovodíky C_1 až C_4 na objem směsi, na aktivovaný katalyzátor obsahující 0,15 až 0,35 % hmot. platiny a 0,12 až 0,85 % hmot. rhenia, přičemž hmotnostní poměr mezi platinou a rheniem je 1 : 0,9 až 2,5 a dále 0,6 až 1,5 % hmot. chloru na gama alumině a příměsí 0,05 až 5 % hmot. oxidu titaničitého a produkt zbavený z 30 až 95 % cyklohexanu a jeho homologů se podrobí několikasupňové přeměně na aromatický koncentrát reformováním.

Z cyklohexanových typů uhlovodíků jsou převážně přítomny C_1 až C_4 alkylcyklohexany. Výhodné teploty při selektivní dehydrogenaci jsou 420 až 440 °C, tlak 2 až 2,8 MPa a rychlost 10 až 20 objemů směsi na objem katalyzátoru za hodinu za přítomnosti 800 až 1 700 objemů plynu s obsahem vodíku na objem kapalné směsi. Výhodný obsah platiny je 0,25 až 0,35 % hmot. a hmotnostní poměr Pt a Re je 1 : 1,1 až 1,5. Aktivace katalyzátoru, příp. reakce po vyžhání kolon se provádí postupným sušením v dusíku při teplotách od 20 do 450 °C, předredukci vodíkem při 350 až 450 °C, pak reoxidací v dusíku s 0,2 až 15 % obj. kyslíku a nakonec redukcí vodíkem s nejvýše 20 ppm vody při 350 až 450 °C a stabilizací 0,05 až 0,2 % hmot. síry ve formě např. sirouhlíku.

Rozborem způsobu podle vynálezu lze stanovit rozsah využitelnosti. z něhož vyplývá, že se do jednotky reformování zapojí alkylcyklohexanový konvertor, nejlépe před vstupem suroviny do části vyhřívací pece, ohřívavý systém výměníků reakčním produktem. Podmínky se volí tak, že při teplotě směsi uhlovodíků a plynu dosažené ve výměnících se přemění převážná část cyklohexanů selektivně na aromáty, čímž nastalo větší hydrakrakování cyklanů, event. alkanů. Produkt ze selektivní dehydrogenace je zbaven cyklohexanů a nerovnovážná směs alkylcyklopentanů s alkany a aromáty se vede do prvního reformingového stupně. Tam se pak mohou volit optimální podmínky pro selektivní dehydroisomerizaci homologů cyklopentanem na aromáty při podmínkách, kdy se alkany ještě neštěpí pod tlakem vodíku. Neštěpí

se ani cyklopentany, neboť isotermnějším charakterem reaktoru je zahrnutí na vstupu nižší při stejné teplotě výstupu. Pro dehydrocyklizaci alkanů na aromáty zbývající pak v jednotce katalytického reformování dva reaktory, v nichž je nejvíce katalyzátoru, a reaktory pak pracují téměř isotermně s menším vyhříváním. Lze v nich též udržovat stejné nebo zvyšující se vstupní teploty proti dřívějším sestupným a tím dosáhnout vyšších konverzí. I když rozsah koncentrací kovů a aktivátorů na katalyzátoru zapadá do definicí reformingových katalyzátorů vyznačuje se v něm výhodný rozsah koncentrací obou aktivních kovů, který dovoluje selektivní práci při nízkých teplotách. Dokladem je, že při těchto podmínkách s uvedeným katalyzátorem je produktem reakce čistý vodík, což bude ukááno v příkladech níže.

Z hlediska zařízení pro tuto úpravu uhlovodíkové suroviny pro katalytické reformování lze jako předřazený reaktor výhodně využít např. reaktor z menší reformingové jednotky, která se například z hlediska nižšího zpracování již odstranila z provozu.

Dále je uveden příklad využití. Jeho podmínky ilustrují způsob podle vynálezu neomezuje však rozsah vynálezu.

Příklad

K vyhodnocení významu zařízení alkylcyklohexanového konvertoru (ACK) do reformovací jednotky se nejprve prostudovaly podmínky jeho činnosti v teplotním rozmezí 400 až 460 °C s objemovou rychlostí 6 až 12 h⁻¹ a suroviny obsahující cca 10 % hmot. alkylcyklohexanů. Z tabulky 1, kde je uvedeno složení suroviny a produktu z ACK, je patrné že při podmínkách ACK se dají bez změny dalších typů uhlovodíků selektivně odstranit z 60 až 80 % alkylcyklohexany. Teplotní spád činí polovinu spádu prvního reaktoru třístupňové reformingové jednotky.

Při optimálních podmínkách ACK, dosažitelných v reformingové jednotce za výměníky tepla, se pak preparovalo větší množství produktu ACK složení daného přibližně ve sloupci tabulky. Tento produkt se pak reformoval na běžném systému tří reakčních vrstev a posuzovalo se využití katalyzátoru podle teplotních spádů a podle stability. Z tabulky 2 je patrné, že došlo ke zlepšení isotermičnosti a tím také ke zvýšení oktanového čísla při stejných vstupních teplotách. Pro stejné oktanové číslo pak se daly snížit reakční teploty a tím i energetická náročnost. Ze závislosti oktanového čísla VM na teplotě vyplývá, že lze snížit při odstranění 70 % cyklohexanů v ACK reakční teploty o 7-10 °C pro stejnou konverzi v rozmezí OČVM 89 až 96 jednotek. Snížení reakční teploty o uvedenou hodnotu přineslo prodloužení stability katalyzátoru o 33 %.

Tabulka 1

Selektivní konverze alkylcyklohexanů (AcC₆) v benzinu podle vynálezu

(p = 2,5 MPa, obj. poměr H₂ : benzin 1 200 : 1, katalyzátor^x): 0,3 % hmot. Pt a 0,3 % hmot. Re na gama alumině s 0,9 % hmot. chloru)

Surovina	Produkt při teplotě				
	420	420	440	440	460
obj. rychlost, h ⁻¹	-	6	12	6	12
analytická charakteristika					
d ₂₀	0,752	0,752	0,752	0,758	0,754
destil. křivka					
zač. °C	107	85	93	96	93
50 % obj. °C	139	140	141	141	141
konec °C	178	182	181	184	182

Tabulka, pokračování

Surovina	Produkt při teplotě					
	420			440		460
aromáty % hmot.	9,7	14,4	13,4	18,0	16,6	18,9
cyklany -"	27,9	22,9	23,8	19,6	21,0	18,7
z toho AcC ₆	9,3	21,5	5,4	1,1	2,4	0,2
cirk. plyn:						
% obj. H ₂	100	100	100	100	100	98

x)

aktivace katalyzátoru provedena těmito kroky (při 1,0 MPa):

- žhánění v N₂ při 20 až 500 °C
- redukce vodíkem s 10 ppm H₂O při 425 °C
- reoxidace dusíkem se vzduchem (0,2 až 5 % obj. O₂) při 350 až 425 °C
- deoxidace vzduchem při 425 °C
- redukce vodíkem s 10 ppm H₂O při 425 °C
- síření sirouhlíkem na 0,05 % hmot. síry

Tabulka 2

Reformování původního benzinu a benzinu upraveného na ACK (p = 2,5 MPa; obj. rychlost 1,5 h⁻¹; teploty vstupů do 3. reaktoru 514 a 521 °C, katalyzátor^{x)} viz tabulka 1)

Surovina	Primární benzin		Benzin po ACK	
teplota				
3. reaktoru °C	514	521	514	521
surovina:				
aromáty % hmot.	10	10	17	17
AcC ₆ % hmot.	10	10	3	3
výsledky reformování:				
teplotní spád				
v 1. reaktoru °C	34	35	15	16
výtěžek reformátu,				
% hmot.	87,7	84,5	84,0	80,8
OČVM reformátu	89,1	93,5	94,5	96,6

x) rozdělení katalyzátoru do 3. reaktoru 1 : 2 : 4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob předběžné úpravy suroviny pro katalytické reformování, vroucí v rozmezí 60 a 200 °C, která obsahuje 5 až 45 % hmot. uhlovodíků cyklohexanového typu, 5 až 45 % hmot. uhlovodíků alkylycyklopentanového typu, 5 až 20 % hmot. aromatických uhlovodíků, výhodně pod 0,2 ppm S, pod 1 ppm vody a zbytek alkanické uhlovodíky vyznačující se tím, že se směs podrobí selektivní dehydrogenaci cyklohexanu a jeho homologů při níž se vede při teplotě 375 až 450 °C, pod tlakem 1,5 až 3,5 MPa s rychlostí 5 až 25 objemů směsi na objem katalyzátoru za hodinu, za přítomnosti 250 až 2 000 objemů cirkulujícího plynu, obsahujícího vodík a nasycené uhlovodíky C₁ až C₄ na objem směsi na pevně uložený aktivovaný katalyzátor obsahující 0,15 až 0,35 % hmot. platiny a 0,12 až 0,85 % hmot. rhenia, přičemž hmotový

poměr mezi platinou a rheniem je 1 : 0,9 až 2,5, dále 0,6 až 1,5 % hmot. chloru na gama alumině s příměsí 0,05 až 5 % hmot. oxidu titaničitého.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že teploty jsou 400 až 440 °C, tlak 2 až 2,8 MPa a rychlost 10 až 20 objemů směsi na objem katalyzátoru za hodinu za přítomnosti 800 až 1 700 objemů plynu s obsahem vodíku na objem kapalné fáze.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že obsah platiny a rhenia je 0,25 až 0,35 % hmot. a hmotnostní poměr Pt : Re 1 : 1,1 až 1,5 hmotnostně.

4. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačený tím, že se aktivace případně reaktivace katalyzátoru po vyžehání kolon provádí postupným sušením v dusíku při 20 až 450 °C, předredukcí vodíkem při 350 až 450 °C, pak reoxidací v dusíku s 0,2 až 15 % obj. kyslíku, nakonec redukcí vodíkem s nejvýše 20 ppm vody při 350 až 450 °C a stabilizací 0,05 až 0,2 % hmot. síry ve formě např. sirouhlíku.