



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 838

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 04 80
(21) PV 2683 - 80

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/96

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 12 81

(75)
Autor vynálezu ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc., LITVÍNOV

(54) Způsob zdokonalené aktivace platino-rheniových reformingových katalyzátorů

1

Vynález se týká zdokonalené aktivace čerstvě nasazovaných platino-rheniových katalyzátorů do reformingových jednotek spočívající v zařazení kombinace oxidace a dvojí redukce při definovaných podmínkách.

Platino-rheniový katalyzátor představuje nyní vrchol katalyzátorových systémů používaných při reformování benzinů a jejich frakcí na aromatické koncentráty. Je vysoce stabilní a dá se po deaktivaci uvést rejuvenačními postupy na původní aktivitu nebo i na zlepšenou aktivitu a stabilitu ve srovnání s původními hodnotami. Speciálním případem je katalyzátor, který má uvedené kovy nanесeny na tzv. dioxidický nosič, Ten je charakterizován vysoce čistou gama-aluminou, k níž jsou přidány oxidy regulující její kyselost, zvláště ve spojení s halogenovými aktivátory.

Existují však také určité nevýhody platino-rheniových katalyzátorů. Jedna z největších spočívá v tom, že běžné postupy aktivace redukcí, případně kombinací oxidace a redukce převádějí tento katalyzátor na vysoce hydrokrakovací typ, za jehož přítomnosti se v prostředí vodíku pod tlakem převádějí benziny totálně na metan a koks a tuto metanační aktivitu nelze potlačit ani jinak stabilizujícím šířením. Zdůvodnění tohoto jevu zatím nebylo podáno. Navíc se při běžných postupech najíždění, kdy se katalyzátor zahřívá v oxidační a redukční atmosféře, zbavuje katalyzátor halogenového aktivátoru, zejména chloru, což vede k menší stabilitě, ale zvláště k horší aktivitě.

Vynález zdokonalené aktivace platino-rheniových katalyzátorů řeší jak problém meta-nační aktivity, tak i zhoršené stability vlivem úniku halogenu, zejména chloru. Týká se zvláště Pt-Re - katalyzátoru na dioxidickém nosiči a postup aktivace zahrnuje sušení, před-redukci vodíkem, reoxidaci, suchou redukcí vodíkem a stabilizaci sírou a mezi předredukci a reoxidaci vkládá nově chloraci při oxidačních podmínkách, obvykle používanou až při re-juvenaci po první pracovní periodě.

Postup aktivace podle vynálezu spočívá v tom, že se katalyzátor obsahující 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhenia na nosiči složeném z gama-aluminy a kyslič-níku titaničitého aktivuje přímo v reformingových reaktorech zapojených za sebou zahřívá-ním rychlostí 5 až 40 °C/h pod tlakem 0,5 až 5,0 MPa cirkulujícího dusíku s odpouštěním vlhkého dusíku a zkondenzované vody, na teplotu 500 až 550 °C. Poté se redukuje plynem obsahujícím 50 až 99 % obj. vodíku vedle nasycených uhlovodíků, případně dusíku, při teplo-tě 400 až 490 °C pod tlakem 0,1 až 3,0 MPa 30 až 120 minut. Dále se uvede do jednotlivých reaktorů ve formě chlororganické sloučeniny v koncentraci 0,1 až 2,0 % hmot. počítáno na katalyzátor v atmosféře plynu obsahujícího 1 až 10 % obj. kyslíku pod tlakem 0,5 až 2,0 MPa a při teplotě 400 až 520 °C. Nachlorovaný katalyzátor se zahřívá v proudu čistého vzduchu pod tlakem 0,1 až 2,0 MPa na teplotách v rozmezí 480 až 550 °C až 24 hodin. Potom se od-straní vzduch a redukuje se plynem obsahujícím 50 až 99 % obj. vodíku a maximálně 50 ppm obj. vody, výhodně pod 10 ppm obj. Nakonec se nasíří katalyzátor v jednotlivých reaktorech sirouhlíkem, kapalnými merkaptany nebo organickými sulfidy v množství 0,01 až 0,5 % hmot. síry, počítáno na katalyzátorech. Plyn pro obě redukce obsahující vodík prochází z para-lelní reformingové jednotky nebo z jiné jednotky vyrábějící sodíkatý plyn, případně lze použít i elektrolytického vodíku, a to buď s cirkulací, nebo také přímým průchodem v po-měru 500 až 5 000 objemů na objem katalyzátoru za hodinu. Jako chlororganická surovina se doporučuje výhodně perchloretylén nebo metylchloroform, který se výhodně přidává při kon-centraci kyslíku 2 až 5 % obj. a pod tlakem 0,5 až 1,0 MPa při teplotě 400 až 500 °C.

Rozborem podmínek způsobu podle vynálezu lze zdůraznit některé nejdůležitější stupně složité aktivace a stanovit významnost celé kombinace kroků. I když to není přímo zdůraz-něno, obsahuje čistý katalyzátor až 10 % hmot. vody, která se postupně desorbuje a součas-ně uvolňuje i v neredukčním prostředí z katalyzátoru halogen, který se ve formě halogenvo-díku rozpouští ve vodě a tím uniká z katalyzátoru. Protože úroveň aktivity je závislá na konečné koncentraci halogenu po aktivaci, dochází k jejímu zhoršení i ke ztrátě části sta-bility v prvním pracovním cyklu. Navíc je působení reoxidace mezi dvěma redukcemi závislá na dostatku halogenu na katalyzátoru. Je tedy zřejmé, že kombinace dvou redukcí s oxichlo-rací přináší novou kvalitu v katalyzátoru. To dovoluje značně více zatížit uvedený typ ka-talyzátoru než bývá obvyklé, rychleji se získá špičková aktivita. Nový postup také přiná-ší určité zmírnění v požadavcích na kvalitu redukčního plynu a také stabilizace sířením není tak rozhodující jako při běžných aktivacích.

Ze zvýšené aktivity vyplývají výhody práce při nižších teplotách nebo lépe s větší objemovou rychlostí, což přináší zvýšení výtěžku reformátu. Jiným pohledem je například možnost snížení množství katalyzátoru, popřípadě i snížení obsahu kovů na nosiči.

Zdokonalená aktivace je patrná z příkladů dále uvedených, které charakterizují podstatu vynálezu. Přehled podmínek má jen ilustrativní a ne omezující charakter.

Příklady

S katalyzátorem označeným č. 21, obsahujícím 0,32 % hmot. platiny a 0,32 % hmot. rhénia na gama alumině s 0,15 % hmot. oxidu titanu se provedly 3 pokusy, v nichž se měnily postupy aktivace a měnila se stabilita podle počtu hodin pro určitou konverzi a aktivita jako teplota pro danou konverzi.

Případ A nezahrnoval vůbec první redukci ani rechloraci, případ B zahrnoval obě redukce bez rechlorace a případ C byl podle vynálezu s rechlorací 0,7 % hmot. chloru. V tabulce jsou uvedeny výsledky testů.

Tabulka

Srovnání různých postupů aktivace na vlastnosti katalyzátoru.

Postup	A	B	C
aktivita °C pro OČVM = 100	500	490	480
stabilita h	100	300	520

Zdokonalená aktivace podle vynálezu se provedla v provozní jednotce o kapacitě 27 m³ benzinu/hod a v postupu podle vynálezu se dodalo na katalyzátor 0,20 % hmot. chloru. Postup dovolil chod katalyzátoru při zvýšené objemové rychlosti o 10 až 15 % při vyšší selektivitě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zdokonalené aktivace platino-rhéniových reformingových katalyzátorů na dioxidickém nosiči zahrnující sušení předredukci vodíkem, reoxidaci, suchou redukcí vodíkem a stabilizací sírou, vyznačený tím, že se katalyzátor obsahující 0,2 až 0,5 % hmot. platiny a 0,2 až 0,5 % hmot. rhénia na nosiči složeném z gama.aluminy a kysličníku titaničitého in situ zahřívá v cirkulujícím dusíku pod tlakem 0,5 až 5 MPa rychlostí 5 až 40 °C/h s odpouštěním vlhkého dusíku a zkondenzované vody na teplotu 500 až 550 °C, dále redukuje plynem obsahujícím 50 až 99 % vodíku vedle nasycených uhlovodíků, případně dusíku, při teplotě 400 až 490 °C pod tlakem 0,1 až 3,0 MPa 30 až 120 minut, potom se uvede chlor ve formě chlororganické sloučeniny v množství 0,1 až 2 % hmot. počítáno na katalyzátor, v prostředí plynu obsahujícího 1 až 10 % obj. kyslíku pod tlakem 0,5 až 2,0 MPa při teplotě v rozmezí 400 až 520 °C, nachlorovaný katalyzátor se zahřívá v proudu vzduchu pod tlakem 0,1 až 2,0 MPa na teplotách v rozmezí 480 až 550 °C 2 až 24 hodin, potom se odstraní vzduch a redukuje se plynem obsahujícím 50 až 99 % obj. vodíku a nejvýše 50 ppm obj., výhodně pod 10 ppm vody v poměru 500 až 5 000 obj. plynu na objem katalyzátoru a hodinu a nakonec se při teplotách 350 až 450 °C a pod tlakem 0,5 až 2,5 MPa katalyzátor nasítí sirouhlíkem, kapalnými merkaptany nebo organickými sulfidy v množství 0,01 až 0,5 % hmot. síry, počítáno na katalyzátor,

212 838

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že uvedená chlororganická sloučenina se perchloretylen nebo metylchloroform.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se chlororganická sloučenina přidává při koncentraci kyslíku 2 až 5 % obj. a pod tlakem 0,5 až 1,0 MPa při teplotě 460 až 500 °C.