



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.09.80 (P. 226892)

Pierwszeństwo: 24.09.79 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.81

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1984

Int. Cl.³ C10G 35/06

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Państwa Rzeczypospolitej (Ludowej)

Twórcy wynalazku: William DePaul McHale, Hans Juergen Schoennagel

Uprawniony z patentu: Mobil Oil Corporation, Nowy Jork (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób reformowania surowca węglowodorowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalicznego reformowania surowca węglowodorowego, w którym surowiec wyjściowy na przykład benzynę ciężką poddaje się konwersji do benzyny o wysokiej liczbie oktanowej.

W przemyśle naftowym dobrze znane są katalizatory reformowania stosowane tam, gdzie frakcje węglowodorowe, takie jak benzyny ciężkie lub benzyny albo ich mieszaniny poddawane są obróbce poprawiającej ich własności przeciwstukowe.

W celu poprawy procesu reformowania zaproponowano zastosowanie katalizatorów zawierających metaliczną platynę. Katalizatory takie muszą charakteryzować się pewną kwasowością. Jeden z typów katalizatora stosowanego przemysłowo składa się z zasadowego materiału glinowego impregnowanego metaliczną platyną, przy czym własności kwasowe tego katalizatora uzyskuje się przez wprowadzenie do niego chlorowca.

W późniejszych latach do użytku weszły wielometaliczne katalizatory reformowania, na przykład katalizatory bimetaliczne. Katalizatory takie na ogół zawierają platynę wraz z jednym lub większą liczbą dodatkowych metali, takich jak ren, german, iryd, pallad, osm, ruten, rod, miedź, srebro, cyna lub złoto, które są osadzone na ogniotrwałym nośniku zawierającym także pewną ilość chlorowca. Przykładowo wielometaliczne katalizatory reformowania zawierające platynę i iryd zostały opisane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr 2 848 377

2

i 3 953 368. W tym drugim opisie wykazano pewne zalety gdy platyna i iryd są osadzone na ogniotrwałym nośniku w postaci wysoce zdyspergowanych wielometalicznych grudek, w których atomy metali oddalone są od siebie o około 0,25 do 0,40 nm.

Znany jest też sposób prowadzenia katalitycznego reformingu przy zastosowaniu katalizatora składającego się zasadniczo ze szczególnej mieszaniny cząstek porowatym nośniku nasyconym małą ilością platyny i cząsteczkami kwasowego składnika krakowania. Rozwiązania te opisane są w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr nr 2 854 400, 2 854 403 i 2 854 404. Także na przykład w opisie patentowym RFN nr 2 627 822 proponowano prowadzenie reformingu w obecności katalizatora stanowiącego mieszaninę platyny na stałym nośniku i renu na drugim stałym nośniku.

Wszystkie powyżej wymienione katalizatory chociaż posiadają pewne zalety to jednak mają wady takie jak słaba aktywność, stabilność lub mała odporność na zatrucie, na przykład siarkę w ciężkich warunkach reformowania.

Podczas rozpoczynania operacji reformowania normalnie wytwarzane są nadmierne ilości lekkich gazów, na przykład metanu i etanu, jeżeli nie zastosuje się odpowiedniej wstępnej obróbki. Należy szczególnie unikać lekkich gazowych węglowodorów wytwarzanych w wyniku wysokiej aktywności hydrokrakowania lub aktywności krakowania przez metale, gdyż zmniejszają one wydajność produktów

benzynowych. Aktywność hydrokrakowania może być zmniejszona, jeżeli katalizatory zostaną zasiarczone przed wprowadzeniem ich w kontakt z surowcem. Wstępne zasiarczenie może być na przykład realizowane przez przepuszczanie gazu zawierającego siarkę, na przykład H_2S poprzez złożę katalizatora.

Znane są także inne rodzaje obróbki wstępnego zasiarczenia. Znany jest także fakt, że podczas inicjacji oraz podczas trwania operacji mała ilość siarki dodawanej do strefy reformowania zmniejsza efektywnie początkową aktywność hydrokrakowania katalizatora.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 554 902 stwierdzono, że cykliczne zasiarczenie katalizatora platyno-irydowego podczas reformowania zwiększa wydajność wytwarzania produktu benzynowego. Tak więc gdy wydajność wytwarzania produktów o liczbie atomów węgla powyżej 5 zaczyna spadać podczas procesu reformowania, proponowano wówczas wstrzykiwanie siarki do strefy reakcji powodujące zwiększenie wydajności procesu. Wskazano ogólnie, że jednorazowo należy wstrzykiwać nie więcej siarki niż trzykrotna teoretyczna ilość siarczku wobec platyny i irydu w katalizatorze.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 507 781 stwierdzono na przykład, że katalizatory reformowania zawierające katalitycznie aktywne ilości platyny i irydu osadzone przez nasycenie na porowatym nośniku, takim jak tlenek glinu, są wyjątkowo czułe na obecność siarki w surowcu wyjściowym.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w warunkach gdy siarkę wprowadza się do surowca wyjściowego w powyżej określonym celu, katalizator reformowania platynowo-irydowy składający się zasadniczo z małej ilości platyny na nośniku i małej ilości irydu na oddzielnym nośniku, pozwala na stworzenie układu bardziej odpornego na siarkę, niż poprzednio stosowane katalizatory reformowania platynowo-irydowe, gdzie oba metale były osadzone lub nałożone na pojedynczy nośnik.

Według wynalazku sposób reformowania surowca węglowodorowego w obecności katalizatora reformingu w warunkach reformingu polega na tym, że do strefy reformingu wprowadza się siarkę i stosuje się katalizator stanowiący kompozycję składającą się zasadniczo z mieszaniny dwóch składników, z których jeden ma na nośniku ognioodpornym niewielką ilość platyny a drugi składnik, na oddzielnym nośniku ognioodpornym zawiera niewielką ilość irydu, przy czym katalizator zawiera również 0,1—5% wagowych chlorowca. Warunki prowadzenia procesu nie są tutaj krytyczne i proces zachodzi w normalnie stosowanych warunkach procesu reformingu surowca węglowodorowego. Katalizator stosowany w sposób według wynalazku zawiera ogniotrwały nośnik, około 0,1 do około 5% wagowych platyny około 0,1 do około 5% wagowych irydu i około 0,1—5% wagowych chlorowca, z tym, że istotne jest aby platyna i iryd osadzone były na oddzielnych cząstkach nośnika.

Względny stosunek wagowy oddzielnych cząstek zawierających platynę i cząstek zawierających iryd wynosi na ogół od około 10:1 do około 1:10. Wielkości tych oddzielnych cząstek wynoszą od cząstek o wiel-

kości proszku, na przykład 0,01 μm do cząstek o znacznych wymiarach, na przykład 10 000 μm . Korzystnie wielkość cząstek wynosi od około 1 do około 3 000 μm .

Jako ogniotrwały nośnik stosuje się nieorganiczny tlenek, zwykle tlenek glinu γ lub ϵ . Składnik chlorowcowy katalizatora znajduje się zarówno na cząstkach zawierających platynę jak i zawierających iryd. Jako chlorowiec stosuje się chlor, brom lub fluor, przy czym szczególnie korzystne jest stosowanie chloru. Tak więc korzystne katalizatory stosowane w sposobie według wynalazku stanowią kompozycję oddzielnych cząstek nośnika z tlenku glinu zawierających małą ilość chloru, z których część ma osadzoną na nich platynę a pozostała część ma osadzony na nich iryd, przy czym stosunek wagowy platyny do irydu wynosi od około 10:1 do około 1:10, korzystnie od około 5:1 do 1:5.

Reformowanie przy zastosowaniu opisanego katalizatora prowadzi się w obecności wodoru w warunkach reformingu. Warunki te obejmują temperaturę od około 371 do około 593°C, korzystnie 427—538°C, ciśnienie w granicach od około 400 do około 7000 kPa, korzystnie 780—5000 kPa i przy natężeniu przepływu od około 0,0028 do około 0,28 m^3/h , korzystnie 0,014—0,114 m^3/h . Stosunek molowy wodoru do węglowodorowego surowca wynosi na ogół od około 0,3 do około 20, korzystnie 2—12.

Sposób według wynalazku odnosi się zwłaszcza do reformowania surowca węglowodorowego w powyżej określonych warunkach stosując katalizator platynowo-irydowy, w którym platyna i iryd osadzone są na oddzielnych cząstkach ogniotrwałego nośnika w operacjach, w których siarkę wprowadza się w sposób ciągły albo jako oddzielny strumień, na przykład H_2S , albo w postaci innych związków siarki, takich jak tiofen, albo w surowcu zawierającym siarkę, do strefy reformowania dla przeciwdziałania obniżaniu się wydajności produktów o liczbie atomów węgla powyżej 5 w ilości nie przekraczającej około 50 ppm lecz większej od około 0,3 ppm masowych siarki na jednostkę surowca, korzystnie 0,5—5 części na milion siarki na jednostkę surowca.

Figury 1, 2 i 3 przedstawiają wpływ dodawania siarki na aktywność i starzenie się katalizatorów wykonanych z oddzielnych cząstek z osadzoną platyną i oddzielnych z osadzonym irydem.

Figury 4 i 5 przedstawiają wyniki obrazujące wpływ dodawania siarki na aktywność i starzenie się katalizatorów, w których platyna i iryd są osadzone na pojedynczym nośniku.

Figura 6 przedstawia porównawcze wyniki wydajności wytwarzania produktów o liczbie atomów węgla powyżej 5 otrzymane przy zastosowaniu katalizatorów z oddzielnymi nośnikami i katalizatorów wspólnie nasyconych platyną i irydem.

Figura 7 przedstawia porównawczy produkt wodorowy otrzymywany przy zastosowaniu katalizatorów z oddzielnymi nośnikami i katalizatorów wspólnie nasyconych platyną i irydem.

Jako surowce wyjściowe podlegające reformowaniu sposobem według wynalazku stosuje się surowce normalnie używane w tym celu. Surowiec taki obejmuje benzynę ciężką krakowaną, benzynę łącznie z benzyną z krakinku katalitycznego lub ich mieszaninami wrzącymi w przybliżeniu w zakresie tem-

peratur od 21–260°C, korzystnie w zakresie 49–232°C. Surowiec powinien zasadniczo być wolny od siarki z wielometalicznym katalizatorem reformowania, to znaczy wsad powinien zawierać poniżej około 1 ppm siarki, korzystnie powyżej 0,5 ppm. Obecność siarki w surowcu zmniejsza aktywność katalizatora jak również jego stabilność.

Jedną z zalet stosowania opisanego tu platynowo-irydowego katalizatora reformowania, w którym platyna i iryd są osadzone na oddzielnych cząstkach ogniotrwałego nośnika, jest większa tolerancja na początkową zawartość siarki, to znaczy wymagana jest mniej dokładna obróbka wstępna niż przy zastosowaniu znanych katalizatorów reformowania platynowo-irydowych, w których oba metale są osadzone lub inaczej nałożone na pojedynczym nośniku.

W przypadkach, gdy w surowcu wyjściowym zawartość siarki nie jest mała dopuszczalne poziomy można osiągnąć przez uwodornienie surowca w strefie wstępnej obróbki, gdzie surowiec poddaje się kontaktowi z katalizatorem uwodornienia, który jest odporny na zatrucie siarką. Odpowiednim katalizatorem dla tego procesu hydronasiarczenia jest na przykład nośnik zawierający tlenek glinu i w mniejszym stopniu tlenek molibdenu oraz tlenek kobaltu. Takie hydronasiarczenie zwykle prowadzi się w temperaturze 371–454°C, pod ciśnieniem od 1450 do 14000 kPa i przy natężeniu przepływu od 0,028 do 0,14 m³/h. Siarka zawarta w surowcu zostaje przekształcona w siarkowodór, który można usunąć przed reformowaniem odpowiednimi znanymi metodami.

Podczas rozpoczynania operacji reformowania w wyniku wysokiej aktywności katalizatora zachodzi hydrokrakowanie i wytwarzane są nadmierne ilości lekkich gazów, na przykład metanu i etanu. Wstępne nasiarczenie katalizatora przez jego zetknięcie z surowcem, zwykle przez traktowanie go H₂S, służy do zmniejszenia aktywności hydrokrakowania katalizatora. Po wstępnym nasiarczeniu katalizatora surowiec wyjściowy wprowadza się do instalacji reformingu. Następnie podczas operacji reformowania, zwłaszcza przy zastosowaniu katalizatorów platynowo-irydowych, obserwuje się pewne niekorzystne zjawiska, mianowicie obniżenie wydajności wytwarzania produktów o liczbie atomów węgla powyżej 5, zmniejszenie produkcji wodoru i niepożądane zwiększenie produkcji lekkich gazów, na przykład metanu i etanu.

Sposób według wynalazku dotyczy zwłaszcza tych operacji, w których małe ilości siarki wprowadza się do strefy reakcji podczas procesu reformowania. Cykliczne, korzystnie ciągle wstrzykiwanie małych ilości siarki służy do przeciwdziałania powyżej określonym niekorzystnym zjawiskom zachodzącym zwłaszcza przy zastosowaniu katalizatorów reformowania platynowo-irydowych. Tak więc stwierdzono, że wprowadzenie siarki do instalacji reformingu, w której znajduje się katalizator w postaci oddzielnych cząstek nośnika z osadzoną na nich platyną i irydem zastosowany w procesie, korzystnie powoduje utrzymanie wysokiej wydajności wytwarzania produktów o liczbie atomów węgla powyżej 5, zwiększenie produkcji wodoru i zmniejszenie produkcji metanu.

Siarkę można wprowadzać w dowolnej pożądanej formie, mianowicie jako H₂S, dwumetylosiarczek lub inny związek zawierający siarkę. Szczególnie wygodny sposób dodawania siarki polega na stosowaniu nieobrabianej benzyny ciężkiej zawierającej siarkę. Co najmniej część wprowadzonej siarki tworzy siarczki z co najmniej częścią metali, platyny i irydu zawartych w katalizatorze. Pozostała część siarki zbiera się w aparaturze do stałego stężenia i następnie odprowadzana jest z niej wraz z wodorem i produktem reformingu.

Przy zastosowaniu opisanego powyżej katalizatora z platyny i irydu osadzonych na oddzielnych nośnikach operację reformowania można prowadzić z mniej uciążliwą wstępną obróbką surowca wyjściowego. Dodatkowo zmiany ilości siarki podczas cyklu reformowania mają mniejszy wpływ na jego parametry. Ponadto w opisanym procesie selektywność katalizatora może być zmieniana bez wywoływania gwałtownego zmniejszenia stabilności.

Według wynalazku stwierdzono, że reformowanie w powyżej określonych warunkach w obecności dodawanej siarki z katalizatorem zawierającym ogniotrwały nośnik i konkretne małe ilości platyny i irydu oraz chlorowca, w którym platyna i iryd są osadzone na oddzielnych cząstkach nośnika sprawia, że katalizator jest znacznie bardziej skuteczny i odporny na działanie siarki w porównaniu z poprzednio stosowanymi katalizatorami platynowo-irydowymi, w których metale są osadzone za pomocą wspólnego nasycenia lub też bezpośrednio nałożone na pojedynczym nośniku.

Względny stosunek masy cząstek zawierających platynę i cząstek zawierających iryd w katalizatorze stosowanym w niniejszym procesie powinien wynosić od około 10:1 do około 1:10. Wielkości oddzielnych cząstek mogą zawierać się od wymiarów proszku, czyli około 0,01 µm do około 10 000 µm. Korzystnie wielkość cząstek wynosi 1–3000 µm, przy czym wielkość cząstek zawierających platynę różni się od wielkości cząstek zawierających iryd w powyżej podanym zakresie lub wielkości te są zasadniczo takie same.

Surowiec doprowadza się do kontaktu w fazie gazowej z katalizatorem przy natężeniu przepływu od około 0,028 do około 0,28 m³/h, korzystnie 0,014–0,11 m³/h. Temperatura reakcji wynosi w przybliżonym zakresie od około 371 do 538°C. Korzystnie 427–538°C. Wodór może być zawracany do strefy reakcji w ilości odpowiadającej stosunkowi molowemu wodoru do węglowodorowego surowca wynoszącemu od około 0,5 do około 20 i korzystnie pod ciśnieniem od około 112 do około 181 kPa. Ponieważ w wyniku procesu reformowania wytwarzane są duże ilości wodoru, więc co najmniej jego część może być korzystnie zastosowana do wprowadzenia do obiegu wraz z surowcem.

Jako ogniotrwały nośnik w katalizatorze stosuje się porowaty adsorpcyjny materiał o polu powierzchni ponad 20 m²/g, korzystnie ponad 100 m²/g. Jako korzystne nośniki stosuje się ogniotrwałe tlenki nieorganiczne, zwłaszcza tlenek glinu lub jego mieszaniny z krzemionką. Tlenek glinu jest szczególnie korzystny i może być stosowany w dużej ilości w postaci, na przykład osadu lub żelu, jednowodnianu tlenku glinu, spieczonego tlenku glinu itp. Odpo-

wiedno mogą być stosowane różne odmiany tlenku glinu albo pojedynczo albo łącznie takie jak eta, iks, gamma, teta, delta lub alfa. Korzystnie stosuje się tlenek glinu w postaci alfa-tlenku glinu i/lub eta-tlenku glinu.

Podana nomenklatura w odniesieniu do oznaczania faz tlenku glinu jest ogólnie stosowana w Stanach Zjednoczonych i została opisana w publikacji „The Alumina Industry: Aluminium and its Production” napisanej przez Edwardsa Frary’ego i Jefferies’a i opublikowanej przez McGraw-Hill, 1930 r.

Ogniotrwały nośnik, korzystnie tlenek glinu, o wielkości cząstek co najmniej około 0,01 μm i ogólnie nie przekraczający około 10 000 μm doprowadza się do kontaktu ze źródłem chlorowca. W ten sposób oba rodzaje cząstek ogniotrwałego nośnika, zawierających platynę, oddzielnych cząstek zawierających iryd będą zawierały chlorowec.

Dla otrzymania pożądaných rezultatów chlorowec może być dodawany do nośnika, korzystnie tlenku glinu, w postaci, w której łatwo reaguje z tym nośnikiem. Jedną z wykonalnych metod dodawania chlorowca jest stosowanie go w postaci kwasu, takiego jak fluorowódór, bromowódór, chlorowódór i/lub jodowódór. Innymi odpowiednimi źródłami chlorowca są lotne sole, takie jak fluorek amonu, chlorek amonu itp. Gdy stosuje się tego typu sole, jony amonowe trzeba usuwać podczas następnej operacji podgrzewania katalizatora. Chlorowec może być także dodawany jako fluor, chlor, brom lub jod albo przez obróbkę w gazowym chlorowcowodrze.

Chlorowec, korzystnie w postaci chloru lub fluoru, można wprowadzać do katalizatora w dowolnym odpowiednim etapie wytwarzania katalizatora. Tak więc chlorowec może być dodawany przed, po lub podczas wprowadzania platyny i irydu na oddzielne cząstki ogniotrwałego nośnika. Chlorowec wygodnie wprowadza się do katalizatora podczas nasycenia nośnika związkami metalowymi zawierającymi chlorowec, takimi jak kwas chloroplatynowy i kwas chloroirydowy. Dodatkowe ilości chlorowca mogą być wprowadzane do katalizatora przez doprowadzanie go do kontaktu z materiałami, takimi jak fluorowódór i chlorowódór albo przed albo po etapie nasycenia metalami. Chlorowec może być także wprowadzany przez doprowadzenie do kontaktu katalizatora ze strumieniem gazu zawierającym chlorowec, taki jak chlor lub chlorowódór.

Jednym ze sposobów chlorowcowania tlenku glinu jest dodawanie w operacji reformowania halogenku alkilowego, takiego jak III-rz.chloru butylowego. Ilość wprowadzanego do nośnika chlorowca jest taka, żeby zawartość chlorowca w katalizatorze wynosiła od około 0,1 do około 5% wagowych. W takiej ilości chlorowec może być osadzony albo na cząstkach zawierających platynę albo na cząstkach zawierających iryd oraz korzystnie umieszcza się go na obu rodzajach cząstek w przybliżonym zakresie od 1:10 do 10:1 względem całkowitej ilości chlorowca. Korzystnie zawartość chlorowca w każdym z rodzajów cząstek, z których składa się katalizator, jest w przybliżeniu taka sama.

Metaliczna platyna może być osadzona na nośniku, korzystnie na tlenku glinu, w dowolny odpowiedni

sposób. Na ogół miesza się cząstki nośnika ze związkiem platyny, takim jak kwas chloroplatynowy, czterochlorek platyny, kwas bromoplatynowy, sól amonowa kwasu chloroplatynowego lub bromoplatynowego.

Metaliczny iryd może być osadzony na nośniku, korzystnie tlenku glinu, przez doprowadzenie go do kontaktu z odpowiednim związkiem irydu, takim jak podwójna sól chlorku amonowego, trójbromek, czterochlorek lub kwas chloroirydowy. Odpowiednio mogą być zastosowane również kompleksy irydowoaminowe.

Następnie impregnowane cząstki suszy się w atmosferze powietrza w temperaturze podwyższonej zwykle nie przekraczającej 250°C przed wprowadzeniem katalizatora do aparatury reformingu. Ewentualnie katalizator może być wstawiony do atmosfery wodoru dla zredukowania znacznej części składnika platynowego i/lub irydowego do stanu pierwiastkowego.

Należy zaznaczyć, że katalizator stosowany w sposobie według wynalazku może zawierać niezależnie od platyny i irydu jeden z kilku dodatkowych katalitycznych składników, takich jak srebro, osm, miedź, złoto, pallad, rod, gal, ren, german lub cyna albo ich związki na jednym nośniku oraz jeden lub większą ilość tych dodatkowych katalitycznych składników na drugim nośniku, który także zawiera iryd. Ilości tych składników doprowadzanych do katalizatora mogą znajdować się w przybliżonym zakresie 0,01—2% wagowych, korzystnie 0,1—1,0% wagowego. Zwłaszcza korzystny jest katalizator, w którym składniki zawierają platynę zawiera ren w ilości około 0,01—2% wagowo. Zawartość platyny, zawartość irydu i zawartość chlorowca w katalizatorach jest tego samego rzędu co przedstawiono powyżej w opisie dotyczącym korzystnego nośnika w postaci tlenku glinu.

Bardzo dużą zaletą opisanego katalizatora reformowania zawierającego oddzielne cząstki platyna-tlenek glinu i oddzielne cząstki iryd-tlenek glinu jest zdolność utrzymywania katalitycznej aktywności w ciągu długiego okresu czasu. W typowym przemysłowym procesie reformowania temperatura reakcji jest wysoka w celu utrzymywania stałego poziomu liczby oktanowej w produkcie. Wzrost temperatury reakcji staje się niezbędny z uwagi na to, że katalizator ulega stałej dezaktywacji. Na ogół rzecz biorąc temperatura reakcji nie może przekroczyć około 538°C zanim nastąpi deaktywacja katalizatora. Gdy temperatura reakcji dojdzie do około 538°C, wówczas należy zregenerować katalizator. Regenerację prowadzi się znanymi sposobami przez wypalanie koksu osadzonego na katalizatorze.

Należy podkreślić, że opisany powyżej katalizator może być zastosowany w dowolnym typie aparatury. Tak więc katalizator może być zastosowany w postaci pigulek, tabletek, wytłoczków, kulek, granulek, pokruszonych cząstek lub cząstek o innym kształcie, które są zdyspergowane w stałym złożu wewnątrz strefy reakcji. Surowiec może być przepuszczany przez złożo katalizatora w fazie ciekłej, gazowej lub mieszaniny faz albo w przepływie do góry albo przy przepływie w dół. Katalizator może być także zastosowany w postaci odpowiedniej dla ruchomego złoża. W takich przypadkach surowiec i katalizator do-

przewodzone są do kontaktu w strefie reformowania, w której surowiec przepływa we współprądzie lub przeciuprądzie względem katalizatora.

Alternatywnie można prowadzić reakcję w zawieszynie, w której katalizator rozprawdza się w surowcu wyjściowym a otrzymaną mieszaninę przekazuje się do strefy reakcji. Proces reformowania ogólnie prowadzi się w szeregu kilku reaktorów. Zwykle stosuje się trzy do pięciu reaktorów. Katalizator może być zastosowany w każdym z tych reaktorów, na przykład pierwszym reaktorze lub w kilku reaktorach lub we wszystkich reaktorach. Po reakcji produkt pochodzący z każdego z powyżej opisanych procesów oddziela się od katalizatora znanymi sposobami i kieruje do kolumny destylacyjnych, gdzie za pomocą frakcjonowania otrzymuje się różne pożądane składniki.

W jednym z wykonanych wynalazku możliwe jest odizolowanie porcji katalizatora z cząsteczkami zawierającymi platynę od porcji katalizatora z cząsteczkami zawierającymi iryd, ponieważ metale te umieszczone są na oddzielnych cząstkach. Tak więc w przypadku deaktywacji katalizatora w procesie według wynalazku na skutek zmniejszenia się aktywności albo cząstek katalizatora zawierających platynę albo cząstek katalizatora zawierających iryd trzeba tylko aktywować tę porcję cząstek katalizatora, która ulega wyczerpaniu nie zaś cały katalizator. Możliwe jest więc zastosowanie oddzielnych i optymalnych środków dla regeneracji każdej z tych dwóch porcji cząstek.

Na przykład katalizator według wynalazku po wyczerpaniu może być rozdzielony na części składowe w postaci porcji cząstek zawierających platynę i porcji cząstek zawierających iryd wykorzystując różne fizyczne własności odpowiednich cząstek, co pozwala na łatwe ich oddzielanie, na przykład wykorzystując różnicę w wymiarach cząstek. Cząstki o różnych wymiarach można oddzielać od siebie przez flotację, przedmuchiwanie powietrzem, za pomocą przesiewania albo innymi różnymi znanymi metodami fizycznego i/lub chemicznego rozdzielania różnych materiałów. Oddzielone od siebie cząstki zawierające platynę i cząstki zawierające iryd mogą być następnie poddane osobnym operacjom regenerowania w warunkach najlepiej odpowiadającym danym cząstkom.

Możliwość doboru ilości składnika zawierającego platynę i ilości składnika zawierającego iryd, w których wytwarza się ostatecznie mieszaninę katalityczną ma tę zaletę, że ilość platyny jak również ilość irydu zawartych w katalizatorze można regulować nie tylko przez odpowiednie ustalenie stężenia roztworów nasycających platyną i irydem lecz także przez odpowiednie ilości składników katalizatora zawierających platynę i zawierających iryd.

Gdy dwuskładnikowy katalizator dla sposobu według wynalazku jest stosowany w postaci mieszaniny cząstek, wówczas oba składniki mieszaniny są fizycznie niezależne. Odpowiednio proces, w którym stosuje się katalizatory w tej postaci zapewnia znaczną elastyczność w doborze składu katalizatora w granicach podanych powyżej. Tak więc zmieniając rodzaj surowca od surowca parafinowego do surowca naftowego skład katalizatora można ustalać

względem aktywności i/lub selektywności dla optymalnych parametrów procesu według wynalazku przez dodawanie lub odprowadzanie jednego lub drugiego składnika katalizatora.

W sposobie według wynalazku dobiera się także ogniotrwały nośnik najlepiej nadający się do stosowania z metalem osadzonym na nim. Oddzielne cząstki, z których wykonuje się katalizator zapewniają elastyczność doboru ogniotrwałego nośnika, takiego jak zastosowany typ tlenku glinu. Tak więc w jednym przykładzie wykonania stwierdzono, że iryd korzystnie osadza się na bardziej kwasowym gatunku tlenku glinu, mianowicie eta-tlenku glinu zaś platynę osadza się na gamma-tlenku glinu. Tego typu katalizator ma tę zaletę, że zmniejsza ilość wytwarzanych lekkich węglowodorów, takich jak metan i etan powodując jednocześnie uzyskiwanie strumienia wodoru o zwiększonej czystości, który nadaje się do zwracania do obiegu lub innego zastosowania.

Poniższe przykłady ilustrują sposób według wynalazku bez ograniczania jego zakresu.

Przykład I. 2 porcje wytłoczków γ -tlenku glinu nasycone oddzielnie do zawartości 0,6% metalu za pomocą roztworów H_2PtCl_6 i H_2IrCl_6 , po czym je wysuszono. Porcję z Pt kalcynowano w powietrzu w temperaturze 510°C w ciągu 3 godzin a porcję z Ir podgrzewano w temperaturze 399°C w atmosferze azotu w ciągu 3 godzin. Następnie porcję z Pt i porcję z Ir zmieszano w stosunku wagowym 1:1. Przebadanie każdej z tych porcji wykazało, że metal był rozprawdany na wytłoczkach z tlenku glinu w postaci powłoki.

Przykład II. Platynowo-irydowy katalizator osadzono na kulkach γ -tlenku glinu. 100 g zawierających 0,6% Pt nasycono kontakt z roztworem kwasu sześciokloroplatynowego. 100 g kulek potraktowano w ten sposób, 145 ml roztworu zawierającego 0,6 g platyny w postaci kwasu sześciokloroplatynowego. Następnie platyna została osadzona na nośniku katalizatora. Wówczas katalizator wysuszono pozostawiając na noc, w temperaturze 43°C. Drugą porcję wykonano przez nasycenie 62,2 g kulek tlenku glinu 90 ml roztworu zawierającego 1 g $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ zawierającego 37,3% Ir. Postępowano tak samo jak w odniesieniu do platyny.

Przykład III. γ -tlenek glinu w postaci kulek o średnicy 1,59 mm nasyconych wspólnie 0,3% Pt + 0,3% Ir za pomocą 1 g kwasu sześciokloroplatynowego $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ + 1 g kwasu sześciokloroirydowego $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ rozpuszczono w 180 ml wody i do roztworu dodano 125 g γ -tlenku glinu w postaci kulek o średnicy 1,59 mm. Kulki te odsączono przez pozostawienie na noc a następnie wysuszono w ciągu nocy w temperaturze 43°C. Katalizator kalcynowano potem w ciągu 4 godzin w temperaturze 250°C.

Powyżej opisane katalizatory w przykładach I—III wraz z katalizatorem o takiej samej zawartości platyny i irydu lecz mającym wysoce zdyspergowane wielometaliczne grudki platyny i irydu na pojedynczym nośniku, w postaci tlenku glinu określanym handlowo jako KX-130 i wytwarzanym według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 3 953 368 przebadano podczas procesu reformingu stosując su-

rowiec stanowiący arabską lekką benzynę 330 o liczbie atomów węgla 6, do której dodawano wagowo 2,5 ppm siarki po 28 dniu pracy w postaci nieobrobionej benzyny.

Reformowanie powyżej określonego surowca prowadzono w adiabaticznym układzie 3 reaktorów pod ciśnieniem 1477 kPa, przy zwracaniu do obiegu wodoru w stosunku molowym do surowca 5 i przy wagowej szybkości przestrzennej 2,5.

Otrzymane wyniki przedstawiono graficznie na załączonych figurach, gdzie w układzie temperatura — czas przedstawiono temperaturę na wlocie potrzebną do otrzymania produktu o 5 atomach węgla i o liczbie oktanowej 98 w zależności od czasu przepływu. Przedstawione porównawcze wyniki otrzymane przy użyciu katalizatora w postaci platyny i irydu osadzonych na oddzielnych cząstkach (przykłady I—II) z wynikami otrzymanymi w identycznych warunkach reakcji przy zastosowaniu katalizatora o tej samej zawartości platyny i irydu lecz na pojedynczym nośniku z tlenku glinu (przykład III) oraz przy użyciu katalizatora KX-130.

Na figurach 1, 2 i 3 przedstawiono wyniki wpływu dodawania siarki na aktywność i starzenie katalizatorów składających się z osobnych cząstek nasyconych platyną i irydem. Gdy tego typu katalizatory zostają wystawione na działanie siarki, wówczas następuje spadek aktywności o 5,6 do 10°C, jak pokazano na fig. 1—3. Nieoczekiwanie z 3 powyżej omówionych figur widać, że stopień starzenia się katalizatora po dodaniu siarki był w przybliżeniu równy stopniowi starzenia się katalizatora przed dodaniem siarki. Na przykład na fig. 2 stopień starzenia przed dodaniem siarki wyniósł 0,083°C/dobę, podczas gdy po dodaniu siarki stopień ten wyniósł 0,094°C/dobę.

Katalizatory wspólnie nasycone platyną i irydem z przykładu III i katalizator KX-130 różniły się z drugiej strony zasadniczo pod względem stopnia starzenia zarówno przed dodaniem jak i po dodaniu siarki. Zachowanie to pokazano na fig. 4 i 5. Fig. 4 przedstawia aktywność wspólnie nasyconego katalizatora z przykładu III. Jak widać stopień starzenia tego katalizatora wzrósł od poziomu wynoszącego

zasadniczo 0°C/dobę przed dodaniem siarki do 0,56°C/dobę po poddaniu go działaniu siarki. Tak więc stopień starzenia katalizatora z przykładu III wspólnie nasyconego Pt · Ir po wystawieniu na działanie siarki był w przybliżeniu 6 razy większy w porównaniu z katalizatorem z przykładu II z oddzielnie osadzonymi platyną i irydem.

Figura 5 przedstawia aktywność wspólnie nasyconego katalizatora KX-130 przed dodaniem i po dodaniu siarki. Stopień starzenia przed dodaniem siarki wyniósł 0,11°C/dobę podczas gdy po dodaniu siarki stopień starzenia wzrósł do 1,11°C/dobę. Tak więc po dodaniu siarki stopień starzenia dostępnego handlowo katalizatora KX-130 był więcej niż 10 razy większy od stopnia starzenia katalizatora z przykładu II z odpowiednio osadzonymi Pt i Ir.

Te zasadnicze różnice w czułości na działanie siarki pomiędzy dwoma typami katalizatorów graficznie przedstawione na fig. 1—5 zostały zsumowane w tabeli 1.

Na figurze 6 pokazano wydajność wytwarzania produktu o liczbie atomów węgla ponad 5 przy użyciu katalizatora wspólnie nasyconego KX-130 w porównaniu z katalizatorem z przykładu II, w którym platyna i iryd są osadzone na oddzielnych cząstkach tlenku glinu. Na figurze tej przedstawiono wpływ dodawania siarki na wydajność wytwarzania produktu o liczbie atomów węgla ponad 5. Porównywalną korzyść przy zastosowaniu katalizatora mającego osadzoną platynę i iryd na oddzielnych cząstkach nośnika zaobserwowano natychmiast po dodaniu siarki w formie różnicy o 20% wydajności wytwarzania produktu, która zwiększała się po upływie 10 dni do 40%, to jest wynosiła 72% wobec 68%.

Niezależnie od wpływu siarki na wytwarzanie wodoru znaczne także są inne różnice obu typów katalizatora. Widać to z danych przedstawionych graficznie na fig. 7, gdzie przedstawiono porównanie przed dodaniem i po dodaniu siarki dla katalizatora KX-130 i katalizatora z przykładu II (pierwszy cykl). Wzrost wytwarzania wodoru po dodaniu siarki dla KX-130 wyniósł początkowo 20,2 m³/m³ surowca do-

Tabela

		Oddzielnie impregnowany katalizator			Wspólnie impregnowany katalizator	
		z przykładu I	z przykładu II pierwszy cykl	z przykładu II trzeci cykl	KX-130	z przykładu III
aktywność	przed dodaniem siarki	502°C	499°C	498°C	507°C	498°C
	po dodaniu siarki	513°C	507°C	502°C	516°C	513°C
stopień starzenia	przed dodaniem siarki	0,139°C/dobę	0,083°C/dobę	0,056°C/dobę	0,111°C/dobę	0,056°C/dobę
	po dodaniu siarki	0,139°C/dobę	0,094°C/dobę	0,056°C/dobę	0,111°C/dobę	0,556°C/dobę

chodząc w sumie do 151,2 m³/m³. Ilość ta szybko zmniejszała się ze względu na zwiększenie stopnia starzenia katalizatora. W przeciwieństwie do tego wzrost wytwarzania wodoru dla katalizatora stosowanego w sposób według wynalazku wyniósł około 40,3 m³/m³ dochodząc do 171,4 m³/m³. Poziom ten został zachowany z uwagi na małą szybkość starzenia.

Z powyższego opisu widać, że katalizator reformowania składający się z irydu i platyny osadzonych na oddzielnych cząstkach wykazywał zmniejszoną podatność na szkodliwy wpływ siarki. Wyjątkowo ważną zaletą i korzyścią wynikającą z zastosowania katalizatora umywanego w sposób według wynalazku jest zmniejszone starzenie katalizatora podczas operacji reformowania. Dodatkowo stosując ten katalizator osiąga się dalsze korzyści, mianowicie utrzymywany wzrost wydajności wytwarzania produktu o liczbie atomów węgla powyżej 5 i wzrost wytwarzania wodoru.

Następnie należy stwierdzić, że wahania w ilości siarki, które mogą występować od czasu do czasu w przemysłowych operacjach reformowania, mogą być dopuszczalne bez większego wpływu na skrócenie długości tego cyklu, co występowało dotychczas przy stosowaniu katalizatora reformowania wspólnie nasyconego platyną i irydem.

Przykład IV. Sporządzono katalizator złożony z irydu oraz platyny/renu osadzonych na granulках tlenku glinu o wielkości 1,6 mm. 40 g granulok o zawartości 0,6% platyny i 0,6% renu sporządzono przez zaimpregnowanie granulok z tlenku glinu wodnym roztworem H₂PtCl₆/HReO₄. Granulki zawierające iryd sporządzono przez zaimpregnowanie granulok tlenku glinu wodnym roztworem H₂IrCl₆. Granulki zawierające platynę/renu kalcynowano w temperaturze 477°C w powietrzu podczas gdy granulki zawierające iryd kalcynowano w temperaturze 371°C w azocie. Granulki z platyną/renem wymieszano w równych częściach z granulkami zawierającymi iryd otrzymując katalizator zawierający 0,3% platyny, 0,3% renu i 0,3% irydu.

Katalizator ten oraz oddzielnie sporządzony katalizator platynowo-irydowy według przykładu I badano w identycznych warunkach w procesie reformowania. Ciśnienie wynosiło 1815 kPa. Wagowa szybkość przestrzenna przepływu wynosiła 2,0 a całkowity stosunek zawracanego gazu do cieczy wynosił 7:1. Katalizatory te stosowano dla tego samego surowca tj. C₆-350 benzyny ciężkiej z lekkiej ropy arabskiej. Do strumienia dla obu katalizatorów dodawano siarkę. Katalizator platyna-iryd badano dla zawartości siarki 2,5 części na milion a katalizator platyna/ren-iryd badano dla zawartości siarki 1,0 części na milion. Otrzymane wyniki przedstawiono na fig. 8, który przedstawia temperaturę na wejściu

potrzebną do wytwarzania cieczy C₈+ z liczbą oktanową 100 R+O w stosunku do liczby dni w ruchu.

Figura 8 pokazuje, że katalizator platyna/ren-iryd ma znacznie wyższą trwałość jak i aktywność w porównaniu z katalizatorem platyna-iryd. Trwałość definiuje się jako wymagany wzrost temperatury w czasie (nachylenie linii) do wytworzenia produktu ciekłego o liczbie oktanowej 100 R+O. Jak wyraźnie widać z fig. 8 katalizator platyna/ren-iryd ma wyższą trwałość i wyższą aktywność zaznaczoną niższą temperaturą do wytworzenia potrzebnej liczby oktanowej. Obecność renu w platynie pozwala na bardziej selektywne podczas gdy całkowita aktywność i trwałość katalizatora uległa zwiększeniu.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób reformowania surowca węglowodorowego w obecności katalizatora reformingu w warunkach reformingu, **znamienny tym**, że do strefy reformingu wprowadza się siarkę i stosuje się katalizator stanowiący kompozycję składającą się zasadniczo z mieszaniny dwóch składników, z których jeden ma na nośniku ognioodpornym niewielką ilość platyny a drugi składnik, na oddzielnym nośniku ognioodpornym, zawiera niewielką ilość irydu, przy czym katalizator zawiera również 0,1—5% wagowych chlorowca.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strefy reformingu siarkę wprowadza się w ilości 0,3—5, korzystnie 0,5—5 części wagowych na milion części wagowych surowca.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który zawiera ogniotrwały nośnik, około 0,1—5% wagowych irydu, około 0,1—5% wagowych chlorowca i w którym względny stosunek cząstek zawierających platynę i cząstek zawierających iryd wynosi 10:1—1:10.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który ma nośnik z tlenku nieorganicznego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który ma nośnik z tlenku glinu.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym składnik zawierający platynę zawiera również dodatkowy składnik z grupy obejmującej srebro, ośm, miedź, złoto, pallad, rod, gal, ren, german cynę i ich związki.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, w którym składnik zawierający platynę zawiera ren w ilości około 0,01—2% wagowych.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, który jako chlorowiec zawiera chlor.



