



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200593
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 18 02 76
(21) (PV 1026-76)

(40) Zveřejněno 31 01 80

(45) Vydáno 15 06 82

(51) Int. Cl.³
B 01 J 23/96
C 10 G 45/52

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc. a VEPŘEK JAROSLAV ing., LITVÍNOV

(54) Způsob aktivace a stabilizace platino-titanového katalyzátoru pro de-aromatizaci ropných frakcí

Vynález se týká způsobu aktivace a stabilizace platino-titanového katalyzátoru pro de-aromatizaci ropných frakcí, zvláště benzínu, popřípadě petroleje.

V poslední době se začínají využívat pro různé účely v chemickém i jiném průmyslu směsi nasycených uhlovodíků vroucí mezi 30 a 300 °C, přičemž jsou kladeny požadavky na jejich mimořádnou čistotu. Ve směsích nesmí být přítomny vůbec sirné sloučeniny, ale ani stopy nenasyčených uhlovodíků a také aromatických uhlovodíků. Přitom uvedené destilační frakce ropy popřípadě i sekundárního původu mají až 1 % síry, desetiny % nenasyčených uhlovodíků a až několik desítek % aromátů. Odstranění síry a olefinů je relativně snadné a tak pro konečnou úpravu na směsi nasycených uhlovodíků resultuje z původní ropné frakce směs aromátů a nasycených uhlovodíků. Totální odstranění aromátů je možno nejelegantněji provést hydrogenací a jsou popsány řady katalyzátorů pracujících v širokém rozmezí teplot a tlaku vodíku. Např. se tak dearomatizuje frakce C₅ a C₆ uhlovodíků, která se má isomerovat na nízkoteplotních bifunkčních katalyzátorech, petrolejová frakce pro supersonická letadla, hexanová frakce pro výrobu čistého n-hexanu nebo benzinové frakce k výrobě technických benzinů apod. Pracuje se s niklovými, paladiovými

nebo platinovými katalyzátory na různých nosičích při tlacích obvykle nadatmosférických a při zvýšených teplotách. Katalyzátory jsou však obvykle málo stálé a jejich životnost bývá nedostatečná pro dlouhodobý provoz.

Nyní bylo nalezeno řešení, jímž lze provádět dearomatizaci ropných frakcí, zvláště benzínu nebo petroleje, v dlouhých cyklech za nízkých teplot. Dearomatizační katalyzátor obsahující platinu a titan se předem aktivuje suchým plynem obsahujícím vodík a lehké uhlovodíky za zvýšených teplot a tlaku a po redukci se stabilizuje organickými sloučeninami síry nebo sirovodíkem spolu s vodíkem a popřípadě uhlovodíky. Bimetalický katalyzátor se aktivuje zahříváním pod tlakem 0,2 až 5,0 MPa plynem obsahujícím 60 až 99,9 % obj. vodíku a zbytek lehkých nasycených uhlovodíků C₁ až C₅ s obsahem vody do 50 ppm obj., výhodně však 10 ppm obj. postupně na 350 až 400 °C rychlostí 10 až 30 °C za hodinu přímým průchodem nebo cirkulací se zařazeným sušičem plynu obsahujícím jako desikátor např. silikagel, molekulové síto nebo aktivní kysličník hlinitý, na němž jsou popř. naneseny kysličníky kobaltu, niklu, molybdenu a wolframu samotné nebo v kombinaci.

Bimetalický katalyzátor se stabilizuje po 2 až 8 hodinové redukci výše uvedeným způso-

bem zahříváním se sirouhlíkem, merkaptany, sulfidy nebo sirovodíkem a cirkulujícím vodíkem na 350 až 400 °C po dobu 2 až 16 hodin, přičemž se dodá na katalyzátor 0,02 až 0,5 % hm. síry, počítáno na katalyzátor. Po dodání síry se dále stabilizuje směs nasycených uhlovodíků, popřípadě benzinových frakcí, kterými mohou být směsi C₅ a/nebo C₆ uhlovodíků získané destilací ropy, popř. tatáž směs z destilace produktů katalytického reformování ropných frakcí vroucích v rozmezí 50 až 100 °C, popřípadě 80 až 210 °C, popřípadě 110 až 150 °C, přičemž se stabilizace provádí při teplotách postupně se zvyšujících od 350 až 400 °C na 470 až 520 °C a pod tlakem 1,5 až 3,5 MPa se zapojeným sušičem cirkulujícího vodíkového plynu. Takto upravený katalyzátor je vhodný pro dearomatizaci ropných frakcí, zvláště benzinu, popřípadě petroleje, přičemž se dosahuje dlouhých pracovních cyklů za nízkých teplot.

Z uvedeného je patrné, že bimetalický katalyzátor pro dearomatizaci ropných frakcí se aktivuje a stabilizuje obdobně jako při reformování benzinových frakcí a že lze s výhodou využít jeho stabilizace při reformování, popřípadě v kombinaci s regenerativním postupem používaným při katalytickém reformování. Postupem podle vynálezu se vytvoří optimální zrno platiny stabilizovaného navíc dalším kovem a sírou. Katalyzátor je pak produktivní a stálý, takže lze s ním pracovat dlouhá období před isomerací C₅ a/nebo C₆ frakce nebo před izolací čistého n-hexanu. Postup dearomatizace na bimetalickém katalyzátoru obsahujícím platinu a kovy skupiny titanu s použitím nového postupu jeho úpravy předčí postup na klasickém reformovacím katalyzátoru i na některých dalších bimetalických kombinacích, např. Pt-Re apod. Lze tak provádět kompletní dearomatizaci při podmínkách, kdy odstranění aromátů na neupraveném katalyzátoru je nedokonalé. Zvláště je uvedený postup vhodný při použití nižších tlaků a vyšších objemových rychlostí.

Dále je uveden příklad provedení, který má ilustrovat výsledky postupu podle vynálezu.

Příklad

Do tlakové pokusné aparatury bylo uloženo 70 ml katalyzátoru obsahujícího 0,6 % Pt,

0,15 % Ti a 0,7 % chloru na gama alumině. Katalyzátor se zahřívá přímým průchodem plynu obsahujícího 98 % vodíku a 2 % metanu rychlostí 20 °C za hodinu na 400 °C, kdy byla 4 hodiny prodleva. Pak byl uveden do styku s benzinem vroucím v rozmezí 95 až 175 °C, sirouhlíkem a vodíkem po dobu 4 hodin při tlaku 3,0 MPa. Během této doby se uvedlo na katalyzátor 0,1 % síry. Pak se při stálém průtoku benzinu a tlaku 3,0 MPa zvyšovala teplota postupně na 520 °C a po cca 10 dnech se teploty snížily na 440 °C, benzin se přestal dávkovat a teploty se snížily až na 110 °C a byla zahájena dearomatizace C₆ frakce tohoto složení:

i C ₅	0,1 %	hm.
n C ₅	0,3 %	hm.
2M C ₅	15,3 %	hm.
3M C ₅	17,5 %	hm.
n C ₆	45,3 %	hm.
Mc C ₅	16,1 %	hm.
C ₆ H ₆	3,2 %	hm.

Obsah síry byl nižší než 1 ppm a bromový index byl 820 mg Br/100 g vzorku.

Ke sledování dearomatizační aktivity katalyzátoru bylo použito plynové chromatografie a kolorimetrické metody, tzv. upraveného formolitového testu, který byl citlivější než chromatografická analýza. Jím bylo možno provést detekci 0,05 % benzinu, tj. koncentrace, které se již chromatograficky nedají přesně stanovit.

Pracovní teplota při dearomatizaci byla z počátku 110 °C, objemová rychlost C₆ frakce 1,08 hod⁻¹ a průtok vodíkového plynu 500:1 obj. k surovině. Již při těchto podmínkách bylo dosaženo úplné dearomatizace s negativním formolitovým testem při současném snížení bromového indexu pod 1 mg Br/100 g vzorku.

Celkem byla vyzkoušena objemová rychlost C₆ frakce v rozmezí 0,6 až 3,0 hod⁻¹, poměr vodíku k nástřiku 200 až 1200 : 1 obj. a tlaky od 3,0 do 10 MPa, přičemž se ukázalo, že katalyzátor aktivovaný a stabilizovaný uvedeným postupem je stabilní a nemění svou účinnost v průběhu zkoušek trvajících 300 až 500 hodin při tvrdých podmínkách.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob aktivace a stabilizace platino-titanového katalyzátoru pro dearomatizaci ropných frakcí, zvláště benzinu, popřípadě petroleje, zbavených síry a vlhkosti, prováděnou při zvýšené teplotě a pod tlakem vodíku, vyznačený tím, že katalyzátor obsahující platinu a titan na aktivním kysličníku hlinitém se zahřívá pod tlakem 0,2 až 5,0 MPa v proudu plynu obsahujícího 60 až 99,9 % obj. vodíku a do 50 ppm obj. vody postupně na 350 až 400 °C rychlostí 10 až 30 °C za hodinu přímým průchodem nebo

cirkulací, s prodlevou 2 až 8 hodin při 350 až 400 °C a dále se uvádí do kontaktu se sirouhlíkem, merkaptany, sulfidy nebo sirovodíkem po dobu 2 až 16 hodin při stejné teplotě, přičemž se dodá na katalyzátor 0,02 až 0,5 % hmot. síry a nakonec se na něj uvádí směs nasycených uhlovodíků, popřípadě benzinových frakcí v teplotním rozmezí 350 až 470, popřípadě až 520 °C při tlaku 1,5 až 3,5 MPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že v cirkulujícím plynu jsou vedle vodíku na-

sycené uhlovodíky C_1 až C_5 a výhodný obsah vody je 10 ppm obj.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že cirkulující plyn při aktivaci a stabilizaci se suší sílikagelem, molekulovými sítí nebo aktivním kyslíčnickem hlinitým, na němž jsou po-

případě nanášeny kysličníky kobaltu, niklu, molybdenu a wolframu samotné nebo v kombinaci.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se sirné sloučeniny mohou uvádět ve styk s katalyzátorem buď samotné nebo ve směsi s benzinovými frakcemi.