



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8520238**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het kraken van restoliën.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>4</sup>.: C10G 11/18, B01J 8/24, B01J 38/34.
- ⑦1 Aanvrager: Total Engineering and Research Company te Denver, Colorado, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Joh. de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8520238.
- ③6 Aanvraagnummer oorspronkelijke internationale aanvraag: PCT/US85/01477.
- ②2 Ingediend 2 augustus 1985.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 1 juni 1987.
- ③7 Publicatiedatum oorspronkelijke internationale aanvraag: 12 februari 1987.
- ③7 Publicatienummer oorspronkelijke internationale aanvraag: WO87/00853.

Deze octrooiaanvraag werd ingediend als internationale octrooiaanvraag onder de bepalingen van het Verdrag tot samenwerking inzake octrooien (PCT). De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van een Nederlandse vertaling van de oorspronkelijk in een andere taal ingediende beschrijving met conclusie(s) en tekening(en). De Nederlandse octrooiaanvraag wordt geacht te zijn ingediend op de indieningsdatum van de internationale octrooiaanvraag.

---

Werkwijze en inrichting voor het kraken van restoliën

5 In de stand van de techniek worden restoliën aangeduid als re-  
siduen, gereduceerde ruwe olie, bodemfrakties van atmosferische destil-  
latie, afgetopte ruwe olie, vacuumresiduen of eenvoudig als zware  
oliën. Bekend is ook dat dergelijke hoogkokende delen van ruwe olie  
zeer weerspannige componenten bevatten, zoals polycyclische aromaten en  
10 asfaltene, waarvan het katalytisch kraken onder vorming van benzine in  
hoge opbrengst plus lager en hoger kokende koolwaterfrakties moeilijk  
wordt geacht, wegens de afzetting van grote hoeveelheden kooks op de  
katalysator. Bovendien worden metaalverontreinigingen in de zware frak-  
ties van ruwe olie die vanadium, nikkel, koper, ijzer enz. omvatten op  
15 en/of in de poriën van de katalysator afgezet waardoor de gebruikte  
katalysator verder wordt vergiftigd en/of gedesactiveerd. In feite is  
de opvatting in de stand van de techniek dat het effect van de verkook-  
singsneigingen van de zware oliefrakties met daarbij het effect van de  
zware metalen zo overheersend zijn dat de resulterende opbrengsten on-  
20 aanvaardbaar zijn in termen van industriële bedrijfsvoering.

Met het oog op de in de stand van de techniek erkende problemen  
bij de verwerking van zware olie en de bodemfrakties daarvan die derge-  
lijke verontreinigingen bevatten, is eerder voorgesteld een scheiding  
van materialen die de residuele of zwaarste frakties omvatten tot stand  
25 te brengen of een voorafgaande omzetting van de zwaarste en ongewenste  
bestanddelen te bewerkstelligen. Om de gewenste scheiding tot stand te  
brengen bedient men zich in de stand van de techniek van verschillende  
methoden zoals vacuumdestillatie, vloeistofextractie, hydrogenering of  
bepaalde thermische kraakprocessen voor de afscheiding of de beheersing  
30 van verontreiniging. Adsorptie van ongewenste componenten, in het bij-  
zonder metaalcomponenten op deeltjesvormig materiaal zonder of met ge-  
ringe kraakactiviteit is ook toegepast. Thermisch kraken, zoals ver-  
traagd verkooksen en vloeibaar verkooksen, alsmede visbreaking zijn ook  
toegepast voor het veredelen van zware restolie; de gevormde produkten  
35 die boven 250°C koken blijken echter geen bijzonder goede grondstof te  
zijn voor gefluïdiseerd katalytisch kraken als gevolg van de resul-  
terende hoge concentraties aan polycyclische aromaten.

Restolie met betrekkelijk hoog kokende frakties van ruwe olie,  
welke restolie is verkregen als bodemfrakties van atmosferische destil-  
40 latie en/of vacuumdestillatie wordt daarom door de olie-industrie als

noodvoorraad beschouwd omdat de olie grote hoeveelheden bestanddelen bevat waarvan algemeen wordt aangenomen dat deze verkooksende eigenschappen heeft en zware metalen bevat. Een restolie kan bijvoorbeeld een koolstofresidu van meer dan 0,6 gew.% bevatten en volgens de opvatting in de industrie draagt dit in een kraakbehandeling bij aan de produktie van kooks in hoog toegevoegd gehalte en veroorzaakt dit met de hoge metaalgehalten een snelle desaktivering van de kraakkatalysator met als gevolg onrendabele opbrengsten. Daardoor bestaat bij de stand van de techniek de neiging deze materialen uit te sluiten van de grondstoffen voor gefluïdiseerd kraken.

Voor het doel van de uitvinding kan restolie materialen omvatten die koken van 205°C tot het eindpunt van ruwe olie, boven 980°C. De materialen met dit brede kookgebied kunnen lichte gasolie die kookt van ongeveer 205 tot 425°C, middelzware gasolie die kookt van ongeveer 315 tot 455°C, zware gasolie die kookt van ongeveer 315 tot 650°C en de componenten die boven 650°C tot het eindpunt van ruwe olie koken, omvatten, waaronder koolstofvormende componenten zoals polycyclische aromaten, asfaltenen en metaalverontreinigingen alsmede totale ruwe oliën. Afzonderlijk bereide basisstoffen zoals die welke met vloeistofextractie van gehydrogeneerd materiaal worden bereid kunnen ook als toevoer voor het proces worden opgenomen.

#### De uitvinding

De uitvinding heeft betrekking op de gelijktijdige omzetting van zowel de hoogkokende als de laagkokende componenten van restoliën met een hoge selektiviteit voor benzine en lichte componenten en met een geringe kooksvorming. De met de hoge regenerator- en katalysatortemperaturen samenhangende problemen uit het verleden worden door de uitgangspunten van de werkwijze volgens de uitvinding grotendeels ondervangen. Volgens de uitvinding worden namelijk hoge regeneratietemperaturen voor de katalysator bevorderd en wordt van deze hoge temperaturen van de katalysator gebruik gemaakt om de gewenste kraakreacties bij een hoge omzetting en hoge selektiviteit voor benzine en tot benzine om te zetten produkten te doen plaatsvinden in een behandeling in een keer, zonder bovenmatige kooksvorming. Gefluïdiseerd katalytisch kraken wordt met succes toegepast op door destillatie, vloeistofextractie en hydrogenering verkregen uitgangsstoffen, tot in destillatiegebieden waarbij onmiddellijke verdamping door een hete geregenereerde katalysator mogelijk is. Proeven met het kraken van de hoogkokende residuele koolwaterstofcomponenten hadden minder resultaat dan gewenst, hetgeen in belangrijke mate te wijten is aan het feit dat de proefnemers aan

aanzienlijke beperkingen waren gebonden en niet tot het inzicht kwamen dat succes alleen mogelijk is indien vrijwel onmiddellijke en volledige verneveling/verdamping wordt bewerkstelligd bij het eerste contact van de zware olie met de zeer hete katalysatordeeltjes bij een temperatuur  
5 boven de pseudokritische temperatuur van de aangevoerde restolie. Dit betekent dat naarmate het kooktraject van een gasolie door toevoeging van residuen hoger wordt, de katalysatortemperatuur eveneens moet worden verhoogd. In de stand van de techniek ontbrak niet alleen het inzicht en dus de kennis van deze feiten, maar werd ook met opzet voorko-  
10 men dat in het proces de noodzakelijke hoge katalysatortemperatuur werd bereikt, in verband met twee factoren:

- (1) metallurgische grenzen van de regeneratie-uitrusting,
- (2) thermische stabiliteit van de katalysator.

In de thans beschikbare technieken voor gefluïdiseerd kraken lijkt  
15 men het erover eens dat de praktische maximum temperatuur voor het regenereren en bijgevolg de temperatuur van de geregenereerde katalysator tot het gebied van ongeveer 705°C tot 760°C dienen te worden beperkt, ook al worden temperaturen tot 815 en 870°C veel genoemd. De temperatuurbeperking van 705-760°C beperkt in feite noodzakelijkerwijze de aan  
20 de katalytische kraakinstallaties toegevoerde olie tot gedestilleerde, met vloeistof geëxtraheerde en gehydrogeneerde gasolie die is gescheiden van boven 550°C kokende residuen teneinde de gewenste omzettingen te halen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op het verschaffen van  
25 een opstelling van inrichtingen of apparatuur en van toepassingswijzen, waarmee onder andere verhoging van de temperatuur van de regenerering van de katalysator tot tenminste 980°C mogelijk is zonder dat aan de activiteit van de katalysator onnodig thermisch afbreuk wordt gedaan. De uitvinding behelst tevens een reeks apparatuur- of uitrustingsmidde-  
30 len die de in de uitvinding vervatte zware temperatuurbehandelingen kunnen weerstaan.

Aldus kan bijvoorbeeld het niet gedestilleerde gedeelte van ruwe olie dat vanaf ongeveer 205°C of hoger tot het eindpunt van ruwe olie kookt, zoals afkomstig is van afgetopte ruwe oliën, worden gekraakt  
35 onder omstandigheden waarbij hoge omzettingen van de aangevoerde olie tot lagerkokende stoffen, waaronder benzine en lichtere koolwaterstoffen worden bereikt met benzineopbrengsten die vergelijkbaar zijn met die van het kraken van gasolie volgens de stand der techniek inclusief vergelijkbare kooksvorming. De noodzaak van kostbare reiniging van  
40 grondstoffen of bereidingstechnieken en apparatuur in de vorm van des-

tillatie, vloeistofextractie, hydrogenering of verschillende thermische processen komt dus te vervallen.

De met de werkwijze volgens de uitvinding verkregen produkten gelijken op die welke het resultaat zijn van het meer gebruikelijke gefluïdiseerd katalytisch kraken van betrekkelijk schone gasolie. Dat wil zeggen dat er  $C_2$ 's en lichtere gassen,  $C_3$ - en  $C_4$ -alkenen en -alkanen, benzine kokend van  $C_5$ 's tot  $220^\circ C$  en gekraakte lichte en zware recirculaatoliën worden verkregen. De aldus verkregen gekraakte recirculaatoliën of gasolie die bekend is als lichte en zware recirculaatolie of gedecanteerde olie is van zodanige kwaliteit dat deze kan worden gehydrogeneerd en als laagzwavelige stookolie kan worden verkocht, matig kan worden gehydrogeneerd en naar de installatie voor gefluïdiseerd katalytisch kraken kan worden teruggevoerd voor een vollediger omzetting tot benzine of bij voorkeur kan een gedeelte of het geheel worden gehydrokraakt tot componenten die koken in het benzinegebied.

Hydrokraken van de volgens de beschrijving verkregen gekraakte recirculaatolie onder vorming van benzine, gekoppeld met alkylering van de katalytische  $C_3$ 's en  $C_4$ 's leidt tot opbrengsten aan benzine per vat van  $200^\circ C$  plus ruwe olierest die in de katalytische kraker zijn gebracht van tot 125 procent plus 3 a 4 procent propaan. Een dergelijke totale verwerking is energetisch in evenwicht of gaat zelfs met een netto opbrengst aan stookolie en stoom voor andere toepassingen gepaard. In de energiebalans is rekening gehouden met hetgeen voor het aftoppen van de ruwe olie nodig is.

Zeer belangrijk voor het succesvol kraken van restolie is, dat er tussen de deeltjes van de gefluïdiseerde katalysator en de toegevoerde zware olie een zo innig mogelijk verdampingscontact bestaat. Dat wil zeggen dat het bewerkstelligen van een vrijwel volledige verdamping of verneveling van in het bijzonder de hoogmoleculaire bestanddelen van de toegevoerde olie wanneer deze in contact komen met de hete katalysatordeeltjes, de omzettingsbewerking ten goede komt. Het is belangrijk dat het hoogkokende restgedeelte van de olie samen met het lager kokende gasoliegedeelte vrijwel volledig wordt verdampt bij contact met de hete geregenereerde katalysator bij een temperatuur boven de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde olie, omdat alleen een vollediger fijnverdeelde verdamping van de toegevoerde componenten ertoe kan leiden dat een groter gedeelte van de toevoer vollediger wordt gekraakt tot benzine leverende componenten. Wat niet verdampt blijft vrijwel onomgezet met als gevolg aanzienlijke hoeveelheden katalytische recircu-

laatolie en/of wordt op het oppervlak van de hete katalysator geadsorbeerd en wordt geleidelijk omgezet, in het bijzonder in kooks, gepaard gaand met een verlies aan benzineopbrengst en een snelle afname van de activiteit van de katalysator. Voor het bereiken van de meest gewenste omzetting dient de mengtemperatuur tussen de toevoerde olie en de katalysator tenminste gelijk te zijn aan en bij voorkeur hoger te zijn dan de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde restolie maar weer niet zo hoog dat ongewenst overkraken plaatsvindt.

De voorverwarmingstemperatuur van de toegevoerde olie, de temperatuur van de hete geregenereerde katalysatordeeltjes, de kraakactiviteit van de katalysator, het volume van het in de toevoer geïnjecteerde verdunningsmiddel zoals stoom, de tijd gedurende welke de koolwaterstofdamp met de katalysator in contact blijft en de procesdruk zijn belangrijke procesvariabelen die voor de olieraffineerder goed toegankelijk zijn en waarmee hij de reactieomstandigheden kan instellen die nodig zijn om een vrijwel volledige verdamping van de toevoer in te stellen en daarmee een zeer selectieve omzetting tot benzine en lichtere koolwaterstoffen in combinatie met de produktie van zwaardere recirculaatolie van een kwaliteit die geschikt is voor hydrogeneren of hydrokraken tot extra materiaal in het kookgebied van benzine te bewerkstelligen.

Een andere gewenste procesparameter is het verschaffen van een evenwichtstemperatuur in de doorsnede van de stijgbuis, vrijwel tegelijk met goed ontworpen en opgestelde toevoermondstukken. Een uitgangssnelheid van de toevoer in het gebied van 3 tot 400 meter per seconde en bij voorkeur van 90 tot 150 of meer meter per seconde is in het bijzonder gewenst, waarbij het toevoermondstuk ten opzichte van de doorsnede van de stijgbuis zodanig is opgesteld dat tenminste cirkels van gelijk oppervlak van de doorsnede van de stijgbuis worden besproeid. Elk toevoermondstuk kan al of niet zijn voorzien van een stoommantel indien dat nodig is om mogelijk verkooksen van de toegevoerde koolwaterstof door de buis van het mondstuk te beperken. Een aanmerkelijke hoeveelheid verdunningsmiddel, tot ongeveer 7 gew.procent stoom of ander geschikt verdunningsmiddel wordt ook in de toegevoerde restolie gespoten om de evenwichts-verdampingstemperatuur daarvan te verlagen en de best haalbare verneveling van olie met een bepaald mondstuk te bereiken. De verdunning van de toegevoerde olie met stoom of andere middelen van de loopt doorgaans uiteen van 1 tot 15 gew.procent.

De bovengenoemde factoren die bepalend zijn voor het contact en de menging tussen de vernevelde olie en de gefluïdiseerde katalysator-

deeltjes moeten ervoor zorgen dat het mengsel betrekkelijk uniform en in een minimaal tijdsbestek door de verdampingszone van de stijgbuis wordt versneld en dus weinig of geen katalysator wordt meegevoerd, waarbij de warmteoverdracht van de hete katalysator naar de vernevelde zware olie wordt versneld. Tevens worden plaatselijk verhoogde verhoudingen van katalysator tot olie die kenmerkend zijn voor een verdichte katalysatorfase voorkomen. Dat wil zeggen dat de omstandigheden worden geselecteerd voor contact in verdunde fase tussen katalysator en toevoerolie in het verdampingsgedeelte van de stijgbuis en daarachter gelegen gedeelten tegenover de plaatselijk dichte fasecontactomstandigheden binnen de stijgbuis.

Een gereduceerde zware ruwe olie bevat doorgaans 10 tot 12 procent waterstof in de molecuulstructuur. De lichtere frakties zijn gewoonlijk rijker aan waterstof dan de zwaardere frakties. In het algemeen worden de grotere molecuulstructuren beschouwd waterstofarm te zijn. De lichtere, waterstofrijke frakties zijn thermisch betrekkelijk stabiel maar worden betrekkelijk gemakkelijk katalytisch gekraakt met speciale katalysatorsamenstellingen zoals zeoliethoudende katalysatoren. De zwaardere frakties met hoog molecuulgewicht en met weinig waterstof worden beschouwd thermisch instabiel te zijn en worden gemakkelijk thermisch gekraakt bij contact met vaste stoffen bij temperaturen in het gebied van 500 tot 980°C. De onmiddellijke en volledige verdamping van de zwaardere frakties, die hierboven werd besproken, bevordert een gelijktijdige thermokraking van de componenten met hoog molecuulgewicht waaronder enige asfaltenen waardoor uiteindelijk een groter gedeelte van de totale hoeveelheid restolie succesvol en met hoge opbrengst wordt omgezet in benzine en recirculaatolie waarbij weinig kooks en gas wordt gevormd. Een vrijwel onmiddellijke, volledige verneveling/verdamping van de zware restoliecomponenten bij contact met de gefluïdiseerde katalysatordeeltjes door een voldoende hoge katalysatortemperatuur, een lage partiële koolwaterstofdruk en de toepassing van een olievernervend inspuitstelsel, biedt de mogelijkheid het plaatselijk kraken in dichte fase te verhinderen en bevordert dus het gewenste thermokraken van sommige van de grote asfalteenachtige structuren onder vorming van laagkokende recirculaatolie ten koste van de produktie van kooks. Wanneer het bovenstaande niet wordt bereikt, ontstaat het verschijnsel van de "kooksafsluiting". Daarbij worden zware waterstofarme moleculen afgezet en verstoppen deze de poriën die toegang bieden tot de actieve kraakoppervlakken van de katalysator waardoor de katalysator betrekkelijk ineffektief wordt voor het langdurig bewerkstelligen van hoge om-

zettingen van de zware olie in gewenste produkten uit de lichte en/of de zware componenten van de toevoer.

Bij het ontwerp en het gebruik van een installatie van het in deze uitvinding beoogde en beschreven type is een essentiële overweging voor de werking dat de temperatuur van de regenerering van de ge-  
5 fluïdiseerde katalysator niet beperkt mag worden door koolstofverbranding, tenminste tot ongeveer 980°C. De factoren die samenhangen met de voorverwarmingstemperatuur van de toevoerolie, de stijgbuistempera-  
tuur, de partiële koolwaterstofdruk en de methode van inspuiten en  
10 verspreiden van de olie zijn belangrijk maar zijn alle aan praktische beperkingen onderworpen en wanneer elk ervan eenmaal is geoptimaliseerd moet rekening worden gehouden met het feit dat de temperatuur van de  
regenerator van de katalysator onbeperkt moet zijn ten aanzien van  
koolstofverbranding zodat de temperatuur kan stijgen tot een niveau dat  
15 nodig is voor een bepaalde zware oliesamenstelling om het daarbij ge-  
wenste onmiddellijke contact door verneveling of verdamping met de ka-  
talyatordeeltjes te bewerkstelligen waardoor katalytisch kraken en te-  
gelijkertijd thermokraken van de grote, minder stabiele molecuulstruk-  
turen in de toegevoerde olie wordt bevorderd.

20 Tabel A illustreert het effect op de opbrengst aan benzine en kooks wanneer een bepaald residu van atmosferische destillatie wordt gekraakt zonder beperking aan de regeneratietemperatuur in vergelijking met het kraken waarbij de regenerator wat betreft de temperatuur is be-  
perkt. Deze bewerkingen worden vergeleken met het kraken van een gas-  
25 olie die is verkregen uit dezelfde ruwe olie na vacuumreduktie ter ver-  
wijdering van asfaltachtige bestanddelen waarbij de verkregen gasolie  
onder omstandigheden volgens de stand der techniek worden gekraakt.

Uit tabel A blijkt dat wanneer de temperatuur van de regenerator  
of de katalysator is beperkt, de benzineopbrengst bij het kraken van  
30 een residu belangrijk terugloopt en de kooksopbrengst vrijwel evenredig  
toeneemt. Ook moet worden opgemerkt dat residuen kunnen worden gekraakt  
tot hogere benzineopbrengsten en met gelijke hoeveelheden gevormde  
kooks als worden verkregen met een gebruikelijke gasolie als uitgangs-  
materiaal.

35 Tabel B illustreert nog eens dezelfde factoren en bevat gegevens van het kraken van gasolie in vergelijking met die waarbij 10 resp. 20  
volumeprocent vacuumresidu is toegevoegd. Uit dit overzicht blijkt dat  
de aanwezigheid van residuen onder optimale omstandigheden leidt tot  
hogere totale omzettingen, hogere benzineopbrengsten en gelijke of  
40 enigszins lagere kooksopbrengsten dan bij conventioneel kraken van gas-



olie.

Tabel A

5      Effekt van beperking van de regeneratietemperatuur en vergelijking van bodemfrakties van atmosferische destillatie met alleen uit gasolie bestaande grondstof

	<u>Atmosferische bodemfrakties</u>		<u>Alleen gasolie</u>
	hoog	laag	conventioneel
regeneratortemp:			
benzine-opbrengst vol. %:	67,7	63,5	61,5
gewicht kooks %:	5,3	8,0	6,1

15

Tabel B

20      Kraken van gasolie volgens huidige techniek tegenover kraken van residu

	<u>Milde omzetting</u>		
	<u>Gasolie</u>	<u>Gasolie + 10% residu</u>	<u>Gasolie + 20% residu</u>
25 omzetting vol. %	66,0	71,0	79,0
benzine-opbrengst vol. %	59,8	61,8	66,1
kooksgewicht %	3,0	3,6	5,6
	<u>Optimale omzetting</u>		
omzetting vol. %	76,5	77	79,5
30 benzine-opbrengst vol. %	61,5	67,4	67,7
kooksgewicht %	6,1	4,3	5,3

35      Bij analyse van de produkten verkregen bij het kraken van volledige bodemfrakties van atmosferische destillatie vergeleken met die van uitsluitend gasolie uit dezelfde ruwe olie blijken enkele andere interessante eigenschappen:

(1) De gevormde vloeibare produkten hebben gemiddeld een hoger waterstofgehalte.

40      (2) Het research-octaantal van de benzines is beduidend hoger.

8520238

- (3) Het motor-octaantal van de benzines is duidelijk hoger met als gevolg een sterk verbeterde waarde voor  $(R+M)/2$  hetgeen belangrijk is voor de produktie van loodvrije benzine.
- (4) De gekraakte gasolieprodukten die doorgaans worden aangeduid als lichte en zware recirculaatolie en gedecanteerde olie zijn duidelijk rijker aan tweevoudig en drievoudig gecondenseerde aromaten dan aan vier-, vijf- en zesvoudig gecondenseerde aromaten. De hoge concentratie aan naftalenen, antracenen en fenantrenen in de kraakprodukten maakt hiervan aantrekkelijke uitgangsstoffen voor het hydrokraken tot benzine.
- (5) De onder optimale omstandigheden geproduceerde kooks heeft een zeer laag waterstofgehalte. Er worden waterstofconcentraties in het gebied van 3-6 gew.procent gevonden tegenover 8-10 gew.procent bij kraakbewerkingen van gasolie volgens de stand van de techniek. Het lagere waterstofgehalte van de geproduceerde kooks valt alleen te verklaren door het feit dat door de toegepaste procesomstandigheden de polymerisatie van op het katalysatoroppervlak aanwezige polycyclische koolwaterstoffen wordt bevorderd waardoor belangrijke hoeveelheden waterstof vrijkomen voor waterstofoverdrachtsreacties die leiden tot het waargenomen hogere waterstofgehalte van de vloeibare produkten. Dit verschijnsel wordt niet waargenomen bij het kraken van gasolie volgens de huidige techniek. Deze reacties zijn exotherm en compenseren in belangrijke mate de endotherme primaire kraakreactie. Als gevolg hiervan kan de totale reactiewarmte wel met 40 tot 50 procent worden beperkt. Dit draagt bij tot lagere omloopsnelheden voor de katalysator en bijgevolg tot een lagere kooksproduktie. Het lagere waterstofgehalte in de kooks is ook van belang wanneer regeneratie van de katalysator wordt uitgevoerd volgens de wijze van de uitvinding.

Een sterk siliciumachtige katalysator die aluminiumoxide of magnesiumoxide omvat met of zonder een katalytisch actief kristallijn aluminosilicaat of kristallijn zeoliet en met een fluïdiseerbare deeltjesgrootte bij voorkeur in het gebied van ongeveer 20 tot ongeveer 200 micron kan aanzienlijk in kraakactiviteit en in hoeveelheden metaalverontreinigingen die tijdens de kraakbewerking worden opgehoopt variëren. Indien de ophoping van de metalen op de katalysator het aanhouden van een gewenst omzettingsniveau onmogelijk maakt, wordt overwogen gebruik te maken van een continue of half continue katalysa-

torverversing en verwijdering van verontreinigde katalysator teneinde de gewenste kraakactiviteit te handhaven naast regeneratie van de katalysator. Het katalysatorbestand kan ook vrijwel volledig of gedeeltelijk worden vervangen indien nodig bij omkeeromstandigheden, na een  
5 lange gebruiksduur of naar aanleiding van een verandering in de samenstelling van de toevoer zoals dat voor het proces het best uitkomt, om de gewenste omzetting van de grondstof te bereiken.

Vergiftiging met metalen is al lang bekend als een belangrijke hinderpaal voor het kraken van residuen. Gevonden is echter dat metaal-  
10 verontreinigingen bij een hoge regeneratortemperatuur in aanzienlijke mate kunnen worden gedesactiveerd en de negatieve effecten belangrijk kunnen worden beperkt wanneer de hoeveelheid kooks op de opnieuw gebruikte katalysator beneden ongeveer 0,05 gew.procent blijft. Het blijkt dat ongeveer 5 procent omzetting verloren gaat bij ongeveer  
15 0,1 gew.procent kooks op de geregenereerde katalysator naast de verwachte desaktivering door kooks als gevolg van de metaalverontreiniging. Bij het kraken van gereduceerde ruwe olie volgens de uitvinding hebben metalen als nikkel, vanadium en ijzer echter enkele gunstige eigenschappen, zoals het aktiveren of versnellen van de dehydrogenering, de waterstofoverdrachtsreactie en bevorderen zij de verbranding  
20 van koolmonoxide in de regenerator waardoor minder kooks op de geregenereerde katalysator wordt afgezet zonder dat een extern aktiveringsmiddel nodig is. Anderzijds worden natrium en alle andere alkalimetalen nog steeds beschouwd als ernstige verontreinigingen, in het bijzonder  
25 voor een zeoliethoudende katalysator. Gevonden is dat het ontzouten van de olietoevoer een economischer benadering van een oplossing van het natriumprobleem is dan het gebruik van "soda sink"-vangens. Bij het goed ontzouten van de toevoer kan de hoeveelheid natrium daarin ver beneden 1 dpm worden gehouden.

### 30 Regeneratie van de katalysator

Om de gewenste hoge katalysatortemperaturen die nodig zijn voor het succesvol kraken van olie met daarin olieresiduen te bereiken, zijn speciale regeneratietechnieken en speciaal ontworpen en toegepaste apparatuur of procesuitrusting vereist. De kraaktechniek bij hoge temperatuur volgens de uitvinding bevordert de afzetting van betrekkelijk  
35 hoge concentraties kooks of koolwaterstofachtig materiaal op de katalysator wanneer deze met de toegevoerde olie in aanraking komt. De concentraties liggen doorgaans niet beneden 1 procent en in sommige gevallen boven 2 gew.procent. Het is echter gewenst dat de katalysator wordt  
40 geregenereerd tot een koolstofgehalte van minder dan 0,10 gew.procent,

8520238

bij voorkeur van minder dan 0,05 en met de meeste voorkeur tot ongeveer 0,02 gew.procent. De bij het kraken volgens de huidige stand van de techniek gebruikte regeneratietechnieken en apparatuur zijn niet geschikt voor het bereiken van de krachtige regeneratie van de katalysator die nodig is voor het kraken van restolie en wel om de volgende redenen:

(1) De grote hoeveelheden kooks die op de katalysator mogen worden afgezet worden bevorderd door lage omloopsnelheden van de katalysator, dat wil zeggen door lage katalysator/olie-verhoudingen. De combinatie van lage katalysator/olie-verhoudingen en hoge koolstofgehalten leidt automatisch tot hoge regeneratietemperaturen, die boven de normale grenzen liggen voor het roestvrij staal dat in regeneratoren volgens de stand van de techniek, in het ontwerp van cycloonsystemen en onttrekkingsystemen voor katalysatoren e.d. wordt gebruikt. Ook liggen de temperaturen boven de gangbare temperatuurgrenzen van de thans toegepaste energierterugwinningssystemen van ongeveer 760°C.

(2) De thans bij het katalytisch kraken gebruikte zeer actieve katalysatoren hebben bij de hoge regeneratietemperaturen volgens de uitvinding geen thermisch stabiele structuur, indien dit harde regenereren in één stap wordt uitgevoerd of zelfs indien het in meer stappen wordt uitgevoerd in een enkel vat. Twee zeer fundamentele factoren zijn van invloed op de stabiliteit van de katalysator tijdens regeneratie. Bij de steeds grotere hoeveelheden kooks op de uitgeputte katalysator ontwikkelen zich steeds hogere temperaturen op de katalysatordeeltjes wanneer de kooks wordt verbrand in een enkel vat, zelfs wanneer een meerstapsregeneratie in hetzelfde vat wordt uitgevoerd. Deze hoge oppervlaktetemperaturen zelf maken de katalysator ineffektief. Bovendien desactiveert de katalysator bij hoge temperaturen snel wanneer de bij de kooksverbranding uit daaraan gehechte moleculaire waterstof gevormde stoom met de katalysator in contact kan blijven wanneer de katalysator zijn hoogste temperatuur bereikt.

In een bijzondere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt de regeneratie van de uitgewerkte katalysator in een tweevatssysteem uitgevoerd met een katalysatorstroomsysteem in twee fasen die zodanig zijn ontworpen en toegepast dat de problemen met de katalysatoregeneratie volgens de stand van de techniek worden overwonnen. Met de regeneratie van katalysator volgens de uitvinding wordt een kooksgehalte op de te-

ruggewonnen katalysator van bij voorkeur minder dan 0,02 gew.procent verkregen zonder ongewenste overschrijding van metallurgische beperkingen of van de thermische stabiliteit van de katalysator.

5 Het katalytische kraakproces volgens de uitvinding heeft betrekking op het kraken van hoog kokende koolwaterstoffen die doorgaans worden aangeduid als restolie en die een beginkookpunt hebben van tenminste 205°C; deze koolwaterstoffen worden verkregen uit ruwe olie, schalenolie en teerzanden, leveren bij kraken benzine en lager en hoger kokende koolwaterstofcomponenten. De toevoer van restolie wordt in de reaktiezone van een stijgbuis gemengd met een zeer actieve kraakkatalysator die is teruggewonnen uit een regeneratiegebied bij een temperatuur bij voorkeur boven de pseudo-kritische temperatuur van de toevoer. De koolwaterstoffen worden bij een temperatuur boven ongeveer 205°C gemengd met de hete geregenereerde katalysator met een temperatuur die 10 tenminste gelijk is aan de pseudo-kritische temperatuur van de toevoer onder omstandigheden waaronder een sterk vernevelde en in het algemeen dampvormige suspensie van koolwaterstof en katalysator wordt gevormd. Een suspensiescheidingsinrichting die zich bevindt aan de uitgang van 15 de stijgbuis scheidt ongeveer 70 tot 90% van de katalysator uit het dampvormige materiaal af. Een bijzonder kenmerk van een bepaalde gebruikte suspensiescheidingsinrichting is dat daarin hoge dampoppervlaktesnelheden mogelijk zijn tijdens het afscheiden van katalysatordeeltjes in het scheidingsvat voordat de damp de reaktorcyclonen binnentreedt voor verdere scheiding van meegevoerde katalysatordeeltjes. De 20 uit de reaktorcyclonen tredende koolwaterstoffen worden achteraf in een fraktioneringskolom gescheiden. De uit de kraakbewerking in de stijgbuis teruggewonnen uitgewerkte katalysatordeeltjes worden gestript bij een temperatuur van ongeveer 480 tot ongeveer 600°C en bevatten desaktivierend koolstofhoudend residu in een gehalte van 1,0 tot ongeveer 25 2,5 gew.procent of meer kooks. De gestripte katalysator wordt naar een eerste dicht bed met katalysator geleid in een eerste katalysatorregenereringszone met beperkte temperatuur die beneden 815 en doorgaans beneden 760°C wordt gehouden. De verbranding van koolwaterstofachtig materiaal die in deze eerste fase van katalysatorregenerering met beperkte 30 temperatuur moet worden uitgevoerd geschiedt bij betrekkelijk milde temperatuur die voldoende is om alle in de koolwaterstofachtige afzettingen aanwezige waterstof en ongeveer 10 tot 80% van de totale hoeveelheid koolstof daarin te verbranden. De regeneratortemperatuur is 35 beperkt tot het gebied van 620 tot 815°C en bij voorkeur tot een tempe- 40

ratuur die niet boven de hydrothermische stabiliteit van de katalysator of de metallurgische grenzen van een conventionele regeneratie bij lage temperatuur uitkomt. De rookgassen die rijk aan koolmonoxide zijn worden uit de eerste fase regenerator opgevangen en doorgaans naar een  
5 koolmonoxideketel geleid om stoom op te wekken door een volledige verbranding van het aanwezige koolmonoxide. De gassen kunnen eventueel voordat ze naar de koolmonoxideketel gaan door een aanjager voor energierugwinning worden geleid. Het milde regenereren van de katalysator dient om plaatselijke oververhitting van de katalysator in aanwezigheid  
10 van tijdens de verbranding van waterstof gevormde stoom te beperken zodat gevormde stoom niet op een temperatuur komt waarop deze de activiteit van de katalysator hydrothermisch belangrijk kan verlagen. Uit de eerste regenerator wordt een gedeeltelijk geregenereerde katalysator met beperkte temperatuur en met daarin nog een koolstofresidu vrij van  
15 waterstof gewonnen. De waterstofvrije en nog restkoolstof bevattende katalysator wordt door een afzonderlijke regenerator met onbeperkte hogere temperatuur geleid waarbij de overblijvende koolstof vrijwel volledig tot kooldioxide wordt verbrand bij een hoge temperatuur in het gebied van 750 tot 980°C in een vochtvrije atmosfeer.

20 Deze tweede afzonderlijke fase waarin de katalysator bij hoge temperatuur wordt geregenereerd dient om de hoeveelheid katalysator en de verblijftijd daarvan bij de hoge temperatuur te beperken terwijl een zodanige verbrandingsgraad van koolstof wordt gehaald dat het restkoolstofgehalte op de geregenereerde hete katalysatordeeltjes minder dan  
25 0,05 gew.procent en bij voorkeur minder dan 0,02 gew.procent bedraagt.

Traditioneel ontworpen katalysatorregeneratoren die worden gebruikt bij het gefluïdiseerd katalytisch kraken volgens de stand van de techniek bevatten verscheidene inwendige componenten die essentieel zijn voor de succesvolle uitvoering van het proces. Hiertoe behoren  
30 cyclonen, doorgaans bestaande uit verschillende trappen en ontworpen om de procesverliezen aan katalysator te beperken, katalysatorterugvoeleidingen (diplegs) van de cyclonen naar het katalysatorbed, en verschillende steuninrichtingen voor de bovengenoemde voorzieningen, en verder een hopper of een dergelijke voorziening plus bijbehorende bui-  
35 zen om het verzamelen en afvoeren van katalysator en terugleiden naar het kraakproces mogelijk te maken. In de systemen volgens de stand der techniek zijn deze noodzakelijke voorzieningen van een metaalconstructie, doorgaans van roestvrij staal en worden deze rechtstreeks aan de verbrandingstemperaturen van de regenerator blootgesteld. Het is de  
40 aanwezigheid van deze metalen delen in de verbrandingszone van de rege-

neratie die de maximum temperatuur die bij het regenereren van de katalysator mag worden bereikt of onderhouden beperkt. De bovengrens is hierbij in het algemeen 760 tot 815°C.

In de tweede afzonderlijke katalysatorregeneratiefase met hoge  
5 temperatuur volgens de uitvinding worden de problemen die met de bovengenoemde beperkingen verband houden opgelost doordat alle metalen inrichtingen zoals cyclonen, diplegs, afvoerhopper, koker- en steunsystemen buiten de verbrandingszone en in feite buiten de gehele regenerator zelf worden geplaatst. Het regeneratorvat dat vrij is van alle bovengenoemde inwendige onderdelen in de verbrandingszone voor de katalysator,  
10 is bekleed met vuurvast materiaal net als alle verbindende leidingen, externe cyclonen en diplegs. Het ontwerp van een dergelijke regeneratorcombinatie wordt beschouwd als een belangrijke verbetering ten opzichte van de stand van de techniek. Geregenereerde katalysator met een  
15 gewenste hoge temperatuur wordt via een leiding die buiten het regeneratievat ligt aan een betrekkelijk dicht gefluïdiseerd katalysatorbed in de regenerator van de tweede fase onttrokken. De katalysator wordt dan eerst in een stripzone gebracht en vervolgens naar de stijgbuisreaktor geleid bij de eerder vermelde gewenste hoge verdampingstemperatuur en in een hoeveelheid die voldoende is om de toegevoerde restkool-  
20 waterstoffen volgens de werktechnieken van de uitvinding te verdampen. Hete rookgassen uit de tweede regenerator worden voor het terugwinnen van meegevoerde katalysatordeeltjes naar externe cyclonen geleid, verder gebruikt voor het terugwinnen van afvalwarmte en vervolgens naar  
25 een expansieturbine gevoerd of in de atmosfeer geloosd. Doordat de cyclonen van het tweede regeneratiestadium met de hoogste temperatuur uitwendig zijn geplaatst, worden naast de reeds genoemde nog enige belangrijke voordelen bereikt. Wanneer de cyclonenscheiders eenmaal zijn verplaatst van het inwendige van de katalysatorregeneratie-inrichting  
30 naar de buitenkant ervan is het nuttig de doorsnede en/of de lengte van de cycloonscheidingsinrichting te verhogen en de scheidingsefficiëntie te verbeteren zodat een enkele cycloonscheider kan worden gebruikt in plaats van de scheiding in twee stappen en toch een verbeterde scheidingsefficiëntie wordt bereikt. Dit wordt voor een deel verkregen door gebruik van een rechte cilindrische buis of rookgaspijp of van  
35 een buis met een gebogen gedeelte erin buiten de cycloon dat in het algemeen samenvalt met de kromming van de cycloonwand en tangentieel met de cycloon is verbonden. Deze gebogen rookgasleiding brengt een centrifugale beweging van de suspensie van hete rookgassen en katalysator-  
40 deeltjes teweeg hetgeen leidt tot een concentrering van meegevoerde

deeltjes en tot een verbeterde scheidingsefficiëntie van de cycloon tussen gassen en vaste stoffen waardoor belangrijke wijzigingen in het ontwerp van de cycloon mogelijk worden. Daarnaast is een zeer belangrijke faktor ten gunste van het gebruik van een externe cycloon dat de totale lengte van de cycloon kan worden verhoogd omdat deze niet meer in het met vuurvast materiaal beklede regeneratievat met beperkte afmetingen en ruimte hoeft te passen en de scheidingsefficiëntie van de cycloon belangrijk kan worden verbeterd. Het gecombineerde effect van de bovenbeschreven rookgasleiding en de cycloon is dat van een externe eentrapscycloon het equivalent kan worden gemaakt van een in serie geschakeld intern tweetrapscycloon-scheidingssysteem. Uitwendig geplaatste met vuurvast materiaal beklede cyclonen kunnen worden vervaardigd van koolstofstaal zelfs wanneer deze worden gebruikt met een regenerator die werkt bij temperaturen tussen 760 en 980°C. Bovendien kunnen de externe cyclonen, wanneer deze gekoppeld aan het proces worden gebruikt, met een infraroodcamera worden bewaakt en betrekkelijk eenvoudig worden gerepareerd voordat ze, wanneer de installatie buiten gebruik is of het proces wordt omgeschakeld, worden vervangen.

Het restolie-kraakproces volgens de uitvinding wordt een belangrijke doorbraak geacht in de techniek voor het gefluïdiseerd katalytisch kraken waarin betrekkelijk schone gasolie wordt verwerkt, doordat een efficiëntere omzetting van de boven 540°C kokende restcomponenten van de toevoer mogelijk wordt en, belangrijker nog, de nodige en gewenste hoge katalysatortemperaturen kunnen worden bereikt onder tegelijkertijd procesomstandigheden die niet noemenswaardig schadelijker zijn voor de in het proces gebruikte katalysator dan bij het conventioneel gefluïdiseerd katalytisch kraken van gasolie. De gewenste uiteindelijke hoge-temperatuurregeneratie van de katalysator volgens de uitvinding is nodig om de vrijwel onmiddellijke verneveling of verdamping van de bestanddelen van de zware restolietoevoer door de katalysator te bereiken waardoor een groter gedeelte van de bodemfrakties van een vat ruwe olie, schalieolie enz. of een ander vloeibaar koolwaterstofachtig materiaal met hoog molecuulgewicht tot lager kokende stoffen waaronder benzine wordt omgezet. Dit wordt een belangrijke stap vooruit geacht in de olieraffinage-industrie en verlaagt de afhankelijkheid van de "landen van de vrije wereld" van ingevoerde ruwe olie. Het proces volgens de werkwijze maakt de verwerking van minder goede ruwe olie, die goedkoper kan worden verkregen, mogelijk.

Verdere voordelen van het kraakproces voor residuen volgens de uitvinding hebben betrekking op een beperking van het energieverbruik



bij de totale verwerking van het gehele vat ruwe olie en een beperking van zowel lucht- als waterverontreiniging. Sommige van deze besparingen worden bereikt doordat vacuumdestillatie-eenheden, asfaltextraktie-eenheden en in sommige gevallen verschillende thermische processen zoals  
5 vertraagd verkooxen en thermisch verlagen van de viscositeit niet meer behoeven te worden gebruikt. Deze en andere processen volgens de stand van de techniek zouden normaal gesproken worden gebruikt voor een verdere verwerking van de atmosferische residuen.

10 Typerende energiebesparingen in een eenheid voor ruwe olie door het stilleggen van een vacuumeenheid zijn ongeveer 0,6 tot 1,0 volume-procent op de lading aan ruwe olie. Ook de met de bovengenoemde uitgespaarde processen vaak gepaard gaande lucht- en waterverontreiniging wordt vermeden.

15 Een verder belangrijk voordeel van het kraken van restolie volgens de uitvinding ligt in het verkrijgen van een percentage zwavelverwijdering van ongeveer 60 tot 70 procent zonder belangrijke afzonderlijke hydrogeneringsbehandelingen. Het bij het kraken gevormde  $H_2S$  kan door wassen met amine uit dampvormige koolwaterstoffen worden verwijderd en worden toegevoerd aan een claus-eenheid voor het terugwinnen van elementaire zwavel en verkoop daarvan als zodanig, tegenover het vrijkomen  
20 van aanzienlijke hoeveelheden in de vorm van  $SO_2$  in de regeneratie-verbrandingsprocessen.

Deskundigen zullen inzien dat de omzetting van residuele koolwaterstoffen kan geschieden in een aantal verschillende apparatuuropstellingen, die bij voorkeur een kraakzone in een stijgbuis omvatten die is voorzien van een meervoudige invoer voor koolwaterstoffen voor het bereiken van een innig contact met de gefluïdiseerde katalysatordeeltjes en een gewenste korte contacttijd in een contactgebied van de stijgbuis dat zich bevindt voor een scheidingszone die al of niet een  
25 betrekkelijk ondiep dicht, gefluïdiseerd katalysatorbed kan bevatten. Scheiding van koolwaterstofprodukten van de in de stijgbuis gebrachte katalysator kan langs mechanische weg of door in de stand van de techniek bekende en voor dit doel geschikte opstellingen geschieden. Bij al deze opstellingen voor koolwaterstofomzetting is regenerering van de  
30 daarbij gebruikte katalysator echter het meest doeltreffend bij gebruik van de sequentiële regeneratietechnieken volgens de uitvinding. De regeneratieconcepten en procestechneken die in de uitvinding in het bijzonder worden voorgesteld en omschreven, worden daarom met belangrijk voordeel in elke katalytische kraakbewerking toegepast.

40 Fig. 1 is een schema in verticale projectie van een tweetrapsop-

stelling voor de regeneratie van een katalysator naast en in combinatie met een stijgbuisopstelling voor omzetting van koolwaterstoffen. Een zone voor het terugwinnen en verzamelen van de katalysator met beperkte cilindrische afmeting rond de afvoer van de stijgbuis omvat een eerste  
 5 katalysator-dampscheidingsinrichting die horizontaal naar buiten steekt uit een uitgang van de stijgbuisreaktor en naast een cycloon-scheidingsinrichting die in het bovenste gedeelte van het verzamelvat is geplaatst.

Fig. 2 is een schema in verticale projectie van een zij aan zij  
 10 gelegen opstelling voor katalytisch kraken en regenereren van de katalysator waarin zich een boven elkaar gelegen tweetrapsregenerator voor de katalysator bevindt welke is voorzien van betrekkelijk grote cycloonscheiders buiten het vat waarin zich de tweede trap van de katalysatorregeneratie bij hoge temperatuur afspeelt.

15 Fig. 3 is een horizontale doorsnede van de inrichting van een ruwe scheidingsinrichting bij de stijgbuisuitgangen van de fig.1 en 2.

Fig. 4 is een meer gedetailleerde schets van het onderste gedeelte van de koolwaterstofomzettingszone van de stijgbuis van de fig.1 en 2 waarin in het bijzonder de ingang voor de toegevoerde olie met meervoudige  
 20 mondstukken is afgebeeld.

Fig. 5 is een grafische weergave van de omzetting die wordt bereikt voor twee verschillende systemen van verneveling van restolie. In systeem 2 is een sterker vernevelde olie gebruikt dan in systeem 1.

Fig. 6 is een schema in verticale projectie van het onderste  
 25 gedeelte van een kraakzone in een stijgbuis met een toevoerleiding voor geregenereerde katalysator, een toevoerleiding voor fluïdiserend gas en een mondstukopstelling waardoor een sterk vernevelde toevoerolie wordt gevormd in de stijgbuis bij een betrekkelijk hoge snelheid.

#### Bespreking van bijzondere uitvoeringsvormen

30 In de hieronder besproken processchema's worden apparatuurinrichtingen geboden voor het katalytisch kraken van restolie bij betrekkelijk hoge temperatuur tot materiaal in het kookgebied van benzine tot koolwaterstoffen die gemakkelijk kunnen worden omgezet in bestanddelen die koken in het benzinegebied en stookolie. Regenerering van de daar-  
 35 bij gebruikte kraakkatalysator vindt in het bijzonder plaats in een tweestapsregeneratiehandeling van de katalysator, waarbij in een eerste afzonderlijke regeneratiezone beperkte temperaturen worden gehandhaafd, vooral ter verwijdering van door koolwaterstofprodukten van de kraakwerking afgezette waterstof. Koolmonoxidevorming wordt in de eerste re-  
 40 generatiezone niet bijzonder beperkt en desaktivering van de katalysa-

tor als gevolg van het verbranden van door waterstof gevormde stoom wordt op een gewenst laag peil gehouden. Daarna wordt waterstofvrije restkoolstof uit de gedeeltelijk geregenereerde katalysator verwijderd in een tweede, afzonderlijk, betrekkelijk dicht, gefluïdiseerd katalysatorsysteem bij een hogere temperatuur en voldoende hoge zuurstofconcentratie om de vorming van noemenswaardige hoeveelheden koolmonoxide of stoom te beperken door het bewerkstelligen van verbranding van op de katalysator afgezette restkoolstof. De temperatuur van de regeneratie in deze tweede fase kan voldoende hoog worden om een gewenste oliecontacttemperatuur te bereiken. In het algemeen ligt het temperatuurgebied van de geregenereerde katalysator tussen ongeveer 760 en 980°C. Het rookgas van de regeneratie van de tweede fase is daardoor vrijwel of geheel vrij van koolmonoxide. Aangezien het rookgas van de tweedefaseregeneratie rijk aan kooldioxide is kan dat CO<sub>2</sub>-rijke gas daarna al of niet worden gebruikt voor het opwekken van stoom, het strippen van katalysator tussen stappen van het proces en andere toepassingen voor zover gewenst. De aldus geregenereerde katalysator die een concentratie restkoolstof op de katalysator van minder dan 0,20 gew.procent en bij voorkeur minder dan 0,05 gew.procent omvat wordt in het kraakproces teruggevoerd.

Deskundigen zullen inzien dat het processchema volgens de uitvinding desaktivering van de katalysator door stoom van hoge temperatuur minimaliseert en een energiebesparende maatregel is, hetgeen in deze tijd van energiebeperkingen bijzonder gewenst is. Dit wil zeggen dat de tweetrapsregenerering volgens de uitvinding de eisen ten aanzien van de luchtaanjager beperkt ten opzichte van een regenerering in één trap terwijl kooks vollediger wordt verwijderd en de katalysatordeeltjes tot een gewenste hoge temperatuur worden verhit. De beperkte regenerering van de eerste fase bij betrekkelijk lage temperatuur is niet beperkt wat betreft koolmonoxidevorming waarbij doorgaans stoom wordt gevormd en de regenerering van de tweede fase met hogere temperatuur geschiedt in de afwezigheid van gevormde stoom waarin nog slechts een restgedeelte van de oorspronkelijk op de katalysator afgezette totale koolstof wordt verwijderd. Deze energiebesparende procesomstandigheden zijn van belangrijk economisch voordeel voor de kraakbewerking doordat een kleinere koolmonoxideketel voor het produceren van in het proces gebruikte stoom kan worden toegepast voor het verwerken van het volume aan in de eerste regeneratiestap verkregen rookgas. Het uit de afzonderlijke tweede regeneratiestap verkregen CO<sub>2</sub>-rookgas met veel hogere temperatuur waarin geen noemenswaardige, de verbranding stimulerende hoeveel-

heid koolmonoxide aanwezig is kan in een geschikte inrichting of warmtewisselende voorziening worden afgekoeld onder vorming van nog meer stoom.

De opstelling voor de restolieverwerking volgens de uitvinding  
5 verschaft verder belangrijke energiebesparing doordat door het in de kraakbewerking invoeren van een restolie van atmosferische destillatie van een ruwe olie, energie-intensieve vacuumdestillatie en deasfaltering, vertraagd verkooksen en andere vormen van voorbereiding van de toevoer die belangrijke hoeveelheden energie vereisen, worden vermeden.  
10 De door het koolmonoxiderijke rookgas opgewekte stoom zoals boven aangeduid en/of uit het proces verkregen, doorgaans gasvormige koolwaterstoffen kunnen met de olietoevoer worden gebruikt als verdunningsmiddel ter verbetering van de verneveling van de toevoer bij contact met de hete geregenereerde katalysator.

15 De hete katalysatordeeltjes die worden verkregen volgens de uitvinding en in de kraakbewerking worden ingevoerd kunnen een gewenste hogere temperatuur hebben dan normaal wordt bereikt in een eentrapsregeneratie met beperkte temperatuur volgens de stand der techniek. Bovendien wordt dit verkregen zonder schade door stoom en/of hydrothermische schade aan de hetere katalysator. Daarnaast geeft de regeneratie-  
20 volgorde volgens de uitvinding op economischer wijze meer warmte af voor de gewenste verdamping en endotherme katalytische omzetting van de restoliekoolwaterstoffen. Verdere energiebesparingsvoordelen worden bereikt doordat een restolie die boven 550°C kokende moeilijk te verwerken componenten van de ruwe olie bevatten tot meer gewenste lager kokende producten worden verwerkt waaronder producten in het kookgebied  
25 van benzine en voorlopers van benzine door het schrappen van bijbehorende, veel energie verbruikende bewerkingen zoals vacuumdestillatie, propaandeaasfaltering, viscositeitverlaging, vertraagd verkooksen, waterstofverrijking van de toevoer en combinaties daarvan zoals tot nu  
30 toe in de olieraffinage worden toegepast.

In de procescombinaties volgens de uitvinding is rekening gehouden met in stand houden van de gewenste evenwichtskatalysator in het systeem door in het systeem gecirculeerde katalysator te vervangen door  
35 katalysatordeeltjes met een lager metaalgehalte die bijvoorbeeld zijn verkregen als verse katalysator of als evenwichtskatalysator uit andere kraakbewerkingen van een schone grondstof. Aldus kan een gedeelte van de uit de eerste regeneratietrap bij lage temperatuur of de tweede regeneratietrap bij hogere temperatuur of beide als normaal katalysator-  
40 verlies of door bijzondere onttrekking afgescheiden katalysatordeeltjes

worden vervangen door verse katalysatordeeltjes met een geschikte hogere kraakactiviteit en met lagere gehalten aan afgezette metaalverontreinigingen.

De procesconcepten volgens de uitvinding zijn bruikbaar voor het ontwerpen van fundamentele systemen en kunnen worden aangepast aan vele verschillende raffinagebewerkingen die thans worden toegepast en die een enkele regeneratiebewerking in combinatie met een koolwaterstofomzetting zoals kraken in een stijgbuis of kraken in een dicht ge-fluïdiseerd bed omvatten. Bij al deze bewerkingen dient de regeneratietemperatuur te worden beperkt tot een eerste fase met lage temperatuur en een afzonderlijke tweede fase met hoge temperatuur teneinde de voordelen van de uitvinding te behalen, in het bijzonder ten aanzien van energiebesparing en het vermijden van hydrothermische schade bij hoge temperatuur aan de kraakkatalysator in aanwezigheid van gevormde stoom.

Het is meteen duidelijk dat met de uitgangspunten van de stapsgewijze katalysatorregenerering volgens de uitvinding een belangrijke verbetering kan worden bereikt bij elk koolwaterstofomzettingsproces, ongeacht of de in de kraakbewerking ingevoerde koolwaterstoffen asfaltachtige niet of nauwelijks te verwerken bestanddelen en metaalverontreinigingen omvatten of slechts een veel kooks producerend vulmateriaal dat geen noemenswaardige hoeveelheden metaalverontreinigingen en/of asfaltenen bevat. De voordelen van de procesvernieuwingen volgens de uitvinding verbeteren echter aanzienlijk naarmate nevenbehandeling van de ruwe koolwaterstofbelading ter verwijdering van deze materialen wordt beperkt.

Verder zullen deskundigen in de stand van de techniek inzien dat bestaande apparatuur voor katalytisch kraken en regenereren bij beperkte temperatuur kan worden gemoderniseerd zodat de bewerkingen bij hogere temperatuur volgens de uitvinding kunnen worden uitgevoerd met een minimale kapitaaluitgave en verbouwingstijd, ongeacht of het gaat om het moderniseren van een verticale regeneratoropstelling met een trapsreaktor, een horizontale regeneratoropstelling met een trapsreaktor of een van de modernere installaties met een koolwaterstofomzettingszone in de stijgbuisreaktor in combinatie met een dicht katalysatorbed in open verbinding met een boven in de stijgbuis gelegen katalysatorregenerator.

Wanneer bijvoorbeeld fig.1 in beschouwing wordt genomen, worden daar uitgewerkte katalysatordeeltjes die uit een omzettingsbewerking van koolwaterstoffen-restolie zijn teruggewonnen en koolwaterstofachtig-

ge afzettingen omvatten door leiding 1 in een eerste dicht gefluïdiseerd katalysatorbed 3 in regeneratievat 5 geleid. Regeneratievat 5 is hierin een regeneratievat met betrekkelijk lage temperatuur waarvan de temperatuur beneden ongeveer 800°C wordt gehouden en de door regeneratorgas via leiding 7 en verdeler 9 toegevoerde zuurstofconcentratie beperkt is om de gewenste regeneratietemperatuur tijdens verbranding, in het bijzonder van waterstof en koolwaterstofachtige afzettingen die samenhangen met koolwaterstofafzettingen van het kraken van restolie beperkt te houden. De verbranding in deze eerste regeneratiestap geschiedt onder omstandigheden dat stoom en een koolmonoxiderijk regeneratierookgas worden gevormd. Het aldus gevormde rookgas wordt door cycloon-scheidingsvoorzieningen, die worden weergegeven door scheiders 11 en 13, geleid teneinde meegevoerde katalysatordeeltjes daaruit af te scheiden voordat het gas via leiding 15 wordt afgevoerd. De aldus uit de koolmonoxiderijke rookgassen door de cyclonen afgescheiden katalysator wordt via geschikte dompelbuizen (diplegs) naar het katalysatorbed teruggevoerd. Voor regeneratievat 5 worden de regeneratieomstandigheden zo gekozen dat de katalysator wat betreft het verwijderen van koolhoudende afzettingen slechts gedeeltelijk wordt geregenereerd zodat voldoende restkoolstof op de katalysator overblijft om hogere temperaturen voor de katalysatordeeltjes dan 760 of 815°C te bereiken bij volledige verwijdering door verbranding met overmaat zuurstofbevattend regeneratiegas.

In de opstelling van fig.1 is de in vat 5 bewerkstelligde eerste trap van de katalysatorregenerering een bewerking bij betrekkelijk lage temperatuur die bij voorkeur beperkt is tot ongeveer 760 of 815°C en een koolmonoxiderijk rookgas produceert. Gedeeltelijk geregenereerde katalysator die geen noemenswaardige hoeveelheid tot stoomvorming aanleiding gevende waterstof meer bevat, wordt via afvoerleiding 17 uit het katalysatorbed van de eerste regeneratiestap naar de naast gelegen scheidingszone of vat 19 geleid. Een naar beneden stromende, betrekkelijk dichte gefluïdiseerde massa van gedeeltelijk geregenereerde katalysator wordt tegenstrooms met via leiding 21 toegevoerd beluchtings- en stripgas door vat 19 geleid. Het beluchtingsgas is bij voorkeur een gas dat betrekkelijk inert is, tenminste wat betreft de desaktivering van de gedeeltelijk geregenereerde katalysator en is bij voorkeur een gas dat de overdracht van door vocht gevormde componenten met de katalysator naar een tweede regeneratiestap bij een temperatuur boven 815°C aanzienlijk beperkt. Voor gebruik in zone 19 geschikte beluchtingsgasen zijn onder meer kooldioxide, vrijwel vochtvrij rookgas, stikstof,

droge lucht en combinaties daarvan.

De gedeeltelijk geregenereerde katalysator wordt uit vat 19 geleid via standbuis 23 die verbinding geeft met de katalysatorleiding 25 en stijgbuisleiding 27. Een gas als lucht, stikstof, kooldioxide of een mengsel daarvan kan via de gastoevoerleidingen 29 en 31 worden toegevoegd om het transport van de katalysator te bevorderen. Bij ingang 29 in de leidingbocht tussen de leidingen 23 en 25 en verderop in de transportleiding kunnen ook verschillende gasinleidbuizen worden aangebracht om het transport van de katalysator te bevorderen. Een regeneratiegas zoals lucht of een met zuurstof verrijkte gasstroom wordt door leiding 31 aan de gedeeltelijk geregenereerde katalysator in stijgbuis 27 toegevoegd. Buis 27 komt uit in een katalysatorbed 33 dat in het onderste gedeelte van een regeneratiezone of vat met betrekkelijk grote diameter 35 wordt gehouden. Beneden in katalysatorbed 33 wordt extra regeneratiegas zoals lucht ingevoerd via leiding 37 die verbinding geeft met een luchtverdeelinrichting die is aangepast aan de hoge procestemperaturen.

Bij de regeneratie van de tweede fase die wordt uitgevoerd in regenerator 35 ligt de temperatuur binnen het gebied van 760 tot 980°C en voldoende hoger dan die van de eerste regeneratietrap om een vrijwel volledige verwijdering van restkoolstof die in de eerste trap niet is verwijderd te bewerkstelligen. Regeneratorvat 35 is een met vuurvast materiaal bekleed vat dat vrijwel geen aan de oppervlakte tredende metalen inwendige onderdelen of cyclonen heeft, zodat de gewenste regeneratie bij hoge temperatuur kan plaatsvinden. Bij deze bewerking bij hoge temperatuur wordt restkoolstof op de katalysator bij voorkeur tot minder dan 0,05 gew.procent beperkt en wordt een rookgasstroom van kooldioxide met hoge temperatuur door externe cycloonscheiders gewonnen. Bij voorkeur worden betrekkelijk grote eentrapscycloonscheiders gebruikt met met vuurvast materiaal beklede vaten. Daarbij is voorzien in een uitwendig met gas gevuld gedeelte 39 met rondom uitlopende armen waaraan cycloonscheiders worden gehangen of opgesteld zoals in de tekening wordt weergegeven door de armen 41 en 43 die zijn verbonden met de cyclonen 45 en 47. Anderzijds kan ook de cycloonopstelling van fig.2 die hierna wordt besproken bij regenerator 35 worden toegepast. De aldus uit rookgas bij verhoogde temperaturen tot 980°C afgescheiden katalysator wordt via de aangebrachte verbindingen teruggevoerd. Een kool-dioxidierijk rookgas van hoge temperatuur wordt afzonderlijk uit elke cycloonscheider afgetapt voor verder gebruik indien gewenst of als een gecombineerde hete rookgasstroom 49 waarmee in een niet afgebeelde in-

richting stoom kan worden opgewekt. Deskundigen zullen inzien dat er meer dan één cycloonscheider tegelijk kan worden gebruikt en dat het aantal cyclonen achter elkaar wordt bepaald door de omvang van elk daarvan en van de toegepaste opstelling.

5 De in de tweede regeneratietrap geregenereerde en door het verbranden van restkoolstof tot een concentratie beneden 0,10 gew.procent en bij voorkeur beneden 0,05 gew.procent koolstof tot een temperatuur boven die van de eerste regeneratietrap verhitte katalysator wordt uit bed 33 via leiding 51 afgevoerd naar naastliggend vat 53. De onttrokken  
10 katalysator wordt bij voorkeur met een vochtvrij, of tenminste een vrijwel vochtvrij gas dat via leiding 55 wordt toegevoerd in de naastliggende katalysatorverzamelzone of vat 53 belucht. Het beluchtingsgas wordt vervolgens via leiding 57 naar het bovenste gedeelte van vat 35 geleid. De hete geregenereerde katalysator met een temperatuur boven  
15 760°C wordt via standbuis 59 die een stroomregelklep 61 omvat uit zone 53 gevoerd. De hete katalysator loopt dan via transportleiding 63 naar het onderste gedeelte 65 van een stijgbuis 67 die als koolwaterstofomzettingszone dient. Beluchtingsgas of stijggas, zoals lichte koolwaterstoffen die zijn gewonnen uit een niet afgebeelde verder in het proces  
20 gelegen terugwinningsinrichting voor lichte destillatie-einden of ander geschikt fluïdiserend gasvormig materiaal wordt beneden de katalysatoringang via leiding 69 in de stijgbuis gebracht.

Van bijzonder belang bij de omzetting van koolwaterstoffen is dat de hete katalysator met laag restkoolstofgehalte naar boven wordt ge-  
25 stuwed en in de stijgbuis wordt vermengd met verscheidene koolwaterstofstromen die door verschillende instekende toevoerspuitstukken in het met vuurvast materiaal beklede gedeelte van de stijgbuiswand worden toegevoerd. Meer in het bijzonder is de stijgbuiswand voorzien van een verbreed wandgedeelte 73 waardoor de verschillende, horizontaal ge-  
30 spreide toevoerspuitstukken naar binnen en naar boven steken. Een verdunningsgas zoals stoom, lichte koolwaterstoffen of een mengsel daarvan wordt aan de restolie toegevoegd om een betere vernevelde verspreiding daarvan en een vermenging in dampvorm met de gefluïdiseerde hete katalysatordeeltjes te verkrijgen. Het stijgbuisgedeelte naast de uitgan-  
35 gen van de mondstukken van de toevoerolie is bij voorkeur verbreed tot een stijgbuisvat met grotere diameter waardoor de suspensie van verdampde olie en katalysator wordt geleid. Om de gewenste vermenging en de vrijwel onmiddellijke verdamping van de ingevoerde restoliecomponenten verder te bevorderen wordt een aantal kleine toevoerstromen voor  
40 vernevelde olie gemengd met de naar boven stromende katalysator. Het



verdampte koolwaterstofmateriaal dat kraakprodukten gemengd met gesuspendeerde katalysatordeeltjes omvat stroomt door de stijgbuis 67 omhoog en wordt aan de bovenkant van de stijgbuis door de suspensiescheidingsinrichting afgevoerd. Verschillende maatregelen volgens de stand der  
5 techniek kunnen voor dit doel worden gebruikt. De eerste suspensiescheider die wordt aangeduid als ruwe scheider aan het eind van de koolwaterstofomzettingszone in de stijgbuis wordt afgebeeld als een naar buiten breder wordend uitstekend gedeelte van de stijgbuis in de vorm van vlindervormige vleugels in samenhang met betrekkelijk grote  
10 openingen in de wand van de stijgbuis in de buurt van het gesloten bovineinde daarvan. Dat wil zeggen dat de ruwe scheider aan de bovenkant van de stijgbuis van de zijkant en van boven gezien op een vlindervormige inrichting lijkt. De uitsteeksels staan aan de onderkant in open verbinding met het vat 87 daaromheen voor het afvoeren van koolwater-  
15 stofdamp die grotendeels van de katalysatordeeltjes is afgescheiden. De zijden 77, fig.3, zijn dichte vrijwel verticale schotten en de einden 79 naast de wand van vat 87 zijn dichte vrijwel verticale gebogen schotten. Het bovineinde van elk uitsteeksel is afgesloten met een hellend dak 81 zodat zo min mogelijk neerddwarrelende katalysator- en  
20 kooksdeeltjes daarop blijven liggen. De helling van het dakschot is bij voorkeur tenminste gelijk aan de rusthoek van de gebruikte katalysator en bij voorkeur groter om te voorkomen dat de katalysator op het dak blijft liggen. Andere in de stand van de techniek bekende opstellingen om hoge dampafvoersnelheden te bereiken kunnen worden toegepast voor de  
25 eerste scheiding van de uit de bovenzijde van de stijgbuis tredende koolwaterstofdamp-katalysatorsuspensie.

In de praktijk worden de dampvormige materialen die koolwaterstoffen en verdunningsmiddelen gemengd met gesuspendeerde katalysator omvatten door de openingen 75 in de stijgbuis geleid en in de beide uit-  
30 stekende kamers A en B geëxpandeerd ter verlaging van de snelheid van het mengsel, richtingverandering van de bestanddelen van de suspensie en concentrering van de katalysatordeeltjes die uit het dampvormige materiaal langs de verticale gebogen buitenwand 79 van elke uitstekende kamer worden afgescheiden. De aldus geconcentreerde of afgescheiden ka-  
35 talysatordeeltjes vallen langs de wand naar beneden en worden als een ringvormig katalysatorbed 83 daaronder dat een katalysatorstripzone omvat opgevangen. Het van de katalysatordeeltjes gescheiden dampvormige materiaal loopt naar beneden door de open onderkant van elke uitstekende kamer naast de stijgbuiswand en stroomt vandaar omhoog in een of  
40 meer cycloonscheiders die worden weergegeven door scheider 85 in een

bovengedeelte van vat 87. Koolwaterstofdampen, verdunningsmiddel en gasvormig stripmateriaal die van de katalysator zijn afgescheiden worden door leiding 89 afgevoerd naar niet afgebeelde inrichtingen voor het terugwinnen van produkten. Katalysator die in een of meer cyclonen  
 5 wordt afgescheiden wordt via verbindingen naar katalysatorbed 83 geleid. Stripgas zoals stoom wordt via leiding 91 naar bed 83 geleid. Gestrippte koolwaterstoffen gaan met de geproduceerde koolwaterstofdampen mee uit de ruwe scheider en komen in de cycloonscheideropstelling. De gestrippte katalysator die koolwaterstofachtig produkt van het kraken  
 10 van restolie en metaalverontreinigingen omvat wordt door leiding 93 met daarin klep 95 afgevoerd en vervolgens door leiding 1 naar de eerste regeneratietrap geleid.

In fig.2 is een apparaat-opstelling afgebeeld die afwijkt van de opstelling van fig.1 doordat de afzonderlijke regenereringsvaten 2 en 4  
 15 boven elkaar op dezelfde as zijn gestapeld waarbij regenerator 4 met de hoogste temperatuur het bovenste vat is. Verder worden de hete rookgasen uit regenerator 4 afgevoerd door met vuurvast materiaal beklede pijpen 6 en 8 die in T-vorm zijn opgesteld met een grote cycloonscheider in open verbinding daarmee en hangend aan de horizontale armen 8  
 20 van de T-vormige buis. In deze apparatuur-opstelling komen de stijgbuisreaktor 12 voor koolwaterstofomzetting met meervoudige toevoer 14 en ruwe suspensiescheider 16 overeen met dezelfde voorzieningen als in fig.1. Dit systeem of andere opstellingen zijn er echter op ingericht om te worden gebruikt in combinatie met een, twee of meer grote  
 25 cycloonscheiders 18 in het bovenste gedeelte van het katalysatorverzamelvat 20 naast de uitgangsopening van de stijgbuis binnen of buiten verzamelvat 20. Ook kan een opstelling worden toegepast die overeenkomt met wat voor de bovenkant van de regenerator 4 van het apparaat is afgebeeld.

In de apparaat-opstelling van fig.2 wordt hete geregenereerde katalysator met een temperatuur boven  $760^{\circ}\text{C}$ , welke temperatuur tenminste gelijk is aan de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde restolie, onderin stijgbuis 12 gebracht waar deze wordt gemengd met stijggas of beluchtingsgas dat door leiding 24 wordt toegevoerd ter verkrijging van een omhoog stromende suspensie. De aldus beluchte of gesuspendeerde katalysator wordt vervolgens in contact gebracht met verscheidene stromen vernevelde olie via verscheidene inleidmondstukken 14. In een bijzondere uitvoeringsvorm zijn er zes horizontaal gespreid geplaatste mondstukken, zie fig.4, die op de afgebeelde wijze bij het  
 35  
 40 verbrede gedeelte van de stijgbuis door de wand van de stijgbuis ste-

ken. Met de olietoevoer kan stoom of een ander verdunningsmiddel worden ingespoten om een goede verneveling te verkrijgen zoals boven besproken.

Een suspensie van dampvormige koolwaterstoffen en katalysator  
5 loopt door stijgbuis 12 omhoog en wordt op de wijze als besproken bij fig.1 in de ruw scheidende uitsteeksels 16 gebracht. De van de katalysatordeeltjes afgescheiden koolwatertofdampen worden door een of meer cycloonscheiders 18 geleid voor het verder terugwinnen van katalysator en vervolgens wordt het koolwaterstof bevattende dampvormige materiaal  
10 via leiding 26 naar een niet afgebeelde fraktioneringsinrichting geleid.

De met behulp van voorzieningen 16 en cycloon 18 afgescheiden katalysator wordt als een katalysatorbed in het onderste gedeelte van vat 20 opgevangen. Onderin het bed wordt door leiding 28 een stripgas zoals  
15 stoom ingeleid. De gestripte katalysator wordt door leiding 30 met klep 72 geleid naar een katalysatorbed 32 dat in vat 2 wordt geregenereerd. Een regenereringsgas zoals lucht wordt onderin bed 32 door een toevoering 34 die verbinding heeft met luchtverdeelring 36 toegevoerd. Regeneratiezone 21 wordt in stand gehouden als een regeneratie-inrichting  
20 met betrekkelijk lage temperatuur beneden  $815^{\circ}\text{C}$  en met zodanige gekozen omstandigheden dat een gedeelte van de afgezette koolstof en alle waterstof van het bij het kraken afgezette koolwaterstofachtige materiaal worden verwijderd. In deze bewerking wordt een koolmonoxiderijk rookgas gevormd dat van meegevoerde kleine katalysatordeeltjes wordt gescheiden  
25 door een of meer cyclonen, zoals cyclonen 38 en 40 parallel of in serie geschakeld met een andere cycloon. De koolmonoxiderijke rookgassen worden uit de scheidingscyclonen via leiding 42 teruggewonnen om te worden gebruikt zoals hierin is besproken.

Gedeeltelijk geregenereerde katalysator wordt uit het benedenste  
30 gedeelte van bed 32 afgevoerd en naar boven door stijgbuis 44 in het benedenste gedeelte van een dicht vloeiend katalysatorbed 46 in een bovengelegen afzonderlijke regenereringsinrichting met een bovenscheidingsvlak 48 geleid. Regenereringsgas, zoals lucht of met zuurstof verrijkt gas wordt door leiding 50 die in verbinding staat met luchtverdeelring 52 in bed 46 geleid. Regenereringsvat 4 is een met vuurvast  
35 materiaal bekleed vat zonder metalen aanhangsels zoals boven besproken zodat de temperatuur niet door metalen onderdelen is beperkt en tot een hogere temperatuur, zoals boven  $815^{\circ}\text{C}$  tot  $980^{\circ}\text{C}$ , of tot de temperatuur die vereist is voor volledige koolstofverbranding kan oplopen. In dit  
40 katalysatorregenereringsmilieu wordt de op de katalysator na de eerste

in temperatuur beperkte regenerering achterblijvende restkoolstof vrijwel volledig bij de onbeperkte temperatuur van deze tweede trap verwijderd. In regenerator 4 is de temperatuur dan ook niet in het bijzonder beperkt tot een maximum niveau, behalve door de hoeveelheid koolstof die moet worden verwijderd en er wordt voldoende zuurstof toegevoerd om kooldioxiderijke rookgassen te vormen waarin zich geen verbranding bevorderende hoeveelheden koolmonoxide meer bevinden. Het aldus gevormde kooldioxiderijke rookgas wordt met enig meegevoerd katalysator materiaal uit het dichte vloeiende katalysatorbed 46 naar een meer verdunde katalysatorfase daarboven geleid waaruit het rookgas door leidingen 6 en 8 die met meer dan een cycloon 10 in verbinding staan wordt afgevoerd. Leiding 8 is recht of horizontaal gebogen en is tangentieel verbonden met cycloon 10. De kromming van leiding 8 komt bij voorkeur gedeeltelijk overeen met de kromming van de cycloonwand zodat in leiding 8 voor het intreden in de cycloonscheider een eerste centrifugale scheiding van meegevoerde katalysatordeeltjes tot stand wordt gebracht. Met deze opstelling worden katalysatordeeltjes met een hoog rendement uit de hete rookgassen afgescheiden en de efficiëntie van de cycloonscheiders kan nog verder worden verbeterd door verlenging van de kegelvormige bodem van de cycloon. Aldus afgescheiden katalysatordeeltjes worden door de met vuurvast materiaal beklede verbinding 56 naar katalysatorbed 46 in de hoge-temperatuurregenerator geleid. Kooldioxiderijke rookgassen zonder verbranding ondersteunende hoeveelheden koolmonoxide worden door leiding 58 uit cycloon 10 geleid om te worden gebruikt zoals hierin is beschreven. In zone of vat 4 bij een temperatuur tot 980°C geregenerateerde katalysatordeeltjes worden via met vuurvast materiaal beklede leiding 60 naar vat 62 geleid en vandaar via leiding 64 met klep 66 naar leiding 22 die verbinding heeft met de hierboven besproken stijgbuisreaktor 12. Onderin vat 62 wordt met toevoerleiding 68 die in verbinding staat met een verdeelring in vat 62 beluchttingsgas toegevoerd. Het boven uit vat 62 via leiding 70 onttrokken gasvormige materiaal wordt naar het bovenste gedeelte van vat 4 geleid.

De apparaat-opstelling van fig.2 is een compact zij-aan-zij systeem dat is ingericht in drukbalans om de gewenste omloop van katalysatordeeltjes en de hier aan de orde gestelde bijzonder gewenste procesomstandigheden te bereiken. De werking van het systeem wordt verbeterd door gebruikmaking van bolvormige katalysatordeeltjes van minder dan 200  $\mu\text{m}$  en met een gemiddelde deeltjesgrootte die kan worden gekozen uit het gebied van 50 tot 120  $\mu\text{m}$ . Rekening is gehouden met aanpassing van het systeem van fig.2 door het aanbrengen van extra

cyclonen op vat 20 met openingen daar naartoe ter hoogte van het boven-  
einde van de uitgang van de conversiezone in de stijgbuis. De externe  
cycloonscheiders kunnen ook op een soortgelijke manier worden opgesteld  
als is afgebeeld voor de leidingen 6 en 8 en cycloon 10 van regenerator  
5 4 en kunnen verbonden worden met een vertikaal verkort vat 20 en ge-  
bruikt worden in plaats van inwendige cycloon 18. Aldus afgescheiden  
katalysatordeeltjes kunnen via geschikte buisverbindingen die aanslui-  
ting geven op het bed met verzamelde deeltjes onder in vat 20 worden  
teruggevoerd en in contact worden gebracht met het via leiding 28 toe-  
10 gevoerde stripgas.

In fig.4 is meer in detail een apparaat-opstelling afgebeeld die  
bruikbaar is voor het afzonderlijk onderin stijgbuisgedeelte 65 van  
fig.1 of stijgbuis 12 van fig.2 toevoeren van hete geregenereerde kataly-  
15 lyator en restoliegrondstof. De restolie wordt door een reeks rechte of  
gebogen buizen 71 toegevoerd. De buizen kunnen voorzien zijn van een  
buisvormige mantel die een ringvormige zone vormen voor het toedienen  
van stoom indien gewenst. In de opstelling van fig.4 wordt hete kataly-  
sator bij een eerder aangeduide verhoogde temperatuur die ligt boven  
de pseudo-kritische temperatuur van de restolietoevoer via leiding 63  
20 met vuurvaste bekleding naar een bodemgedeelte 65 van de stijgbuis voor  
koolwaterstofomzetting 67 die elk met vuurvast materiaal zijn bekleed  
gevoerd. Beluchtingsgas of fluïdiserend gas voor de katalysator wordt  
via leiding 69 naar een gasverdeler onderin de stijgbuis geleid. Onder-  
in de stijgbuis wordt een hete suspensie van de katalysator en stuwgas  
25 gevormd die vervolgens door de stijgbuis omhoog wordt geleid naar het  
verbrede gedeelte daarvan teneinde daar in contact te worden gebracht  
met de via de diverse toevoerbuizen 71 ingebrachte restolie. De via 71  
ingebrachte olie wordt gemengd met een verdunningsmiddel zoals stoom of  
lichte koolwaterstoffen die binnentreden via leiding 109 en de par-  
30 tiële druk van de ingebrachte koolwaterstoffen aanzienlijk beperken.  
Extra toegevoegde stoom voor het olietoevoermondstuk wordt in een rond-  
om pijp 71 gevormde ring door stoominlaat 111 toegevoerd. Een reeks van  
dergelijk ommantelde mondstukken is horizontaal gespreid geplaatst en  
geeft olie af in de dwarsdoorsnede van de stijgbuis; bij voorkeur zijn  
35 er zes dergelijke mondstukken die het contact bij hoge temperatuur tus-  
sen gefluïdiseerde katalysatordeeltjes en olie bewerkstelligen met  
het oog op de vrijwel onmiddellijke verdamping/verneveling van de toe-  
gevoerde restolie. De opgestelde mondstukken geven olie af in een ver-  
breed gedeelte van de stijgbuis nadat deze door gedeelte 73 is geleid  
40 dat in één opstelling is beschouwd als een half buisvormig gedeelte in

de stijgbuiswand die is gevuld met vuurvast materiaal. De mondstukken zijn zodanig opgesteld dat de olie terechtkomt in een recht gedeelte van de stijgbuis zodat het vernevelings/verdampingscontact met de omhoog stromende gesuspenderde katalysatordeeltjes in de stijgbuis nog  
5 wordt geïntensiveerd. De reeks olietoevoerbuizen is bij voorkeur in een cirkel opgesteld op afstand van de stijgbuiswand binnen de vergrote doorsnede van de stijgbuis om de gewenste menging van olie met de hete katalysatordeeltjes te verkrijgen zodat vrijwel onmiddellijke verdamping van de toegevoerde restolie plaatsvindt. Ingezien wordt dat ver-  
10 schillende in de stand van de techniek gebruikte voorzieningen waaronder vernevelingsmondstukken ook kunnen worden gebruikt om een vollediger verneveling van de toegevoerde restolie voor intensiever verdampingscontact met de hete katalysatordeeltjes bij een temperatuur van tenminste 760°C en binnen het gebied van 815 tot 980°C te bewerkstelligen.  
15

Het kraken van restolie volgens de uitvinding steunt op het regenereren van de katalysator bij zeer hoge temperatuur waardoor een katalysator met zeer laag restgehalte aan koolstof wordt verkregen bij een temperatuur boven de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde  
20 restolie waardoor een vrijwel onmiddellijke verdamping van de toegevoerde restolie wordt verkregen. Een ander belangrijk aspect van de gecombineerde bewerking is het handhaven van de activiteit van de katalysator door het vervangen van een gedeelte van de met metalen verontreinigde katalysator door versere katalysator en een eerste regenerering  
25 van de katalysator tot stand te brengen onder beperkte temperaturomstandigheden waardoor deactivering van katalysatordeeltjes door stoom tijdens het regenereren wordt geminimaliseerd. De kraakbewerking volgens de uitvinding is in wezen een behandeling van de koolwaterstoffen in één keer aangezien er geen kringloop of omloop van oliekoolwater-  
30 stoffen in de kraakbewerking is. Anderzijds kunnen lichte, normaal gasvormige koolwaterstoffen, in het proces gevormde stoom en kooldioxide in het proces worden teruggevoerd en voor de bovenbeschreven doeleinden worden gebruikt. Verder is het mogelijk gevormde en daartoe geschikte olefinische componenten te alkyleren in niet afgebeelde, verderop gele-  
35 gen apparatuur en gevormde koolwaterstoffen die koken boven het kookpunt van benzine te hydrokraken waardoor extra benzine en/of lichte olie wordt geproduceerd. Het koolwaterstofprodukt dat hoger kookt dan benzine kan ter verwijdering van zwavel en stikstof worden gehydrogeneerd onder vorming van aanvaardbaar stookoliemateriaal.

40 De hierboven besproken concepten van het regenereren van kraakka-

talysatoren worden in het bijzonder toegepast om een hoge mate van produktselektiviteit bij de katalytische omzetting van hoogkokende koolwaterstoffen, in het bijzonder restoliën, bij de produktie van gekraakte benzine, benzinevoorlopers en katalytische recirculaatoliën te verkrijgen.

De hierna aan de orde komende procesconcepten zijn meer in het bijzonder gericht op het verkrijgen van een hoge mate van produktselektiviteit bij de hierboven besproken kraakbewerkingen doordat meer aandacht wordt besteed aan een andere procesvariabele. Deze andere procesvariabele heeft vooral te maken met het verkrijgen van een verneveling van de zware olie en met het inspuitsysteem dat meer geschikt is voor het beoogde doel.

In dit procesconcept is het bijzonder gewenst om bij het in contact komen van een fijn vernevelde olie met gefluïdiseerde katalysatordeeltjes een vrijwel onmiddellijke verdamping en een door warmte en door katalysator bewerkstelligde omzetting van vernevelde oliedruppeltjes te verkrijgen. De snelheid van de suspensie van koolwatertofdamp en katalysator wordt groter wanneer deze door de stijgbuis omhoog stroomt en daardoor wordt een lage katalysatorconcentratie in de suspensie verkregen binnen het gebied van 16 tot 160 kg per m<sup>3</sup> en doorgaans niet boven ongeveer 80 kg per m<sup>3</sup>. Hoe sneller de verdamping en de omzetting van de olie dus plaatsvindt, hoe minder er sprake is van een drukval naast de toevoer plaats van vernevelde olie en bij het contact met omhoogstromende katalysatordeeltjes in de reaktorbus.

Opgemerkt wordt dat bij het uitvoeren van de onderhavige werkwijze de produktselektiviteit van de omzetting van restolie langs thermische en katalytische weg aanzienlijk kan worden gevarieerd afhankelijk van de mate van verneveling van de zware olie die in contact wordt gebracht met de hete katalysatordeeltjes voor het verdampen van de toegevoerde olie. Een belangrijke procesvariabele heeft in het bijzonder betrekking op het gebruik van een geschikt vernevelingsmondstuk waardoor een hoge mate van verneveling en contact van de restolie bij een betrekkelijk hoge snelheid met de omhoog stromende hete katalysatordeeltjes die voor dit doel geschikt zijn worden bereikt. De thermische en katalytische omzetting van de verdampte olie tot de gewenste produkten vindt dus plaats in een zeer kort tijdsbestek waarbij tegelijk de temperatuur van de gevormde suspensie zoals hier besproken wordt verlaagd. In deze procesomgeving die de voorkeur heeft, wordt een sterk vernevelde olie in de kraakzone van de stijgbuis gebracht bij een snelheid boven 90 meter per sekonde tot 400 meter per sekonde en in een waaivormig patroon

van ongeveer 10 tot 15 graden in verticale richting en ongeveer 90 tot 120 of meer graden in algemeen horizontale richting op de dwarsdoorsnede van de stijgbuis. Hierdoor wordt bijgedragen aan een intensiever contact in een omhoog stromende gefluïdiseerde suspensie van fijn

5 verdeelde hete katalysatordeeltjes met een aanvankelijke deeltjesconcentratie in het gebied van ongeveer 160 tot ongeveer 560 kg/m<sup>3</sup>. Deze snelheid van een gevormde suspensie vervalt vrijwel onmiddellijk en er vormt zich een suspensie van een omhoogstromende koolwaterstofdamp en een gedispergeerde katalysatordeeltjesfase. De snelheid waarmee dit ge-

10 beurt minimaliseert de drukval bij de vorming van een suspensie van produktampen en katalysator die met een snelheid binnen het gebied van ongeveer 18 tot 36 m/s uit de stijgbuisreaktor wordt afgevoerd. De katalysatorconcentratie van de gevormde suspensie kan belangrijk worden gevarieerd, indien gewenst voor het optimaliseren van de omzetting van

15 de toegevoerde koolwaterstoffen. De concentratie katalysator in de suspensie kan minder dan 80 kg/m<sup>3</sup> zijn en zelfs slechts 16 tot 32 kg/m<sup>3</sup> bij de uitgang van de stijgbuis zijn.

Wanneer vrijwel onmiddellijke verdamping van oliedruppels wordt verkregen zoals hier besproken, geschiedt de thermische en katalytische

20 omzetting daarvan in een korte verticale ruimte van de stijgbuisreaktor in een zeer kort tijdsbestek. Dit kan samengaan met een geringe drukval in een vertikaal gedeelte van de stijgbuis boven de plaats waar de olie wordt toegevoerd tot ongeveer 1,50 maar niet meer dan ongeveer 3 meter daar vanaf. De temperatuur van de gevormde suspensie vervalt snel of

25 wordt verlaagd tot een niveau tussen ongeveer 500 en 540 of 565°C zoals gemeten beneden of bij de uitgang van de stijgbuis. Bij het bewerkstelligen van onmiddellijke verdamping van de vernevelde olie treedt tot ongeveer 50 procent thermische conversie van de olie op naast katalytische omzetting daarvan onder vorming van benzine, benzinevoorlopers

30 en circulaatoliën in hoge opbrengst. De kraakreactiecombinatie blijkt in de stijgbuis op te treden in een zeer kort tijdsbestek in het gebied van 0,5 tot ongeveer 2,5 seconden en verondersteld wordt dat de gewenste vrijwel volledige omzetting met optimale opbrengsten aan benzine-

35 produkten plaatsvindt tussen ongeveer 0,5 en ongeveer 1 of 1,5 seconden. Er worden hoge opbrengsten aan benzine en lichte recirculaatolie verkregen wanneer in de stijgbuisreaktor boven het ingangspunt van de vernevelde olie een geringe drukval optreedt en wanneer het contact tussen koolwaterstofdampen in de stijgbuis en gesuspendeerde katalysatordeeltjes wordt beperkt tot minder dan 1,5 seconden.

40 Bij het ontwikkelen van de concepten van de restolie-omzetting zo-



als hierin uiteengezet blijkt verder dat het vernevelen van de olie tot een druppelgrootte die overeenkomt met of kleiner is dan de deeltjesgrootte van de gebruikte gefluïdiseerde katalysator en het instellen van een gemiddelde deeltjesgrootte tussen ongeveer 20 en ongeveer 150 micrometer ook bijdragen tot het bereiken van een snelle verdamping van de toegevoerde restolie bij een betrekkelijk hoge snelheid waarbij in de stijgbuisreaktor een suspensie onder geringe drukval wordt gevormd die vervolgens zoals hierboven beschreven door de stijgbuis loopt.

In de grafische weergave van fig.5 wordt een vergelijking gemaakt tussen de omzetting die wordt bereikt met een eerste systeem van verneveling van restolie en een tweede systeem. Systeem 2 omvat de mondstukopstelling van fig.6 en geeft een veel hogere mate van verneveling van de toevoer dan systeem 1. Fig.5 spreekt vrijwel voor zichzelf en geeft duidelijk een belangrijke verbetering in katalytische omzetting tussen het eerste en het tweede vernevelingssysteem aan ook al is bij beide sprake van dezelfde mate van thermische omzetting. Systeem 1 van fig.5 omvat minder dan de gewenste verneveling van restolietoevoer en leidt tot een beperkte katalytische omzetting tot gewenste benzineprodukten en daarmee tot een geringere produktselektiviteit dan gewenst, al wordt een thermische omzetting van tenminste ongeveer 50% wel bereikt. Deze waarneming wordt vergeleken met het resultaat van een tweede vernevelingsmondstukstelsysteem voor een olietoevoer waarin een sterkere verneveling van de olie wordt verkregen en de druppelgrootte daarvan overeenkomt met de deeltjesgrootte van de katalysator. Dit geeft een vollediger in dampvorm verdeelde olietoevoer die intensief en onmiddellijk wordt gemengd met voldoende gesuspendeerde katalysatordeeltjes met hoge temperatuur om een suspensie van een sterk gedispergeerde fase daarvan te vormen. In fig.5 is grafisch weergegeven dat de beide processystemen eenzelfde thermische omzetting bereiken maar een verschillende totale produktselektiviteit hebben. Het tweede vernevelingssysteem van fig.6 geeft een hogere totale omzetting als gevolg van de verbeterde katalytische omzetting van de vernevelde olie. Dat wil zeggen dat wanneer de aktiviteit van de katalysator wordt gerelateerd aan het oppervlak van de katalysator vermenigvuldigd met de verhouding katalysator-olie, het tweede vernevelingssysteem van fig.6 consequent hogere omzettingsgraden geeft met de sterker vernevelde olie, zoals uit de grafiek blijkt. Bij deze omzetting van sterk vernevelde en verdampde restolie koolwaterstoffen verdient het de voorkeur dat het gemiddelde oppervlak van de katalysator op een niveau van tenminste 40 m<sup>2</sup>/g wordt gehouden door continue of tussentijdse vervanging door katalysatordeeltjes met een groter

specifiek oppervlak en bij voorkeur wordt het katalysatoroppervlak op een hoger niveau tot ongeveer 80 of 120 m<sup>2</sup>/g gehouden afhankelijk van de gewenste koolwaterstofomzetting en de economische aspecten van de vervanging van de katalysator.

5 Het precieze mechanisme volgens welk een verbeterde restolie-omzetting, produktselectiviteit en opbrengst door het hierboven omschreven systeem 2 tegenover systeem 1 worden bereikt kan niet volledig worden vastgesteld, maar wel kan worden opgemerkt dat een sterk vernevelde olie die in het algemeen horizontaal over de dwarsdoornede van de  
10 stijgbuis door het spuitstuk van fig.6 wordt verdeeld kennelijk een zeer snelle verdamping van de fijne oliedruppeltjes teweegbrengt waardoor een intensief contact in dampvorm met de hete vloeiende katalysatordeeltjes plaatsvindt bij een temperatuur die gelijk is aan of hoger is dan de pseudo-kritische temperatuur van de vernevelde restolie.

15 Het lijkt dus dat in de omgeving met betrekkelijk drastische omstandigheden waar contact plaatsvindt tussen restolie en katalysator van systeem 2 sterk vernevelde oliedruppels die even groot zijn als of kleiner zijn dan een gemiddelde katalysatordeeltjesgrootte van ongeveer 100  $\mu$ m en daarmee uniform zijn gedispergeerd bij de pseudo-kri-  
20 tische temperatuur van de toevoer vrijwel volledig worden verdampt in een fractie van een seconde of zelfs thermisch en katalytisch vrijwel volledig worden omgezet. Het is duidelijk dat dergelijke procesomstandigheden waarbij een sterk vernevelde olie in contact komt met katalysatordeeltjes zoals hierboven beschreven een doorslaggevend verbeterd  
25 effect op de omzetting en de selectiviteit van het verkregen produkt heeft.

In het katalytisch kraken dat de hier beschreven bewerking omvat, is het verschijnsel van een splitsing van asfalt tot gewenste molecuulverkleining tot uit ten hoogste 3 ringen bestaande aromaten een nieuw  
30 en bruikbaar concept ten opzichte van de stand van de techniek. Dit procesconcept hangt in het bijzonder samen met het verkrijgen van een thermische omzetting of verkleining bij hoge temperatuur van de asfaltcomponent. Dit vereist een verhoogde katalysatortemperatuur boven de normaal toegepaste temperatuur die bereikbaar is door de hier besproken  
35 regeneratietechniek die de gewenste molecuulverkleining van asfalt teweegbrengt.

In deze nieuwe werkwijze voor het katalytisch kraken van restolie wordt het voor een succesvolle bewerking essentieel geacht dat er een vrijwel onmiddellijke verkleining van de asfaltcomponenten en de strukturen daarvan plaatsvindt, grotendeels op het punt van de olie-injek-  
40

tie, in een zeer kort tijdsbestek dat niet meer dan een fraktie van een sekonde bedraagt en vooruitlopend op of gelijktijdig plaatsvindend met het katalytisch kraken van vernevelde gasoliecomponenten. Het verkleinen van de asfaltcomponent van de olietoevoer verrijkt het gasoliegedeelte van de toevoer uiteraard aan aromatische bestanddelen waaronder di- en tricyclische aromaten en grote ringverbindingen, maar bij voorkeur zonder belangrijke hoeveelheden van 4- en 5-ringaromaten.

De drijvende kracht voor de splitsing of moleculaire reductie van asfalt is in wezen thermodynamisch of kinetisch en de beperkende factor hangt samen met de warmteoverdrachtssnelheid van de hete katalysatordeeltjes naar het asfaltmolecuul. De gewenste warmteoverdrachtssnelheid neemt exponentieel toe met de vermindering van de deeltjes- of druppelgrootte van de geïnjecteerde olienevel. Derhalve wordt, wanneer superhete katalysatordeeltjes in contact met supervernevelde olie komen, de gewenste splitsing van het asfaltmolecuul tot mono-, di- en tricyclische aromaten met hoog rendement verkregen, zonder condensatie van polyaromatische ringen zoals wordt waargenomen in verkooksingsprocessen waarbij een hogere kooksproduktie optreedt. Bij deze asfalsplitsing moet het tijdsbestek waarbinnen de splitsing plaatsvindt voldoende kort zijn zodat de structuur van de kraakkatalysator niet wordt gemaskeerd door zodanige gehalten aan kooks dat een normale omzetting van de lichtere gasoliecomponent van de toevoer al te zeer wordt beperkt.

Een belangrijke functie van de verhouding van katalysator tot olie behalve het splitsen van asfalt, is dus het onderhouden van een mengtemperatuur die hoog genoeg is om de normale endotherme katalytische omzetting van het beneden 540°C kraakbare gedeelte van de gasoliecomponenten van de restolie te doen plaatsvinden. In dit verband zal men inzien dat een geringe omloopsnelheid van een uiterst hete katalysator of katalysatordeeltjes met lage temperatuur deze gewenste omzetting niet zo doeltreffend zullen bereiken als een grotere omloopsnelheid van katalysatordeeltjes met voldoende hoge temperatuur die de gewenste hoge katalysator-olieverhouding geven.

Opgemerkt wordt dat er een katalysator temperatuur is die het meest geschikt en gewenst is voor het doen plaatsvinden van de gewenste omzetting van een restoliegrondstof met een gegeven asfaltgehalte. Deze wordt aangeduid met en is identificeerbaar met de pseudo-kritische temperatuur van de restolie. Bovendien moet de omzettingstemperatuur worden verhoogd naarmate het asfaltpercentage in de toevoer stijgt om de gewenste snelle of onmiddellijke verdamping van de zware olie in de

aanwezigheid van hete katalysatordeeltjes te bewerkstelligen zodat de gewenste produktselektiviteit en geringe kooksopbrengsten worden gehaald. In dit verband treedt de gewenste katalysator temperatuur vrijwel automatisch op in de bovenbeschreven speciale tweetrapsregenerering

5 wanneer het asfaltgehalte van de olietoevoer stijgt en wanneer de temperatuur van de katalysatorregenerator van de tweede trap voor het verbranden van koolstofafzettingen niet is beperkt. Dit is zo omdat het kookgehalte van de afgewerkte katalysator stijgt met een hoger asfaltgehalte in de toevoer.

10 Dit hogere kookgehalte van de katalysator veroorzaakt, wanneer de katalysator wordt geregenereerd, een hogere temperatuur van de geregenereerde katalysator. Regenerering van katalysatordeeltjes met hogere kookgehalten dan normaal is van belang voor het beschermen van de activiteit van de katalysator.

15 De hier aangegeven procescombinatie steunt op snelle splitsing van de asfaltcomponenten bij hoge temperatuur in een sterk vernevelde restolietoevoer, zoals boven al besproken, die met terugwinnen en afvoeren leidt tot hogere opbrengsten aan benzine en lichte recirculaatolie. Het splitsen, in het bijzonder van de asfaltcomponent van de restolie, le-

20 vert belangrijke hoeveelheden di- en tricyclische aromaten en verder enige hoger kokende polycyclische verbindingen. Deze componenten die zich in het algemeen niet door katalytisch kraken laten omzetten reageren op hydrokraken in de vorm van gehydrogeneerde produkten met minder ringen ten gunste van mono- en dicyclische verbindingen die bijdra-

25 gen tot de vorming van benzine en/of weinig andere destillaten met hoog cetaantal. Verder is het gehydrogeneerde hoger kokende produkt van het hydrokraken een waterstofdonor voor de restolie bij het terugvoeren naar de katalytische kraakbehandeling.

De hier behandelde werkwijze voor het katalytisch kraken van restolie en het regenereren van de katalysator is een belangrijke doorbraak

30 in de katalytische kraaktechnologie die metallurgische beperkingen aan de regeneratie-uitrusting en aan de daarbij bereikte temperaturen op economische wijze omzeilt. Daarbij wordt een moleculaire verkleining van asfalt verkregen die bijdraagt aan een verder verbeterde opbrengst

35 aan benzine en aan lichte stookolie, vooral wanneer de werkwijze wordt gekoppeld aan hydrogeneringsbewerkingen zoals hydrokraken van polycyclische componenten in het recirculaatolieprodukt van de katalytische kraakstap. De hier beschreven procescombinatie past zich aan aan wijzigingen in de eigenschappen van het uitgangsmateriaal. Een ander belang-

40 rijk aspect is de bevinding dat geen ongewoon ingewikkelde instrumenta-

tie of regelsystemen nodig zijn om een vlotte en stabiele werking te handhaven.

De snelheid waarmee een restolie wordt omgezet in benzine, lager en hoger kokende koolwaterstoffen door een katalysator met hoge temperatuur zoals hierboven beschreven wordt verder verhoogd wanneer meer  
5 aandacht wordt besteed aan de volgende procesparameters. Zo kan bijvoorbeeld, wanneer het hierboven beschreven stijgbuiskraaksysteem van fig.2 zodanig wordt aangepast dat de toevoermondstukopstelling van fig.6 voor het bereiden en waaivormig inspuiten van sterk vernevelde  
10 restoliedruppels in de met hoge snelheid omhoogstromende suspensie van hete gefluïdiseerde katalysatordeeltjes daarin is opgenomen, een aanzienlijk verbeterde omzetting worden verkregen. Bij deze bewerking is het gewenst dat de omhoogstromende katalysatorsuspensie een concentratie heeft in het gebied van tenminste 160 tot ongeveer 560 of meer kg  
15 katalysatordeeltjes per  $m^3$  om een snel en intensief contact met de toegevoerde sterk vernevelde olie te bewerkstelligen.

De verbeterde omzetting in de stijgbuis van restolie volgens de uitvinding steunt in belangrijke mate op het met betrekkelijk hoge snelheid toevoeren van een sterk vernevelde restolie aan katalysator-  
20 deeltjes met een gemiddelde deeltjesgrootte in het gebied van ongeveer 20 tot 150  $\mu m$  of minder, bijvoorbeeld niet meer dan ongeveer 120  $\mu m$  en met een oppervlakte in het gebied van 40 tot 120  $m^2/g$ . Katalysatordeeltjes met een gemiddelde deeltjesgrootte in het gebied van ongeveer 60 tot ongeveer 120  $\mu m$  komen in het bijzonder in aanmerking. De afmetingen van de druppeltjes vernevelde olie kan  
25 gelijk zijn aan of kleiner zijn dan de gemiddelde deeltjesgrootte van de katalysator. Het heeft echter de voorkeur dat de vernevelde toegevoerde olie een druppelgrootte geeft die overeenkomt met de verdeling van de deeltjesgrootte van de katalysator of kleiner is dan de gemiddelde deeltjesgrootte.  
30

Een zeer belangrijk aspekt van een succesvolle kraakbewerking van restolie in een stijgbuis hangt samen met het bereiken van een snelle thermische kalking van in het bijzonder asfalteneen, en een katalytische kalking van kraakbare dampvormige componenten en met het snel bereiken  
35 van een temperatuurverlaging van de suspensie waardoor thermische afbraak van produkten in de vorm van hoge kooksopbrengsten aanmerkelijk wordt verminderd. Om een duidelijker beeld te geven van de verbeterde omzetting van restolie in een stijgbuis volgens de uitvinding werd de volgende tabel samengesteld.

Tabel 1

Verdampingstijd voor vernevelde gereduceerde ruwe olie

5	<u>Druppelgrootte</u> <u>(micron)</u>	<u>Verdampingstijd</u> <u>(millisekonden)</u>
	300	85
	200	40
	100	9
10	50	3
	20	2
	10	1

15 Uit deze tabel blijkt dat een gereduceerde ruwe olie of restolie die is verneveld tot een druppelgrootte van 100  $\mu\text{m}$  of kleiner, zoals hierbij in het bijzonder gewenst is, een zeer korte verdampings-  
tijd van 9 millisekonden of minder heeft wanneer de olie in contact  
komt met katalysatordeeltjes met een temperatuur die tenminste gelijk  
is aan de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde olie.

20 De hierin ter sprake gebrachte concepten voor het regenereren van katalysator en het kraken in een stijgbuis ter verwerking van restolie en gereduceerde ruwe olie hebben betrekking op het verkrijgen van een hoge mate van gewenste produktselektiviteit ten koste van de productie van kooks en van minder gewenst gasvormige materiaal.

25 Uit de bovenstaande bespreking komt duidelijk naar voren dat op het moment van inspuiting van vernevelde olie en contact met een sus-  
pensie van katalysatordeeltjes met hoge temperatuur, alle volgrekties  
en wisselwerkingen in een zeer kort tijdsbestek van millisekonden tot  
ongeveer 1 seconde maar minder dan ongeveer 2 seconden plaatsvinden af-  
30 hankelijk van de procesparameters zoals temperatuur, verneveling van de  
toevoer, activiteit van de katalysator uitgedrukt in nuttige oppervlak-  
te en contactduur. Verder veranderen al deze omstandigheden tijdens het  
doorlopen van de stijgbuisreaktor op een wijze die bijdraagt aan de  
uiteindelijke gewenste produkten waaronder benzine, recirculaatolie en  
35 een hoeveelheid kooks, waarbij het proces plaats vindt in warmte-even-  
wicht. Wat vooral dient te worden vermeden blijkt een langdurig contact  
van kraakprodukten, waaronder di- en tricyclische aromatische stoffen  
met de hete katalysator te zijn omdat hierdoor afbraak van produkten  
dreigt en kooksvorming wordt vergroot. Een zeer snelle temperatuurver-  
40 laging na de verdamping en het kraken van de toevoer die binnen onge-

8520238

veer 2 seconden en bij voorkeur binnen ongeveer 1 seconde blijkt belangrijk voor het optimaliseren van de opbrengst aan benzine en recirculaatolieproducten. Dit wordt in het bijzonder bereikt wanneer de hierboven uiteengezette concepten van de verbeterde stijgbuisbewerking  
5 worden toegepast. Een snelle temperatuursverlaging tot binnen het gebied van 510 tot ongeveer 565°C is gewenst.

De hierboven besproken de voorkeur verdienende procesconcepten gaan gepaard met een snelle moleculaire expansie van dampvormige kraakproducten bij de aanvankelijk heersende hoge temperatuur hetgeen er  
10 automatisch toe bijdraagt dat in een fractie van een seconde een belangrijke verhoging van de snelheid van de gevormde suspensie samen met versnelling van de katalysatordeeltjes wordt bereikt. Wanneer het kraaken van restolie geschiedt volgens de aangeduide procesconcepten wordt een ongunstige radiale verdeling van de suspensie in de stijgbuis zo-  
15 veel mogelijk beperkt en worden dus klontering van de katalysator en andere plaatselijke concentraties van katalysatordeeltjes langs de stijgbuiswand die bijdragen tot een ongewenst hoge verhouding van katalysator tot olie vermeden.

De snelle verdamping en omzetting van restolie bij betrekkelijk  
20 hoge snelheid zoals hierin besproken blijkt samen te hangen met een zeer geringe drukval in de stijgbuis binnen een vertikaal boven de inlaatmondstukken gelegen beperkt gebied van minder dan ongeveer 3 m lang.

Deze omstandigheid van een geringe drukval blijkt het tegengestelde te  
25 zijn van wat wordt gevonden bij een slechte menging van toevoerolie en katalysator in de eerste gedeelten van een stijgbuis tot 1 m 50 of 3 m vanaf het begin. Het is dus duidelijk dat een hoge mate van verneveling van de toevoerolie een belangrijke procesparameter is evenals de verdeling daarvan langs de doorsnede van de stijgbuis in een patroon dat een  
30 onmiddellijk intensief verdampingscontact met katalysatordeeltjes bevordert voor de omzetting daarvan zoals hierin aangeduid. Een waaier-vormig patroon van 10 of 15 graden in verticale richting bij ongeveer 80 tot 150 graden in een richting loodrecht daarop blijkt een zeer intensief contact te geven.

35 Het invoeren van vernevelde olie met een hoge snelheid van ongeveer 150 m/s, min of meer zoals hierin in aanmerking genomen, blijkt niet schadelijk te zijn voor het proces. Bepaald is namelijk dat een invoersnelheid van vernevelde olie bij de uitgang van het mondstuk van 400 m/s op een afstand van 2,5 cm daarvan al is teruggevallen tot onge-  
40 veer 200 m/s en op een afstand van 5 cm van de punt van het mondstuk

tot slechts 105 m/s. Op 15 cm afstand is de snelheid teruggelopen tot 40 m/s. Volgens de werkwijze van de uitvinding geschiedt het kraken van een restolie in de stijgbuis in een zeer kort tijdsbestek van ongeveer 2,5 of niet meer dan ongeveer 1,5 sekonden, afhankelijk van de soort restolie en de door de katalysator veroorzaakte temperatuur wanneer de toevoerolie op minder dan 425°C en gebruikelijker beneden 260 of 315°C wordt voorverwarmd.

In de opstelling van fig.6 heeft het onderste gedeelte 82 van de stijgbuis een kleinere diameter dan het bovenste gedeelte 80 en zijn beide verbonden door het overgangsgedeelte 84. Gefluïdiseerde katalysatordeeltjes worden via buis 86 in het onderste smalle gedeelte van de stijgbuis gebracht. Beneden de katalysatorringang 86 wordt door leiding 88 die verbonden is met een verdeelring binnen de stijgbuis fluïdiserend gas in de stijgbuis gebracht. Leiding 90 die is voorzien van klep 92 maakt het mogelijk katalysator onder uit de stijgbuis af te tappen. Het met leiding 88 toegevoerde fluïdiserende gas kan bestaan uit gasvormige produkten van het katalytisch kraken waaruit voorlopers van benzine zijn afgescheiden en in plaats daarvan kan ook stoom worden gebruikt. Een fluïdiserend gasvormig materiaal zoals nafta van lage kwaliteit kan afzonderlijke of gemengd met gerecirculeerde gasvormige koolwaterstoffen worden gebruikt als fluïdiserend overgangsmedium om een geleidelijke richtingsverandering in de stroom hete katalysatordeeltjes te bewerkstelligen als een suspensie boven in het onderste gedeelte van de stijgbuis tot de mondstukingang in het verbrede stijgbuisgedeelte. Aansluitingen voor instrumenten kunnen in de stijgbuiswand zijn aangebracht en meer in het bijzonder boven het overgangsgedeelte 84 voor het bepalen van drukval en temperatuur van het werkende systeem.

Het toevoermondstuk omvat cilinder 94 met een beperkte gegroefde opening 96 in een cilindrische, warmte verspreidende mantel 98. Het inlaatstuk steekt door de stijgwand vlak boven het overgangsgedeelte van de stijgbuis, naar boven gericht in een gewenste hoek. Gevonden is dat een hoek van ongeveer 30 graden in deze specifieke uitvoeringsvorm bevredigend is. De toevoerolie wordt in het vernevelingsgedeelte van het mondstuk gebracht met of zonder een gasvormig verdunningsmiddel zoals stoom, lichte koolwaterstoffen of andere geschikte stoffen ter verlaaging van de partiële druk en/of de viscositeit van de olie die wordt ingebracht door leiding 100 die in verbinding staat met opening 102 zodat de door de opening binnenkomende zware olie terechtkomt op een vlak oppervlak 104 en daar druppels doet ontstaan die door een door leiding



106 en beperkte opening 108 met hoge snelheid binnenstromend gasvormig  
materiaal verder worden verkleind tot fijnere druppels. De vernevelde  
zware olie met de gewenste druppelgrootte die overeenkomt met de deel-  
tjesgrootte van de gefluïdiseerde katalysator zoals boven aangeduid  
5 en wordt gevormd buiten de stijgbuisreaktor, loopt met hoge snelheid  
door het cilindergedeelte van het mondstuksysteem en wordt aan het eind  
daarvan via gegroefde opening 96 toegevoerd. Voor het vormen van een  
waaivormig patroon van vernevelde oliedruppels in de stijgbuis kan  
gebruik worden gemaakt van een enkele groefopening. Er kunnen ook bij-  
10 voorbeeld twee groeven zijn die in een hoek van 90 graden met elkaar  
zijn opgesteld. Het verdient de voorkeur dat twee of meer van dergelij-  
ke mondstuksystemen met gelijke onderlinge afstand horizontaal langs de  
stijgbuis zijn aangebracht. Er kunnen bijvoorbeeld 3, 4 of meer van  
dergelijke mondstuksystemen zijn. Ook is het mogelijk zigzagsgewijs  
15 vertikaal twee of meer van de besproken mondstukopstellingen aan te  
brengen in een beperkt vertikaal gedeelte van de stijgbuisreaktor boven  
het overgangsgedeelte, zodat een gedeelte met zeer turbulent intensief  
contact tussen de sterk vernevelde olie en de naar boven stromende ka-  
talyatordeeltjes bij de gewenste hoge temperatuur die tenminste gelijk  
20 is aan de pseudo-kritische temperatuur van de olie wordt verkregen.

Het is ook mogelijk de opstelling van olietoevoermondstukken zoals  
besproken in een hoger gelegen gedeelte van de stijgbuisreaktorwand aan  
te brengen, niet meer dan ongeveer 3 m beneden de uitgang van de stijg-  
buis zodat de produktdamp van het thermisch en katalytisch kraken bij  
25 het uittreden uit de bovenkant van de stijgbuis snel van de katalysator  
kan worden gescheiden.

Nu aldus de vele uitvoeringsconcepten die bijdragen tot de nieuwe  
gecombineerde werkwijze volgens de uitvinding voor het verbeteren van  
de kwaliteit van zware olie zoals restolie, gereduceerde ruwe olie, af-  
30 getapte ruwe olie en dergelijke zijn besproken en bijzondere voorbeel-  
den in verband daarvan zijn beschreven dient te worden begrepen dat op  
grond daarvan geen beperkingen mogen worden opgelegd, behalve zoals  
aangeduid in de hierna volgende conclusies.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het omzetten van restolie met gefluïdiseerde katalysatordeeltjes, welke werkwijze omvat:

5 (a) het opwaarts door een reaktorzone in een stijgbuis leiden van een omhoogstromende suspensie van gefluïdiseerde katalysatordeeltjes bij verhoogde temperatuur;

(b) het vernevelen van een om te zetten restolietoever tot een druppelgrootte die overeenkomt met de deeltjesgrootte van de katalysatordeeltjes in de omhoogstromende suspensie;

10 (c) het toevoeren van de vernevelde restolie met een snelheid van meer dan 90 m/s waarbij deze in contact komt met de omhoogstromende suspensie van katalysatordeeltjes;

(d) het handhaven van de contacttemperatuur tussen de katalysatordeeltjes en de vernevelde restolietoever suspensie op een voldoende hoogte om tot 50% thermische omzetting van de vernevelde toegevoerde olie en katalytische omzetting daarvan in een grootteorde groter dan wat met een minder vernevelde toegevoerde olie bereikbaar is te verkrijgen; en

20 (e) het scheiden van de gesuspendeerde dampvormige produkten van stap (d) van de katalysatordeeltjes in een tijdsbestek van minder dan 2 seconden.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de invoersnelheid van de vernevelde olie binnen het gebied van 90 tot 400 m/s ligt.

25 3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de invoersnelheid van de vernevelde olie ongeveer 150 m/s is.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de mengsnelheid bij het contact tussen vernevelde olie en omhoogstromende katalysatorsuspensie de drukval in de stijgbuis voorbij het contactpunt beperkt tot niet meer dan ongeveer 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.

30 5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de drukval 3 m voorbij het toevoyerpunt van de vernevelde olie niet meer dan 0,07 kg/cm<sup>2</sup> bedraagt.

35 6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij vernevelde restolie met een druppelgrootte die overeenkomt met een katalysatordeeltjesgrootte gekozen uit het gebied van 20 tot 150  $\mu$ m als gemiddelde deeltjesgrootte in de omzettingszones van de stijgbuis wordt gebracht als een aantal afzonderlijke waaiervormige druppeldispersies waarbij deze in intensief contact met omhoog stromende gefluïdiseerde katalysatordeeltjes komt bij een temperatuur die voldoende boven de pseudo-kri-

tische temperatuur van de olietoevoer ligt om asfaltenen thermisch te kraken.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de gemiddelde deeltjesgrootte van de katalysator wordt gekozen uit het gebied van 60 tot 5 120  $\mu\text{m}$  en de druppelgrootte van de vernevelde olie gelijk is aan of kleiner is dan 120  $\mu\text{m}$ .

8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij verneveling van de toevoerolie plaatsvindt in tenminste twee opeenvolgende trappen buiten het kraakgebied van de stijgbuis en de vernevelde druppels vervolgens worden geleid door een beperkte verlengde omsloten zone die verbinding 10 heeft met een groefvormige toevoeropening in het einde van die zones, welke opening in het algemeen horizontaal in de doorsnede van de stijgbuis is gelegen, teneinde daarin te worden toegevoerd.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij de vernevelde olie met 15 hoge snelheid in een waaiervormig druppelpatroon dat algemeen schuin in de stijgbuis omhoog loopt wordt toegevoerd.

10. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij termische en katalytische omzetting van de vernevelde restolie plaatsvindt in een tijdsbestek binnen het gebied van 0,5 tot 1,5 seconden.

20 11. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij uit de suspensie in de stijgbuis afgescheiden katalysator koolwaterstofachtige afzettingen omvat die in twee opeenvolgende trappen van katalysatorregenerering worden verwijderd, waarbij de eerste trap voldoende in temperatuur is beperkt om een koolmonoxiderijk rookgas te produceren en hydrothermische 25 afbraak door gevormde stoom te minimaliseren en

de tweede stap van katalysatorregenerering een temperatuur heeft die voldoende boven die van de eerste trap ligt om kooldioxiderijke rookgassen te vormen in aanwezigheid van een voldoende overmaat zuurstofhoudend gas om koolstof op de katalysator vrijwel volledig te verwijderen in een atmosfeer met onbeperkte temperatuur zodat katalysatordeeltjes worden geproduceerd bij een temperatuur die gelijk is aan of 30 hoger is dan de pseudo-kritische temperatuur van de restolietoevoer.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de regenereringsbewerking van de katalysator in een gestapelde opstelling naast de stijgbuisopstelling plaatsvindt en de stijgbuis in een hoger gelegen gedeelte daarvan een grotere diameter heeft dan in een lager gelegen gedeelte 35 boven de ingang voor de vernevelde olie.

13. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de vernevelde restolie in contact wordt gebracht met katalysatordeeltjes die een oppervlakte 40 hebben in het gebied van 40 tot 100  $\text{m}^2/\text{g}$  onder omstandigheden die vol-

doende zijn om omzetting daarvan overeenkomstig de bovenste kromme van fig.5 te verkrijgen.

14. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de verneveling van de restolie tot kleine druppels en de temperatuur van een suspensie die wordt gevormd met hete katalysatordeeltjes voldoende zijn om een thermische splitsing van boven 570°C kokende en asfalt en asfaltenen omvattende oliecomponenten tot mono-, di- en tricyclische aromatische verbindingen die door hydrogenering en/of hydrokraken kunnen worden veredeld, te verkrijgen.

15 10 15. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de restolie wordt verneveld tot een druppelgrootte van 100  $\mu\text{m}$  of kleiner en de verdamping bij hoge temperatuur zodanig is dat deze binnen een seconde is voltooid.

16. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij thermische en katalytische omzetting van de sterk vernevelde restolie met gesuspendeerde hete katalysator binnen een seconde volledig is verlopen en de temperatuur van de gevormde dampvormige produktsuspensie wordt verlaagd tot het gebied van ongeveer 500°C tot ongeveer 565°C.

17. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de omzettingstemperatuur wordt verhoogd naarmate het asfaltgehalte van de toevoerolie hoger wordt en het regenereren van de katalysator geschiedt bij een temperatuur die voldoet aan de pseudo-kritische omzettingstemperatuur van de restolie.

18. Werkwijze voor het omzetten van een restgedeelte van ruwe olie met gefluïdiseerde katalysatordeeltjes van hoge temperatuur welke werkwijze omvat:

(a) het omhoog doen stromen van een suspensie van gefluïdiseerde katalysatordeeltjes met hoge temperatuur door een omzettingsgebied in een stijgbuis;

30 (b) het vernevelen van een om te zetten restolietoevoer tot een druppelgrootte die overeenkomt met of kleiner is dan de hete gesuspendeerde katalysatordeeltjes met een grootte in het gebied van 20 tot 200  $\mu\text{m}$ ;

35 (c) het toevoeren van de vernevelde restolie van stap (b) met een snelheid in het gebied van 90 tot 400 m/s waarbij deze in contact wordt gebracht met de omhoog stromende suspensie van hete katalysatordeeltjes, aanvankelijk bij een temperatuur die tenminste gelijk is aan de pseudo-kritische temperatuur van de restolie;

40 (d) het verschaffen van een aanvankelijk voldoende hoge temperatuur van het contact tussen de katalysatordeeltjes en de vernevelde

restolie om de asfaltcomponenten in de restolie te verkleinen en tot 50% thermische omzetting van de vernevelde olie te verkrijgen en het doen plaatsvinden van katalytische omzetting van in de omhoog stromende suspensie gevormde oliedampen waarbij de temperatuur van de suspensie  
5 wordt verlaagd, en

(e) het afscheiden van dampvormige koolwaterstofachtige omzettingsprodukten van stap (d) van katalysatordeeltjes nadat het stijgbuisgebied in een tijdbestek van minder dan ongeveer 2 sekonden is doorlopen.

10 19. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de toevoersnelheid van de restolie in de katalysatorsuspensie ongeveer 150 m/s bedraagt.

20. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de snelheid van contact tussen de toegevoerde vernevelde olie en de katalysatorsuspensie de drukval in de stijgbuis beperkt tot niet meer dan 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.

15 21. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de drukval op ongeveer 3 m voorbij het inlaatpunt van de vernevelde olie niet meer dan ongeveer 0,07 kg/cm<sup>2</sup> bedraagt.

22. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de restolie in de omzettingszone van de stijgbuis wordt gebracht in de vorm van een aantal  
20 afzonderlijke waaivormige druppeldispersies over de stijgbuiszone voor intensief contact met omhoogstromende gefluïdiseerde katalysatordeeltjes bij een temperatuur die voldoende boven de pseudo-kritische temperatuur van de toegevoerde olie ligt dat asfaltene in de olie thermisch worden gekraakt.

25 23. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de gemiddelde deeltjesgrootte van de katalysator binnen het gebied van 20 tot 120  $\mu$ m ligt en de restolie wordt verneveld tot druppels met een doorsnede van 100  $\mu$ m of kleiner.

24. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij verneveling van de  
30 toegevoerde olie plaatsvindt buiten het kraakgebied van de stijgbuis en de gevormde vernevelde oliedruppels vervolgens door een verlengde omsloten zone die verbinding geeft met een nauwe verlengde opening in de dwarsdoorsnede aan het eind daarvan die horizontaal in de dwarsdoorsnede van de stijgbuis is gelegen, worden geleid.

35 25. Werkwijze volgens conclusie 24, waarbij de vernevelde olie uit de verlengde opening wordt toegevoerd met een snelheid boven 90 m/s in een horizontaal waaivormig druppelpatroon dat in het algemeen in de stijgbuis schuin omhoog is gericht.

26. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij thermische en katalytische omzetting van de vernevelde restolie met de gesuspendeerde kataly-  
40 tische omzetting van de vernevelde restolie met de gesuspendeerde kataly-

lysator in de stijgbuis volledig plaatsvindt in een tijdsbestek binnen het gebied van 0,5 tot 1,5 seconden.

27. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de van de koolwaterstofprodukten afgescheiden katalysator die koolwaterstofachtige afzettingen omvat door twee opeenvolgende katalysatorregenereringstrappen wordt geleid, waarbij de eerste trap voldoende in verbrandingstemperatuur is beperkt om een koolmonoxiderijk rookgas te vormen waarbij hydrothermische afbraak van de katalysator in aanwezigheid van gevormde stoom is geminimaliseerd en van de tweede katalysator-regenereringstrap de verbranding voldoende wordt bevorderd om kooldioxiderijke rookgassen van hoge temperatuur te vormen die zuurstof omvatten waarbij koolstof op de katalysator vrijwel volledig wordt verwijderd onder vorming van katalysatordeeltjes met een temperatuur die tenminste gelijk is aan de pseudo-kritische temperatuur van de restolietoevoer.

28. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de katalysatordeeltjes een oppervlakte hebben binnen het gebied van 40 tot 100 m<sup>2</sup>/g en de temperaturomstandigheden voldoende zijn om een omzetting van de olietoevoer te verkrijgen die overeenkomt met de bovenste kromme van fig.5.

29. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de verneveling van de restolie tot kleine druppeltjes van minder dan 100 µm en de temperatuur van de suspensie van vernevelde olie en katalysator voldoende zijn om in een onderdeel van een seconde splitsing te verkrijgen van boven 570°C kokende bestanddelen die asfalt en asfalteneen omvatten onder vorming van mono-, di- en tricyclische aromatische componenten in het koolwaterstofprodukt.

30. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij thermische en katalytische omzetting van de sterk vernevelde restolie met de katalysatorsuspensie de temperatuur van de gevormde suspensie van damp en katalysator in de stijgbuis verlaagt tot in het gebied van ongeveer 500°C tot ongeveer 565°C.

31. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de omzettingstemperatuur wordt verhoogd naarmate het asfaltgehalte van de restolie hoger is en regenerering van de katalysator wordt voltooid bij een temperatuur die voldoet aan de pseudo-kritische conversietemperatuur van de restolie met het hogere asfaltgehalte.

-----

FIG.3

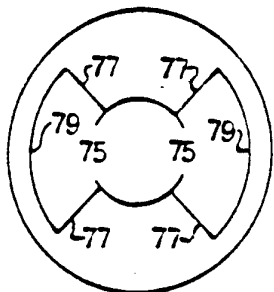
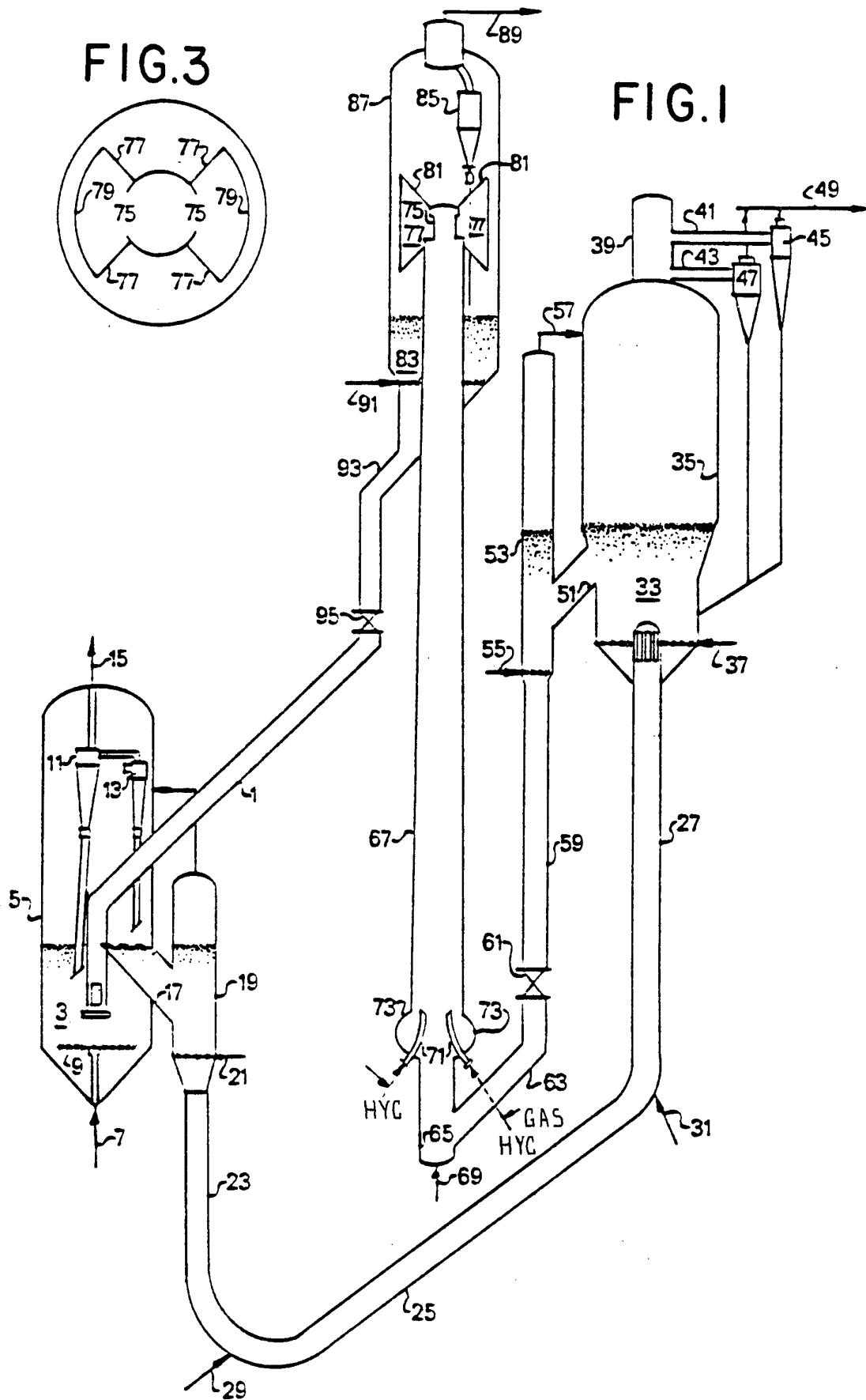


FIG.1



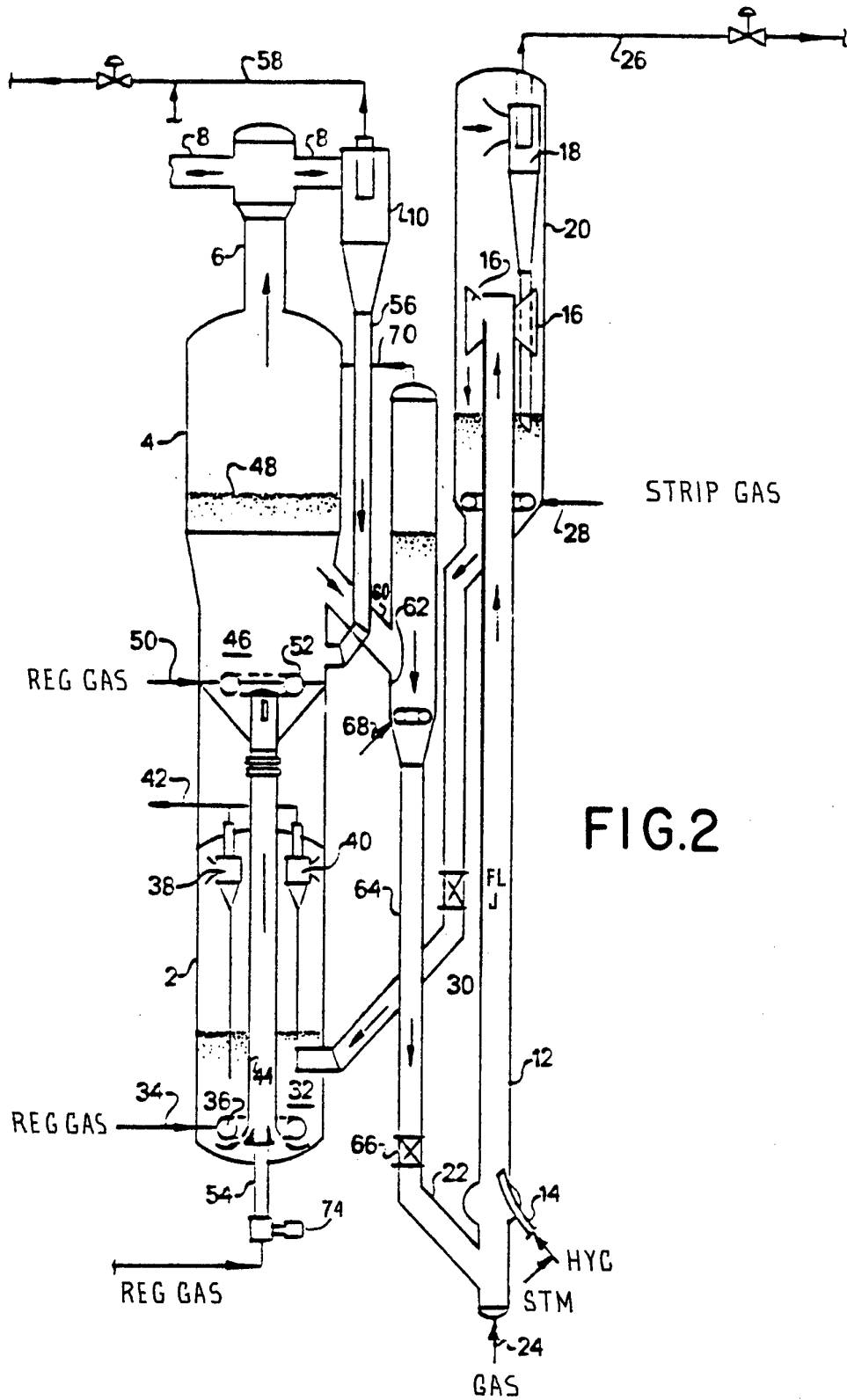


FIG.2



FIG.4

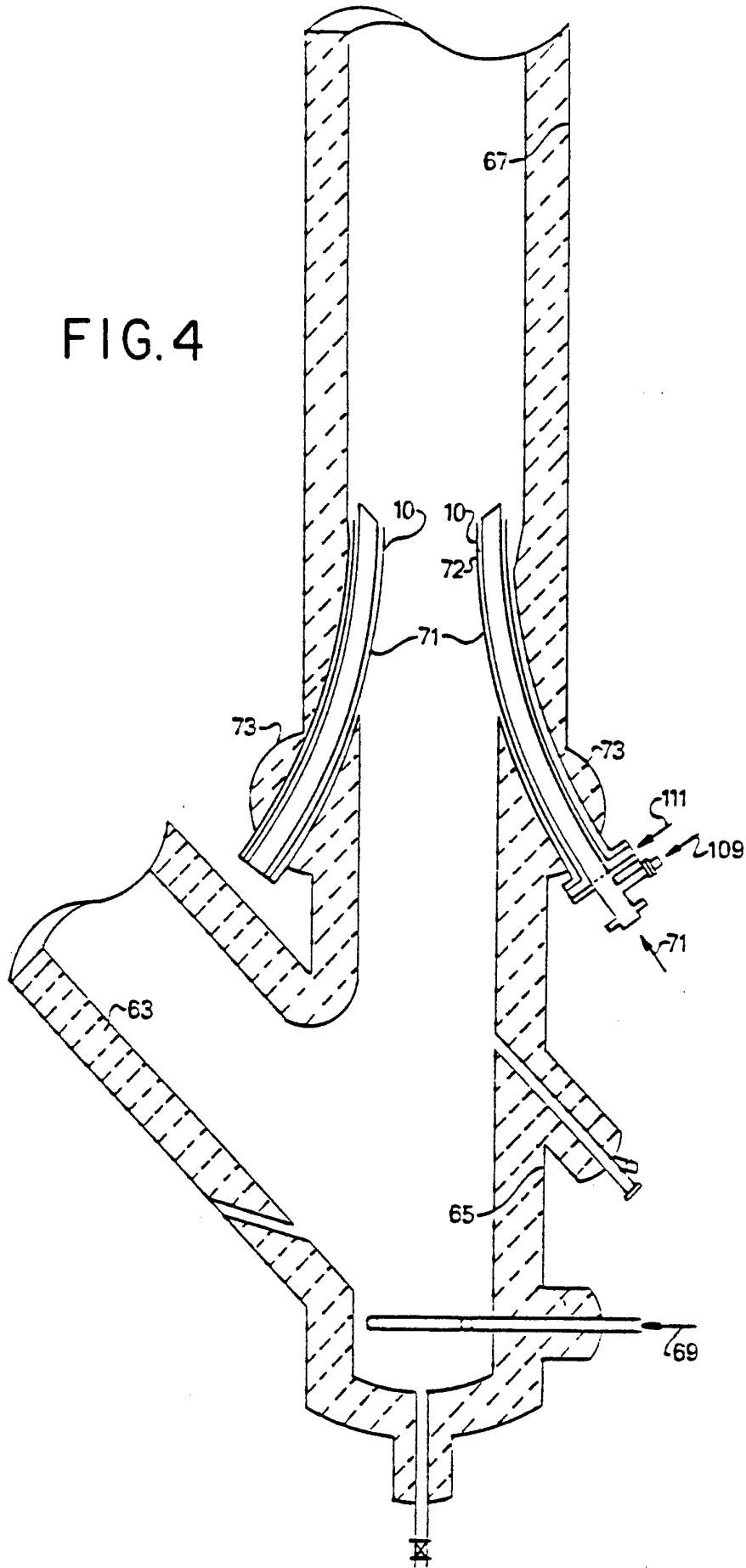
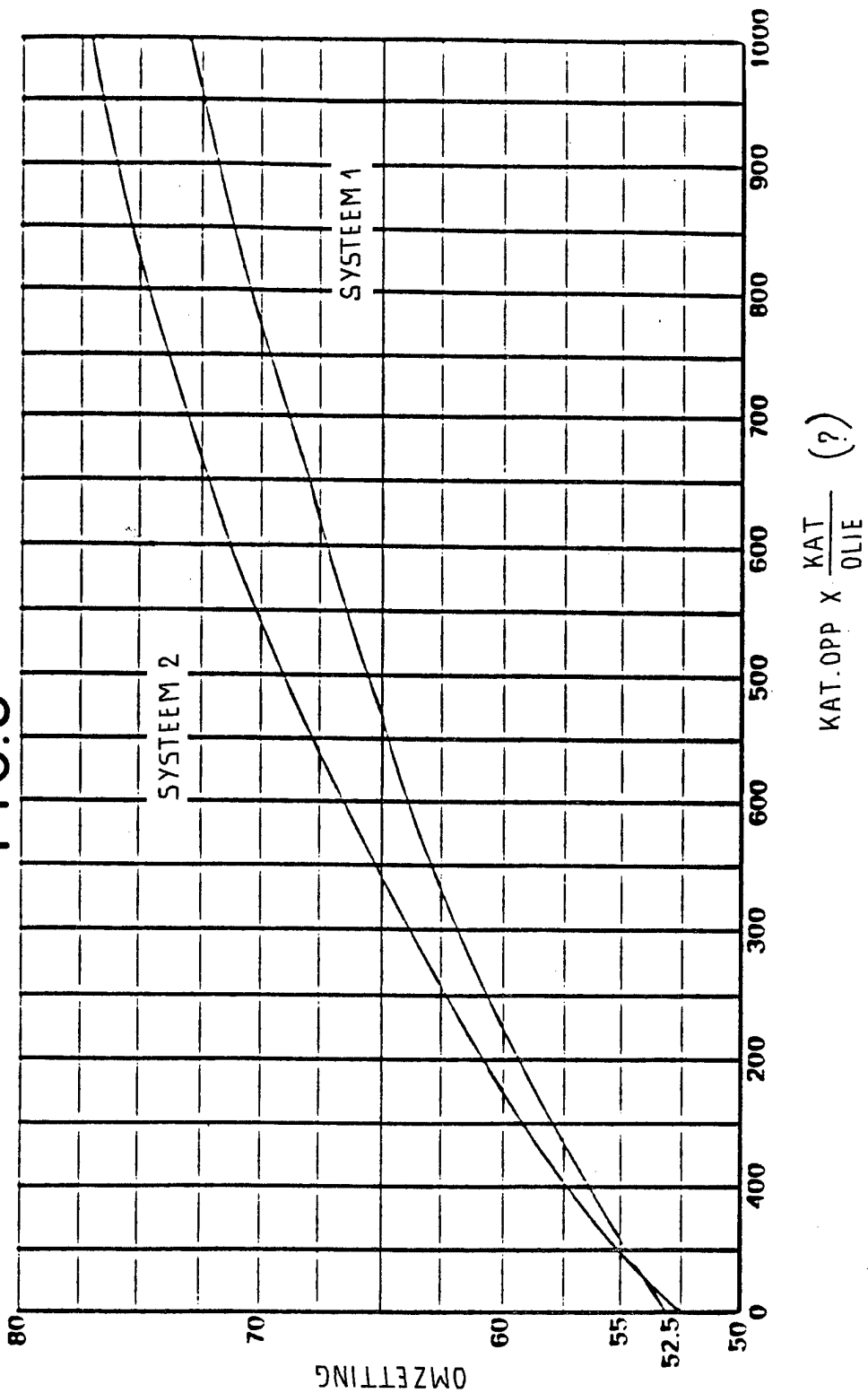


FIG.5



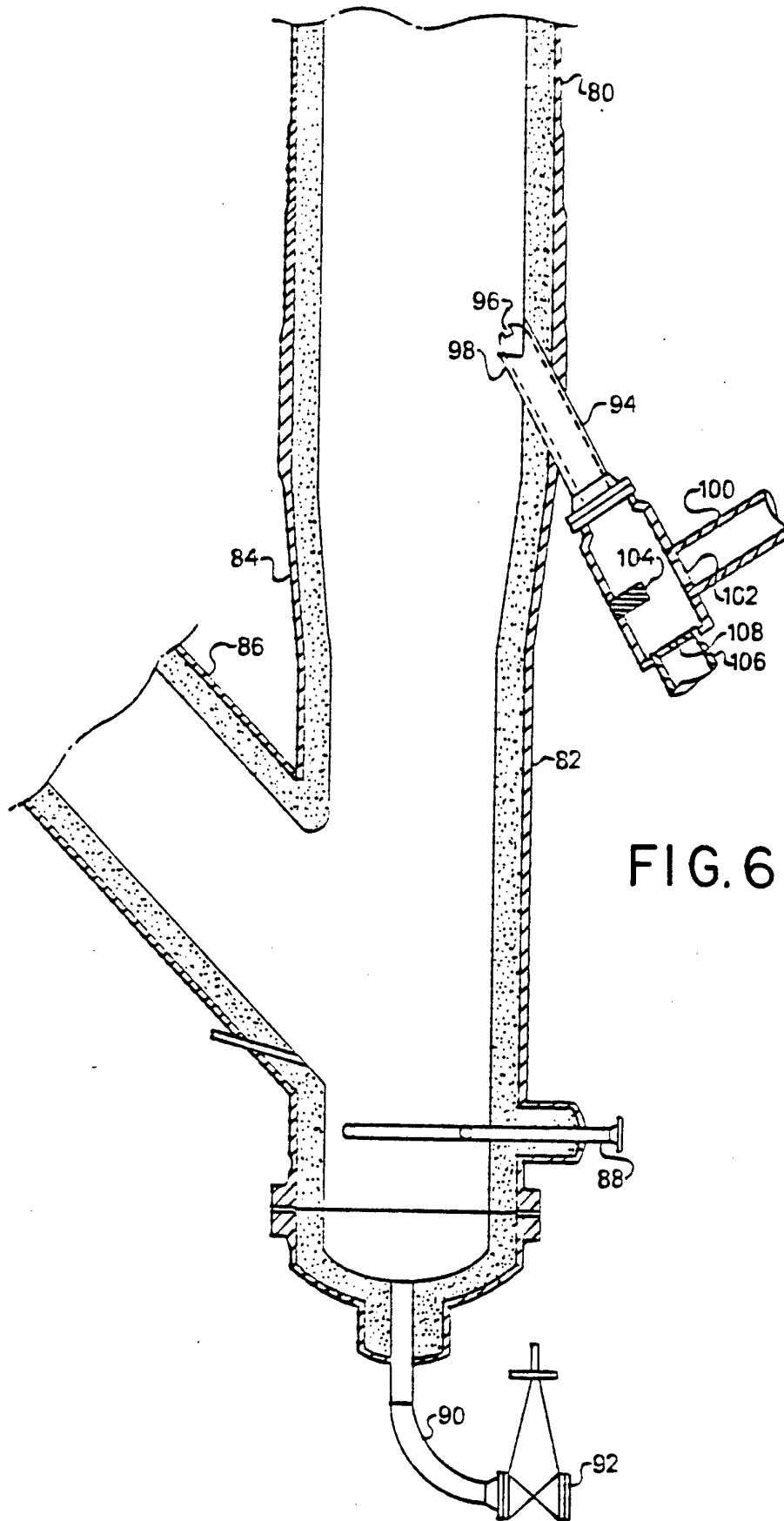


FIG. 6