



**NORGE**

(19) [NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 162246**

(51) Int Cl \* **C 10 G 11/18**

(83)

(21) Patentsøknad nr **803423**  
(22) Inngivelsesdag **13.11.80**  
(24) Løpedag **13.11.80**  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr

(86) Int inngivelsesdag og int søknads nr -

(85) Videreføringdag -

(41) Alment tilgjengelig fra **15.05.81**

(44) Utlegningsdag **21.08.89**

(71)(73) Søker/Patenthaver **ASHLAND OIL, INC.**,  
Ashland Drive,  
Russell, KY 41169,  
USA.

(72) Oppfinner **GEORGE D. MYERS** (avdød),  
**LLOYD E. BUSCH**, Ashland, KY,  
USA.

(74) Fullmektig **Siv.ing. Lars Brevig**,  
Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

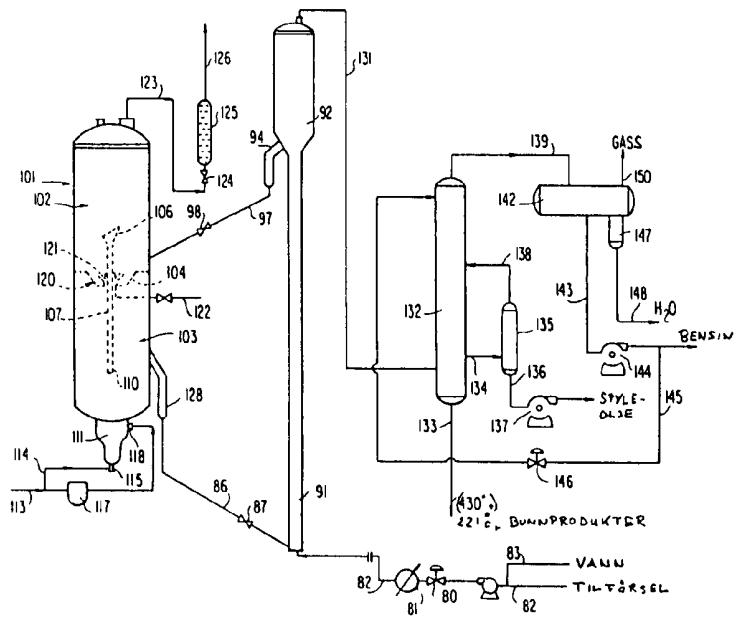
(30) Prioritet begjært **14.11.79, US, nr. 94217.**

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREM GANGSMÅTE FOR ØKONOMISK OMDANNELSE  
AV KARBOMETALLHOLDIGE OLJER TIL LETTERE  
PRODUKTER.**

(57) Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en fremgangsmåte hvor man gjennom ledning (82) tilfører en karbo-metallholdig olje med et karbonresiduum etter pyrolyse på minst ca. 1 og som inneholder minst 4 deler pr. million av nikkelekvivalenter av tungmetaller. Krakningskatalysator tilføres gjennom ledning (86). Den karbo-metallholdige oljen og katalysatoren bringes sammen til en blanding som krakkes i en reaktor (91) som er av den progressive strøm-typen. Ifølge en utførelse tilføres vann gjennom ledning (83) og blandes med den karbo-metallholdige oljen før man fører blandingen inn i reaktoren (91). Etter gjennomgang gjennom omdannelsesreaktor (91) vil den resulterende strøm av krakkede produkter og andre damper skilles fra katalysatoren i et separasjonskammer (92). Ifølge en foretrukken utførelse innbefatter dette kammer anordninger for ballistisk separasjon som gjør at nevnte strøm av produkter får en brå forandring med hensyn til retning i forhold til katalysatorpartiklene. Etter at man har fjernet adsorberte hydrokarboner fra de innvundne katalysatorpartikler, føres disse via rør (97) til en regenerator (101) hvor koks som er avsatt på katalysatoren under krakkingen, brennes av i minst én regenereringssone med oksygenholdig og forbrenningsunderstøttende gass under slike betingelser med hensyn til tid, temperatur og atmosfære, til at man reduserer karboninnholdet på katalysatoren til ca. 0,25 vekt-% eller mindre, samtidig som man danner gassformede forbrenningsprodukter som består av CO og/eller CO<sub>2</sub>. Ifølge en foretrukken utførelse blir i det minste hovedmengden av koksen brent av i en regenereringssone mens det molare forhold mellom CO og CO<sub>2</sub> holdes på et nivå på minst 0,25. Ifølge en foretrukken utførelse er regeneratoren (101) delt i et øvre kammer (102) hvor katalysatoren blir delvis regenerert og et nedre regenereringskammer (103) hvor regenereringen er fullstendig. Regenerert katalysator returneres via det ovennevnte rør (86) til omdannelsesreaktor (91) for krakking av ytterligere tilført karbo-metallholdig olje.

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr. 2427112, 4162213.**



Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåte for økonomisk omdannelse av karbometallholdige oljer til lettere produkter.

5 Bensin og andre flytende karbonbrennstoffer eller -drivstoffer koker vanligvis i området 37,7 til 343,3°C. De råoljer fra hvilke nevnte brennstoffer fremstilles inneholder imidlertid en blanding av hydrokarboner og andre forbindelser som varierer meget sterkt med hensyn til molekylvekt og  
10 følgelig koker innenfor et meget bredt temperaturområde. Det er f.eks. kjent råoljer hvor 30-60% eller mer av oljens totale volum består av forbindelser som koker ved temperaturer over 343,3°C. Blant slike råoljer finnes enkelte typer hvorfra 10-30% eller mer av det totale volum består av forbindelser som har så høy molekylvekt at de koker over  
15 551,6°C eller i det minste ikke vil koke under nevnte temperatur ved atmosfærisk trykk.

På grunn av at disse relativt høytkokende komponenter i råoljen ikke egner seg for tilsetning i bensin eller andre  
20 flytende hydrokarbonbrennstoffer, så er det i petroleumsindustrien utviklet fremgangsmåter for krakking eller nedbrytning av molekyler med høy molekylvekt til mindre molekyler som koker innenfor et passende kokeområde. Den krakkingsprosess som er mest anvendt for dette formål, er den såkalte væskedkatalytiske krakkingsprosessen (i det etterfølgende kalt FCC-prosessen). Skjønt denne prosessen er høyt  
25 utviklet og man kjenner mange modifierende former og variasjoner, så har de ett felles trekk, dvs. at et fordampet hydrokarbonholdig utgangsmateriale nedbrytes ved en forhøyet temperatur ved kontakt med en krakkingskatalysator som er suspendert i dampene av utgangsmaterialet. Når man har  
30 oppnådd den ønskede grad av reduksjon med hensyn til molekylvekt og kokepunkt, så skilles katalysatoren fra de ønskede produkter.

35 I sin naturlige tilstand inneholder råolje en rekke forbindelser som har en tendens til å skape problemer i nevnte

162246

2

prosesser, og bare en del av disse problemskapende forbindelsene kan økonomisk fjernes fra råoljen. Blant nevnte forbindelser kan nevnes koksforløperforbindelser (såsom asfaltener, polynukleære aromatiske forbindelser, etc.), tungmetaller (såsom nikkell, vanadium, jern, kobber, etc.), lettere metaller (såsom natrium, kalium, etc.), svovel, nitrogen og andre. Visse av disse forbindelsene såsom de lettere metallene, kan økonomisk fjernes ved en avsaltning, og dette inngår rutinemessig ved forbehandling av råoljer som etterpå skal væskekatalytisk krakkes. Andre forbindelser såsom koksforløpere, asfaltener, o.l., har en tendens til å brytes ned til koks under krakkingen, og denne koksen avsetter seg på katalysatoren og svekker kontakten mellom utgangsmaterialet og nevnte katalysator, hvorved sistnevntes virkning eller aktivitet svekkes. Tungmetallene overføres nesten kvantitativt fra utgangsmaterialet til katalysatoroverflaten.

Hvis katalysatoren brukes om og om igjen for bearbeiding av nytt utgangsmateriale, og dette er vanligvis tilfelle, så kan tungmetallene akkumulere seg på katalysatoren i så høy grad at de ugunstig endrer sammensetningen på denne og/eller dens aktivitet eller effekt på utgangsmaterialet. Således har f.eks. vanadium en tendens til å danne visse typer av flussmidler med enkelte komponenter som vanligvis brukes i FCC-katalysatorer, hvorved man senker smeltepunktet på deler av katalysatorpartiklene tilstrekkelig til at disse begynner å sintre og blir ineffektive som krakkingskatalysatorer. Akkumuleringen av vanadium og andre tungmetaller, da spesielt nikkell, har også en tendens til "å forgifte" katalysatoren. De har en tendens i variabel grad til å fremme for sterk dehydrogenering og aromatisk kondensasjon, noe som resulterer i en for stor produksjon av karbon og gasser hvorved man senker utbyttet av flytende brennstoffer. En olje enten dette er en råolje eller en råoljefraksjon eller en annen olje som har spesielt høyt innhold av nikkell og/eller andre metaller med tilsvarende opptreden, samtidig som de inneholder

relativt store mengder av koksforløpere, vil her bli betegnet som en karbometallholdig olje, og slike oljer vil alltid representere problemer i raffineringsindustrien.

5 Vanligvis kan den koksdannende tendensen eller innholdet av koksforløpere i en olje bestemmes ved at man undersøker vektinnholdet av karbon som blir igjen etter at en prøve av oljen er blitt pyrolysert. I raffineringsindustrien har man vanligvis akseptert denne verdien som et mål på den grad i  
10 hvilken en gitt olje har en tendens til å danne ikke-katalytisk koks når oljen brukes som utgangsmateriale i en katalytisk krakker. Det er anerkjent to forskjellige prøver, dvs. Conradson Carbon- og Ramsbottom Carbon-prøvene, og den sistnevnte er beskrevet i ASTM prøve nr. D524-76. Under  
15 vanlig FCC-praksis vil en Ramsbottom-karbonverdi av størrelsesorden på 0,1 til 1,0 være en indikasjon på at utgangsmaterialet er akseptabelt. Foreliggende oppfinnelse angår bruken av hydrokarbonutgangsmaterialer som har høyere Ramsbottom-karbonverdier og således har en betydelig sterkere  
20 tendens til koksdannelse enn vanlige utgangsmaterialer.

Ettersom de forskjellige tungmetallene ikke alle er like sterke som katalysatorgifter, så er det vanlig å uttrykke forgiftningsaktiviteten for en olje inneholdende ett eller  
25 flere forgiftende metaller, med hensyn til mengden av ett enkelt metall som anses å ha den høyeste potensielle forgiftningsaktivitet. Således kan tungmetallinnholdet i en olje uttrykkes ved hjelp av følgende formel (som er tatt etter W.L. Nelson i Oil and Gas Journal, side 143,  
30 23.10.1961), hvor innholdet av hvert enkelt metall er uttrykt av deler pr. million av nevnte metall, og dette er uttrykt som metall på vektbasis basert på vekten av utgangsmaterialet:

35 
$$\text{Nikkelekvivalenter} = \text{Ni} + \frac{\text{V}}{4,8} + \frac{\text{Fe}}{7,1} + \frac{\text{Cu}}{1,23}$$

162246

4

Ifølge vanlige kjente FCC-prosesser så kan et tungmetallinnhold i utgangsmaterialet reguleres ved et relativt lavt nivå, dvs. 0,25 ppm nikkelekvivalenter eller mindre. Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåter for bearbeiding av utgangsmaterialer som inneholder vesentlig større mengder av metaller, og som følgelig har betydelig høyere potensial for akkumulering på og forgiftning av katalysatoren.

Den ovennevnte formelen kan også brukes som et mål på akkumulering av tungmetaller på krakkingskatalysatoren, bortsett fra at metallmengden som brukes i formelen er basert på vekten av katalysatoren (uten fuktighet) istedenfor på vekten av utgangsmaterialet. I vanlig FCC-praksis hvor man har en sirkulasjon av katalysatoren og hvor denne brukes om og om igjen for bearbeiding av utgangsmaterialet, og hvor man periodevis eller kontinuerlig tar ut mindre mengder og tilsetter ny ubrukt katalysator, så må metallinnholdet i katalysatoren holdes på et nivå som vanligvis ligger i området fra 200 til 600 ppm nikkelekvivalenter. Foreliggende fremgangsmåte angår bruken av katalysatorer med vesentlig høyere metallinnhold, og som følgelig har langt større tendens enn normalt til å fremme dehydrogenering, aromatisk kondensasjon, gassproduksjon eller koksdannelse. En slik høyere metallakkumulering er vanligvis ansett å være høyt ugunstig under en FCC-prosess.

Man har lenge hatt interesse av og et ønske om å kunne omdanne karbometallholdige oljer til bensin og andre flytende brennstoffer. Det ble f.eks. i 1950-årene antydnet at en rekke karbometallholdige oljer kunne med hell omdannes til bensin og andre produkter ved hjelp av den såkalte Houdresidprosess. I denne fremgangsmåten bruker man katalysatorpartikler av "granulær størrelse" (mye større enn det man vanligvis bruker i en FCC-katalysator), i et kompakt sjikt, mer enn å suspendere katalysatorpartiklene i utgangsmaterialet og produktdamper i et hvirvelsjikt.

Skjønt den nevnte Houdresid-prosessen representerte et skritt fremover med hensyn til problemer med metallforurensning og koksdannelse, så var produktiviteten relativt begrenset. På grunn av at selve driften var uøkonomisk, så er den første Houdresid-enheten ikke lenger i drift. I løpet av de 25 år som er gått siden Houdresid-prosessen ble innført kommersielt, har man stadig vært på jakt etter egnede modifikasjoner eller alternativer til FCC-prosessen som kunne muliggjøre en kommersiell drift av reduserte råoljer o.l. I løpet av denne perioden er det foreslått en rekke forbedringer, enkelte av disse er kommersielt blitt utnyttet. Flere av de foreslåtte prosesser innbefatter at man behandler tungolje-utgangsmaterialet for å fjerne metallene fra oljen før krakking, noe som f.eks. kan gjøres ved hydrobehandling, oppløsningsmiddelekstraksjon og kompleksdannelse med Friedel-Crafts-katalysatorer, men alle disse typer teknikk er blitt kritisert for å være for uøkonomiske. Andre fremgangsmåter innbefatter en kombinasjon av enheter for såkalt "skitten olje" og "ren olje". I andre fremgangsmåter blander man restoljer med gassoljer og regulerer mengden av restoljer i blandingen i forhold til likevektstrykkavlastningsfordampningstemperaturen i bunnen av krakkingsenheter av stigetyper som brukes i en slik prosess. Andre fremgangsmåter underkaster utgangsmaterialet en mild forbehandling med hydrokrakking eller hydrobehandling før utgangsmaterialet føres inn i krakkingsenheten. Det har også vært foreslått at man kunne kontakte en karbometallholdig olje såsom en redusert råolje med oppvarmede takonittpellets for derved å få fremstilt bensin. Det ovennevnte er kun ment som et lite utvalg av de mange fremgangsmåter som har vært foreslått i patentlitteraturen og i tekniske rapporter.

Uansett de store anstrengelser som har vært gjort for å frembringe en fremgangsmåte som unngår de vanskeligheter som er nevnt ovenfor, så står den vanlige kjente FCC-prosessen i dag som et taust vitnesbyrd på de vanskeligheter man har under krakking av karbometallholdige oljer, og hvor vanskelig

162246

6

det er å utvikle en fremgangsmåte som både er økonomisk og praktisk gjennomførbar. Enkelte typer råoljer er relativt frie for koksforløpere eller tungmetaller eller begge deler, og de mest brysomme komponentene i oljen er for mesteparten konsentrert i de høyestkokende fraksjoner. Det har således vært mulig å unngå i høy grad problemene med koksdannelse og med tungmetaller ved å se bort fra det utbytte av flytende brennstoffer som eventuelt ville være tilgjengelig i disse høyestkokende fraksjoner. Vanlig FCC-praksis har følgelig vært at man anvender som utgangsmateriale den fraksjon av råoljen som koker fra 343,3 til 537,7°C, idet denne fraksjon i alt vesentlig er fri for koksforløpere og tungmetaller. Et slikt utgangsmateriale som ofte betegnes som "vakuulgassolje" (VGO), blir vanligvis fremstilt fra råoljen ved å avdestillere de fraksjoner som koker under 343,3°C ved atmosfærisk trykk, og så utskille ved ytterligere vakuumdestillasjon fra de tyngre fraksjoner en fraksjon som koker mellom 343,3 og 551,6°C.

Nevnte vakuulgassolje brukes så som utgangsmateriale for en vanlig FCC-prosess. De tyngre fraksjoner vil normalt bli anvendt for en rekke andre forskjellige formål, f.eks. for fremstilling av asfalt, residuale brenseloljer, nr. 6 brenselolje eller en bunker C-brenselolje for skip. En slik bruk av oljen representerer indirekte et stort tap fordi det i dag er utviklet en rekke fremgangsmåter hvor man fremstiller tilsvarende produkter fra kull og skiferoljer. Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte hvor man samtidig krakker disse tyngre fraksjonene som inneholder vesentlige mengder av både koksforløpere og tungmetaller og eventuelt andre problemskapende komponenter, sammen med lettere oljer, hvorved man øker det totale utbyttet av bensin og andre flytende hydrokarbonbrennstoffer fra en gitt mengde råolje. Som nevnt ovenfor representerer foreliggende fremgangsmåte intet første forsøk på å utvikle en slik fremgangsmåte, men det er stadig et kontinuerlig behov for en slik fremgangsmåte når man ser på de vanskeligheter som



eksisterer med hensyn til krakking av karbometallholdige utgangsmaterialer. Foreliggende fremgangsmåte er enestående ved at de unngå en rekke av de problemer som tidligere var forbundet med krakking av karbometallholdige oljer på en økonomisk og teknisk gjennomførbar måte.

Foreliggende oppfinnelse er bemerkelsesverdig ved at den tilveiebringer en relativt enkel og høyproduktiv fremgangsmåte for omdannelse av et karbometallholdig utgangsmateriale såsom f.eks. en redusert råolje eller lignende til forskjellige lettere produkter såsom bensin. Det karbometallholdige utgangsmaterialet består av eller er sammensatt av oljer som koker over 343,3°C. En slik olje eller i det minste den del av den som koker over nevnte temperatur, er karakterisert ved et tungmetallinnhold på minst 4, fortrinnsvis mer enn 5, og mest foretrukket minst 5,5 ppm nikkelekvivalenter pr. vekt, og ved en karbonrest ved pyrolyse på minst 1%, fortrinnsvis minst 2 vekt-%. I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse blir det karbometallholdige utgangsmaterialet i form av en pumpbar væske, bragt i kontakt med en varm omdannelseskatalysator i et vektforhold mellom katalysator og utgangsmateriale, som ligger i området 3 til 18, fortrinnsvis mer enn 6.

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse blir det karbometallholdige utgangsmaterialet bragt i kontakt med ett eller flere ytterligere materialer som innbefatter mer spesielt flytende vann i et vektforhold i forhold til utgangsmaterialet som varierer fra 0,04 til 0,15, mer foretrukket fra 0,04 til 0,1 og mest foretrukket fra 0,05 til 0,1. Slike ytterligere materialer og heri inngår flytende vann, kan bringes i blanding med utgangsmaterialet før, under eller etter at man har blandet utgangsmaterialet med den forannevnte katalysator, enten etter, men fortrinnsvis før man fordamper utgangsmaterialet.

162246

8

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for økonomisk omdannelse av karbometallholdige oljer til lettere produkter, innbefattende:

- I. tilveiebringelse av en tilførsel inneholdende materiale som koker over  $343,3^{\circ}\text{C}$  og som er kjennetegnet ved en karbonrest ved pyrolyse på minst 1 vekt-%, og som inneholder minst 4 ppm nikkelekvivalenter av tungmetall(er);
  - II. føring av nevnte tilførsel sammen med krakkingskatalysator i en reaktor av progressiv strømtipe, hvilken reaktor har et avlangt reaksjonskammer som i det minste delvis er vertikalt eller skråttstilt;
  - III. separering av katalysatoren fra katalysatorkrakkingsproduktene;
  - IV. stripping av den separerte katalysatoren;
  - V. regenerering av katalysatoren; og
  - VI. resirkulering av den regenererte katalysatoren til reaktoren for kontakt med frisk tilførsel,
- og denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved at man
- a) bringer nevnte tilførsel sammen med vann i et vektforhold i forhold til tilførsel fra 0,04 til 0,15;
  - b) danner en strøm inneholdende en blanding av nevnte tilførsel, katalysator og damp som resulterer fra fordampningen av vannet; og
  - c) fører strømmen gjennom reaktoren ved en lineær hastighet på minst 7,62 m pr. sek. i en dampoppholdstid i området 0,5 til 10 sekunder ved en reaksjonskammerutløpstemperatur på  $523,9$  til  $704,4^{\circ}\text{C}$  og under et trykk på 0,71 til 3,51

162246

9

kg/cm<sup>2</sup> absolutt, slik at det forårsakes en omdannelse pr. passasje i området 60 til 90% mens koks dannes i mengder i området 6 til 14 vekt-% basert på frisk tilførsel, og hvorved koks avsettes på katalysatoren i mengder i området 0,3 til 3 vekt-%.

5

Utgangsmaterialet eller tilførselen, katalysatoren og vannet (dvs. i form av flytende vann eller i form av damp fremstilt ved en fordampning av flytende vann i kontakt med utgangsmaterialet), kan tilføres på ett eller flere punkter i en reaktor av den progressive strømtypen. Mens blandingen av utgangsmaterialer, katalysatoren og dampen som er fremstilt ved fordampning av det flytende vann, strømmer gjennom reaktoren så vil utgangsmaterialet underkastes en omdannelse som innbefatter en krakking. Reaktoren innbefatter et forlenget reaksjonskammer eller stigerør, hvilket kammer i det minste delvis er vertikalt eller skråttstilt, og hvor utgangsmaterialet, katalysatoren, dampen og de resulterende produkter holdes i kontakt med hverandre mens det hele strømmer som en fortennet fase eller strøm ved en lineær hastighet på minst 7,62 m og fortrinnsvis 10,67 m pr. sekund, og i en dampoppholdstid i området 0,5 til 10 sek., fortrinnsvis 6 sek. eller mindre, og mest foretrukket 3 sek. eller mindre. Reaksjonen utføres fortrinnsvis ved en temperatur på 529,4 til 648,9°C målt ved utgangen av reaksjonskammeret, under et totaltrykk på fortrinnsvis 1,05 til 2,46 kg/cm<sup>2</sup> absolutt, under betingelser som er tilstrekkelig strenge til at det oppnås en omdannelse pr. omgang eller passasje fortrinnsvis i området 70 til 85 volum-%, og hvor det avsettes koks på katalysatoren i mengder på fortrinnsvis minst 0,5 vekt-%. Den totale mengde med hensyn til koksproduksjon basert på vekten av friskt utgangsmateriale varierer fra 4 til 14 vekt-%. Fremgangsmåten kan opereres under de ovenstående betingelser når disse er utilstrekkelige med hensyn til å fordampe reaktortilførselen.

35

162246

10

Ved slutten av den bestemte oppholdstiden skilles katalysatoren fra i det minste en vesentlig del av strømmen omfattende nevnte katalysator og damp og resulterende krakkingsprodukter dannet i det avlange reaksjonskammeret. Etter stripping og regenerering returneres katalysatoren til reaktoren for kontakt med frisk tilførsel.

Avhengig av hvordan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir gjennomført, kan man oppnå én eller flere av de følgende fordeler. Hvis det er ønskelig, og foretrukket, så kan fremgangsmåten gjennomføres uten tilsatt hydrogen i reaksjonskammeret. Hvis det er ønskelig, og foretrukket, kan fremgangsmåten gjennomføres uten en hydrobehandling på forhånd av utgangsmaterialet og/eller annen bearbeiding for fjerning av asfaltener eller metaller fra utgangsmaterialet, og dette er tilfellet selv når den karbometallholdige oljen som sådan inneholder mer enn 4, eller mer enn 5 eller endog mer enn 5,5 ppm nikkelekvivalenter pr. vekt av tungmetaller, og har en karbonrest ved pyrolyse som er mer enn 1%, eller større enn 1,4% eller endog mer enn 2 vekt-%. Videre kan alt utgangsmaterialet slik det er beskrevet ovenfor, krakkes i ett og samme omdannelseskammer. Krakningsreaksjonen kan gjennomføres med en katalysator som på forhånd har vært anvendt (resirkulert, unntagen for en erstatning som er nødvendig for å kompensere for normalt tap og deaktivering) for å krakke et karbometallholdig utgangsmateriale under de ovenfor angitte betingelser. Tunge hydrokarboner som ikke er krakket til bersin i første omgang kan resirkuleres med eller uten hydrobehandling for ytterligere krakking i kontakt med samme type utgangsmateriale og hvor den resirkulerte delen underkastes samme krakkingsbetingelser, men det er foretrukket å anvende driftsbetingelser slik at man får en i alt vesentlig engangsgjennomgang (dvs. mindre enn 15 volum-% resirkulasjon basert på volumet av frisk tilførsel).

Den ovenfor beskrevne fremgangsmåte kan gjennomføres sammen med andre foretrukne alternativer, variasjoner, modifika-

sjoner eller andre spesifikke betingelser, og et par av disse vil bli beskrevet i det etterfølgende.

Fig. 1 er et skjematisk diagram av et første apparat for gjennomføring av foreliggende oppfinnelse.

Fig. 2 er en skjematisk tegning av et annet apparat for gjennomføring av oppfinnelsen.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer som nevnt en fremgangsmåte for kontinuerlig katalytisk omdannelse av en rekke forskjellige karbometallholdige oljer til produkter med lavere molekylvekt, samtidig som man får maksimal produksjon av verdifulle flytende produkter, og hvor det er mulig, hvis det er ønskelig, å unngå vakuumdestillasjon eller annen kostbar behandling såsom hydrobehandling. Med begrepet "oljer" forstås ikke bare de i alt vesentlig hydrokarbonsammensetninger som er flytende ved romtemperatur (dvs. ca. 20°C), men også de i alt vesentlig hydrokarbonsammensetninger som er asfalter eller tjærer ved romtemperatur, men blir flytende når de oppvarmes til temperaturer i området opp til 426,6°C. Oppfinnelsen lar seg anvende på karbometallholdige oljer enten disse er av petroleumopprinnelse eller ikke. Forutsatt at oljene har det nødvendige kokeområdet, karbonrest ved pyrolyse samt innhold av tungmetaller, så kan oppfinnelsen anvendes for bearbeiding av sterkt variable utgangsmaterialer såsom tunge bunnfraksjoner fra råolje, tunge tjæreråoljer, råoljer av den type som betegnes "tung råolje", som sterkt nærmer seg egenskaper som man vanligvis finner i reduserte rå skiferoljer, tjæresandekstrakter, produkter fra kullbehandling for fremstilling av flytende produkter foruten solvatert kull, atmosfærisk eller vakuum-reduisert råolje, ekstrakter og/eller bunnfraksjoner fra en oppløsnings-deasfaltering, aromatiske ekstrakter fra smøreoljeraffinering, bunnfraksjoner fra tjæredestillasjoner, tunge resirkulerte oljer, avfallsoljer, foruten andre avfallsprodukter av den type som fremstilles i raffinerier

162246

12

foruten blandinger av de forannevnte utgangsmaterialer. Slike blandinger kan f.eks. fremstilles ved å blande tilgjengelige hydrokarbonfraksjoner, såsom oljer, tjærer, bek o.l. Videre kan pulverisert kull også suspenderes i den karbometall-

5 holdige oljen. Videre kan man anvende oljer som er blitt behandlet for fjerning av metaller, men det er en fordel ved oppfinnelsen at den kan anvende som utgangsmateriale karbo-

metallholdige oljer som ikke har vært behandlet på forhånd for fjerning av metaller. Videre kan oppfinnelsen anvendes på

10 hydrobehandlede utgangsmaterialer, men det er en fordel ved oppfinnelsen at den med godt utbytte kan omdanne karbometall-

holdige oljer som ikke har hatt noen tidligere hydrobehand-

ling. Det er imidlertid foretrukket at man i foreliggende fremgangsmåte anvender redusert råolje, dvs. den fraksjon

15 eller del av råoljen som koker ved eller over 343,3°C, enten alene eller i blanding med ubehandlet gassolje. Skjønt bruken av materiale som har vært underkastet en tidligere vakuum-

destillasjon ikke er utelukket, så er det en fordel ved oppfinnelsen at man tilfredsstillende kan bearbeide materi-

20 aler som ikke har vært vakuumdestillert på forhånd, hvorved man sparer kapitalinvesteringer og driftsomkostninger sammenlignet med vanlige FCC-prosesser hvor man nødvendigvis må ha en vakuumdestillasjonsenhet.

25 Tabell 1 gir en sammenligning mellom en typisk vakuumgassolje (VGO) som hittil har vært brukt ved væskedkatalytisk krakking, med forskjellige reduserte råoljer som utgjør et par eksempler på mange av de reduserte råoljer som kan brukes i foreliggende oppfinnelse.

30

35

T a b e l l 1

	API-tett- het	Volum-% av 343,3+- fraksjon som koker ved	Ramsbottom karboninnhold		Vekt ppm metaller <sup>(3)</sup>		Vekt % S i 343,3+- Totalt	Vekt av nitrogen (ppm) 343,3+- Totalt	Vekt ppm Na				
			343,3- 551,6	343,3+ Totalt	Ni	Fe				ekviv.	Basisk		
Olje eller råolje	343,3+(2) 343,3- totalt	551,6 551,6+	343,3- 551,6	343,3+ Totalt	Ni	V	Fe	Ni- ekviv.	Na				
VGO	28,4	100	0,0	0,38	0,2	0,1	2,6	0,059	0,83	722	260	0,8	
Meksikansk Isthmus	16,9 (21,3)	65,3	34,7	0,49	4,96	2,5+	33,8	1,9	9,81	2,75	950	450	6,9
Meksikansk Kirkuk(1)	17,			9,30	35,0	99,0	17,0	58,02	2,94	2100	723	1,8	
Murban	23,1	78,7	21,3	0,49	3,99	3,0+	11,9	4,99	1,64	512	200	7,5	
Lett arabisk	19,1	64,7	35,3	0,47	6,56	6,4	24,7	3,2	12,00	2,39	940	507	9,2
Medium arabisk	14,5	51,8	48,2	0,46	9,00	19,6	63,0	2,9	33,13	4,43	1853		
Ekofisk	22,7	72,8	27,2	0,36	4,42	1,4	3,0	2,4	2,36	0,38	2063		
Fosterteron	10,9	43,6	56,4	0,42	16,81	48,8	119,0	3,1	74,03	4,22	1845		
Lett iransk	17,4	60,8	39,2	0,48	9,01	21,9	60,0	3,1	34,84	2,50(4)			
La./Miss Sweet	23,7	80,2	19,8	0,33	4,36	2,7+	-	8,5	3,90	0,26			
Wyoming Sour	12,4	40,7	59,3	0,32	15,1	0,6	70,0	2,0	15,47	3,84			

(1) En raffineriblanding av meksikansk og Kirkuk-råoljer.

(2) I hele tabellen vil 343,3 og 551,6 referere seg til 343,3°C og 551,6°C henholdsvis, 343,3+ refererer seg til 343,3°C+-forbindelser slik dette er definert nedenfor.

(3) Kobberinnholdet var under 0,5% bortsett fra meksikansk Kirkuk som inneholdt 0,6%, og alle metaller er uttrykt som metall i ppm basert på vekten av 343,3+-fraksjonen.

(4) Beregnet.

162246

162246

14

Det fremgår av tabellen at de tyngre eller høyerekokende utgangsmaterialer alle er karakterisert ved relativt lavere API-tetthet enn den angitte vakuulgassoljen (VGO). Vanligvis har man ansett som overlegne de katalytiske utgangsmaterialer som har lavere koketemperaturer og/eller høyere API-tetthet enn de som har høyere koketemperaturer og/eller lavere API-tetthet. En sammenligning mellom bensinutbyttet for høyerekokende utgangsmaterialer sammenlignet med utgangsmaterialer som koker på et middels destillasjonsnivå ved konstant koksutbytte, har vist at utgangsmaterialer som har et midlere kokeområde gir langt bedre gassutbytte for et gitt koksutbytte.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer således et karbometallholdig oljeutgangsmateriale, hvor minst 70%, fortrinnsvis minst 85% og enda mer foretrukket ca. 100% (pr. volum) som koker ved eller over 343,3°C. Alle koketemperaturer er angitt ved standard atmosfæriske trykkbetingelser. Hvis den karbometallholdige oljen helt eller delvis er sammensatt av forbindelser som koker ved eller over 343,3°C, så er et slikt materiale her betegnet som et 343,3°C+-materiale, og det 343,3°C+-materialet som helt eller delvis er utskilt fra en olje inneholdende komponenter som koker over 343,3°C, kan betegnes som en 343,3°C+-fraksjon. Ved begrepene "koker over" og "343,3°C+" forstås ikke nødvendigvis at alle materialer som er karakterisert ved nevnte begreper er i stand til å koke. Karbometallholdige oljer som inngår i foreliggende oppfinnelse kan f.eks. inneholde forbindelser eller materialer som ikke koker under noen betingelser, f.eks. visse typer asfalter og asfaltener krakkes termisk under destillasjon, tilsynelatende uten koking. Når det således f.eks. angis at utgangsmaterialet består av minst 70 volum-% av materialer som koker over 343,3°C, så er det underforstått at nevnte 70% kan inkludere visse forbindelser eller materialer som ikke koker eller fordamper ved noen temperatur. Disse ikke-kokbare materialer eller forbindelser som kan være til stede, vil ofte og for mesteparten være konsentrert i de



5 deler av utgangsmaterialet som ikke koker under ca. 537,7°C, 551,6°C eller høyere. Når det således er angitt at minst 10%, fortrinnsvis 15% og enda mer foretrukket minst 20 volum-% av 343,3°C+-fraksjonen ikke vil koke under ca. 537,7 eller 551,6°C, så er det underforstått at alt eller en del av det materialet som ikke koker under 537,7 eller 551,6°C, kan eller kan ikke gjøres flyktig ved eller over de angitte temperaturer.

10 De angjeldende utgangsmaterialer eller i det minste det materialet som koker over 343,3°C, bør fortrinnsvis ha en karbonrest ved pyrolyse på minst 2 eller høyere. Således kan f.eks. Ramsbottom-karboninnholdet ligge i området 2 til 12, oftest minst 4. Et spesielt vanlig område er 4 til 8. Det 15 bør bemerkes at den angitte VGO i tabell 1 har en Ramsbottom-karbonrest på 0,38, og at 343,3°C til 551,6°C-fraksjonene for de forskjellige reduserte råoljene har Ramsbottom-karbonverdier på 0,3 og 0,5, mens forskjellige reduserte råoljer som en hethet (343,3+ totalt) varierer oppover i 20 Ramsbottom-karbonverdier på 4 til 16,8, og man kan endog ha høyere verdier.

25 Utgangsmaterialet har fortrinnsvis en midlere sammensetning karakterisert ved et atomært hydrogen til karbonforhold i området 1,2 til 1,9, fortrinnsvis 1,3 til 1,8.

30 Karbometallholdige utgangsmaterialer som anvendes i overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse, eller i det minste 343,3°C+-forbindelsene i dette materialet, kan inneholdt minst 4 deler pr. million av nikkelekvivalenter slik disse er definert ovenfor, og av disse er minst 2 deler pr. million 35 nikkel (som metall pr. vekt). Karbometallholdige oljer innenfor det ovennevnte området kan fremstilles av blandinger av to eller flere oljer, og noen av disse kan eller kan ikke inneholde mengder av nikkelekvivalenter og nikkel som er angitt ovenfor. Det skal også bemerkes at de ovennevnte verdier for nikkelekvivalenter og nikkel representerer

162246

16

tidsavveide middelverdier i en vesentlig driftsperiode for omdannelsesenheten, f.eks. opptil 1 måned. Det skal videre bemerkes at tungmetallene under visse omstendigheter har en mindre forgiftningstendens etter gjentatte oksydasjoner og reduksjoner på katalysatoren, og litteraturen beskriver således forskjellige kriterier for å etablere den såkalte "effektive metallverdien". Se f.eks. Cimbalo et al. med tittelen "Deposited Metals Poison FCC Catalyst", Oil and Gas Journal, 15. mai 1972, side 112-122, og denne artikkelen inngår her som en referanse. Hvis det er nødvendig eller ønskelig, kan innholdet av nikkelekvivalenter og nikkel i de karbometallholdige oljer som bearbeides ved hjelp av foreliggende oppfinnelse, uttrykkes ved hjelp av "effektive metall"-verdier. Uten hensyn til den gradvise reduksjon av forgiftningsaktiviteten som er angitt av Cimbalo et al., så vil regenereringen av katalysatoren under normale FCC-regenereringsbetingelser ikke i særlig grad svekke dehydrogenerings-, demetanisering- og den aromatiske kondensasjonsaktiviteten for tungmetaller som akkumuleres på krakkingskatalysatoren.

Det er kjent at fra 0,2 til 5 vekt-% "svovel" i form av elementært svovel og/eller dets forbindelser (men vanligvis angitt som elementært svovel i forhold til vekten på tilførselen), er til stede i tilførselen til FCC-prosessen, og at svovel og modifiserte former av dette element opptrer i det resulterende bensinproduktet, og når bly tilsettes, så får man en tendens til at dettes evne til å bedre oktantallet svekkes. Svovelinnholdet i bensinen vil ofte gjøre det nødvendig å utføre en såkalt "forsøtning" når man bearbeider råoljer med høyt svovelinnhold. Hvis svovel er til stede i koksen, så vil også svovelet der representere en viss luftforurensning ettersom regeneratoren vil omdanne svovelet til SO<sub>2</sub> og SO<sub>3</sub>. Man har imidlertid funnet at i foreliggende fremgangsmåte så vil svovel i tilførselen på den annen side hemme tungmetallaktiviteten ved at metaller såsom Ni, V, Cu og Fe holdes i sulfidformen i reaktoren. Disse sulfidene er

langt mindre aktive enn selve metallene når det gjelder å fremme dehydrogenering og forkokningsreaksjoner. Det er følgelig akseptabelt å gjennomføre foreliggende oppfinnelse med en karbometallholdig olje som inneholder minst 0,3%, akseptabelt mer enn 0,8% og mer akseptabelt minst 1,5 vekt-% svovel i 343,3°C+-fraksjonen.

Karbometallholdige oljer som kan brukes i foreliggende oppfinnelse kan også inneholde betydelige mengder av forbindelser som inneholder nitrogen, og en vesentlig del av dette kan være basisk nitrogen. Således kan det totale nitrogeninnhold i karbometallholdige oljer være minst 0,05 vekt-%. Ettersom krakkingskatalysatorer i alt vesentlig har sin krakkingsaktivitet på grunn av sure posisjoner på katalysatoroverflaten eller i porene, så vil basiske nitrogenholdige forbindelser temporært nøytralisere disse posisjoner og derved forgifte katalysatoren. Katalysatoren blir imidlertid ikke permanent skadet ettersom nitrogenet kan brennes av katalysatoren under regenereringen, og som et resultat av dette vil surheten i nevnte aktive posisjoner bli gjenskapt.

De karbometallholdige oljene kan også innbefatte betydelige mengder av pentanuopløselige forbindelser, f.eks. minst 0,5 vekt-%, mer typisk ca. 2 vekt-% eller endog 4 vekt-% eller mer. Slike forbindelser kan f.eks. innbefatte asfaltener og andre forbindelser.

Alkali- og jordalkalimetaller har vanligvis en tendens til ikke å bli fordampet i store mengder under de destillasjonsbetingelser som brukes under destillasjon av råolje for fremstilling av vakuulgassoljer av den type som normalt brukes som utgangsmateriale i FCC-prosesser. Disse metaller har på den annen side heller en tendens til å forbli i "bunnfraksjonen" (den ikke-fordampbare høytkokende delen), som i mange tilfeller brukes for fremstilling av asfalt eller andre biprodukter. Såkalte reduserte råoljer og andre

162246

18

karbometallholdige oljer er imidlertid i mange tilfeller bunnprodukter og kan følgelig inneholde betydelige mengder av alkali- og jordalkalimetaller såsom natrium. Disse metallene avsetter seg på katalysatoren under krakking. Avhengig av katalysatorens sammensetning og størrelsen på regenererings-  
5 temperaturen som katalysatoren utsettes for, så vil disse metaller reagere med katalysatoren (heri katalysatorunderlaget), som normalt ikke opptrer under bearbeiding av VGO og i vanlige FCC-prosesser. Hvis katalysatoren er av et slikt emne og regenereringsbetingelsene krever det vil man selvsagt  
10 ta de nødvendige forholdsregler til å begrense mengdene av alkali- og jordalkalimetaller i tilførselen, og slike metaller kan opptre i tilførselen ikke bare i forbindelse med saltlake som er forbundet med råoljen i sin naturlige tilstand, men også som komponenter i det vann eller den damp  
15 om tilføres krakkingsenheten. En meget nøye avsaltnings av råoljen som brukes for å fremstille den karbometallholdige tilførselen kan således være viktig når katalysatoren er spesielt utsatt for alkali- eller jordalkalimetaller. Under disse omstendigheter vil innholdet av slike metaller (i det etterfølgende kollektivt betegnet som "natrium") i tilførselen holdes på ca. 1 ppm eller mindre basert på vekten av utgangsmaterialet. Alternativt kan natriuminnholdet i tilførselen tilpasses katalysatoren slik at man holder  
20 natriuminnholdet i katalysatoren på et nivå som i alt vesentlig er det same eller mindre enn det man finner i den nye katalysator som tilsettes enheten.

De er spesielt foretrukket at det karbometallholdige oljeutgangsmaterialet består av minst 70 volum-% av et materiale som koker over 343,3°C og hvor minst 10% av dette ikke koker under 551,6°C. Den midlere sammensetningen av dette 343,3°C+-materialet kan ytterligere karakteriseres ved:  
30 (a) et atomisk hydrogen- til karboninnhold i området 1,3 til 1,8, (b) en Ramsbottom-karbonverdi på minst 2, (c) minst 4 deler pr. million av nikkelekvivalenter slik disse er definert ovenfor, og hvor minst 2 deler pr. million er nikkel

(som metall pr. vekt) og (d) minst én av de følgende: (i) minst 0,3 vekt-% svovel, (ii) minst 0,05 vekt-% nitrogen og (iii) minst 0,5 vekt-% pentanuoppløselige forbindelser. Meget vanlig vil det foretrukne utgangsmaterialet innbefatte alle forutsetningene (i), (ii) og (iii), og andre komponenter som finnes i petroleumsoljer og oljer av ikke-petroleumsopprinnelse, kan også være til stede i varierende mengder så sant de ikke hindrer selve driften av prosessen.

Skjønt det ikke har vært hensikten å utelukke en mulighet for å utelukke et utgangsmateriale som på forhånd har vært underkastet en viss krakking, så har foreliggende oppfinnelse den fordel at de med godt utbytte kan frembringe store omdannelser og vesentlige utbytter av flytende hydrokarbonbrennstoffer fra karbometallholdige oljer som ikke har vært underkastet noen vesentlig krakking. Således vil f.eks. minst 85%, mer foretrukket minst 90%, og mest foretrukket i vesentlig grad hele den karbometallholdige tilførselen være en olje som ikke på forhånd har vært i kontakt med en krakkingskatalysator under krakkingsbetingelser. Videre er foreliggende fremgangsmåte godt egnet for drift hvor utgangsmaterialet bare går én gang gjennom reaktoren. Således vil volumet på den resirkulerte del, hvis denne i det hele tatt er til stede, basert på volumet av den friske tilførselen fortrinnsvis være 15% eller mindre, mer foretrukket 10% eller mindre.

Vanligvis vil vektforholdet mellom katalysator og frisk tilførsel (tilførsel som ikke på forhånd har vært eksponert overfor krakkingskatalysator under krakkingsbetingelser) i foreliggende fremgangsmåte ligge i området 3 til 18. Det mest foretrukne forhold er 4 til 12, mer foretrukket 5 til 10, og mest foretrukket 6 til 10, og et forhold på 6 til 8 synes å være det optimale. Innenfor de begrensninger som settes av produktkvaliteten, så vil en regulering av katalysator til oljeforholdet ved relativt lave verdier innenfor de foran-

162246

20

nevnte variasjonsområder, ha en tendens til å redusere koksutbyttet av prosessen basert på frisk tilførsel.

5 Under vanlig FCC-bearbeiding av VGO, så vil forholdet mellom antall fat pr. døgn bearbeidet i anlegget og totalt antall tonn katalysator som sirkuleres under hele prosessen variere meget sterkt. I foreliggende sammenheng vil anleggets kapasitet være definert som det antall fat fersk tilførsel som koker over 343,3°C som anlegget er i stand til å  
10 bearbeide i et middels driftstrinn til flytende produkter som koker under ca. 221,1°C. Med fat forstås her det vanlige petroleumsål for volum, dvs. at 1 fat er lik 158,88 liter. I en vanlig kommersielt anvendbar FCC-VGO-prosess, så vil man vanligvis ha 8 til 12 tonn katalysator i sirkulasjon pr. 1000  
15 fat som bearbeides i anlegget pr. døgn. I en annen prosess så vil dette forholdet ligge på 2 til 3. I foreliggende oppfinnelse vil man vanligvis ligge i området 2 til 30, mer typisk 2 til 12 tonn katalysator pr. 1000 fat gjennomgang i anlegget pr. døgn, og det er foretrukket å utføre fore-  
20 liggende fremgangsmåte med et meget lite forhold mellom katalysatorvekt og daglig bearbeidelsesvolum. Mer spesielt er det foretrukket å gjennomføre foreliggende fremgangsmåte med en katalysatormengde som er tilstrekkelig til å kontakte tilførselen i den ønskede oppholdstid innenfor det ovenfor  
25 angitte katalysator til oljeforhold, samtidig som man holder katalysatormengden på et minimum i forhold til den bearbeidede mengde, dvs. den katalysatormengde som sirkuleres eller holdes for behandling i andre faser av prosessen, f.eks. avdestillasjon, regenerering o.l. Mer spesielt er det  
30 således foretrukket å gjennomføre foreliggende fremgangsmåte med 2 til 5, mest foretrukket ca. 2 tonn katalysator pr. 1000 fat bearbeidet i anlegget pr. døgn.

I foreliggende oppfinnelse kan katalysatoren tilsettes  
35 kontinuerlig eller periodisk, f.eks. for å supplere det normale tap man vil ha av katalysator i systemet. Videre kan katalysatortilsetningen utføres i samband med uttak av

katalysator, f.eks. for å opprettholde eller å øke katalysatorens midlere aktivitetsnivå. F.eks. vil mengden av fersk katalysator som tilsettes enheten ligge i området 0,045 til 1,362 kg, mer foretrukket 0,068 til 0,908, og mest foretrukket 0,090 til 0,675 kg pr. fat tilførsel. Hvis man på den annen side bruker en likevektskatalysator fra en FCC-prosess, så kan man bruke mengder på opptil 2,27 kg pr. fat. Hvis den katalysator som brukes i enheten ligger under midlet med hensyn til motstand mot deaktivering og/eller hvor betingelsene er av en slik type at man får en raskere deaktivering, så kan man bruke større mengder enn de om er angitt ovenfor, men under de motsatte omstendigheter så vil man også kunne bruke mindre tilsetningsmengder.

Uten å være bundet av én eller flere spesielle teorier, synes det som at en rekke trekk ved foreliggende fremgangsmåte som vil bli beskrevet i detalj nedenfor, såsom oppholdstid og en blanding med vann med utgangsmaterialet, har en tendens til å begrense graden av metallproduksjon i redusert tilstand på katalysatoren fra nevnte tungmetallsulfider, sulfater eller oksyder som er avsatt på katalysatorpartiklene ved tidligere eksponering overfor karbometallholdige utgangsmaterialer og under regenereringen. Således synes fremgangsmåten å gi en betydelig kontroll eller regulering av forgiftningseffekten av tungmetallene på katalysatoren selv når en akkumulering av slike metaller er ganske vesentlig.

Foreliggende fremgangsmåte kan følgelig gjennomføres med en katalysator som har akkumuleringer av tungmetaller i en så høy grad at det ville være helt utolererbart under vanlige FCC-VGO-betingelser. En gjennomføring av foreliggende fremgangsmåte er således mulig med katalysatorer som har tungmetallakkumuleringer i området 3000 til 70000 ppm nikkelekvivalenter i middel. Mer spesielt kan akkumuleringen ligge i området 4000 til 50000 ppm, mer spesielt 5000 til 30000. De forannevnte variasjonsområder er basert på deler pr. million av nikkelekvivalenter, og metallene er uttrykt

162246

22

som metall pr. vekt målt på og basert på vekten av en regenerert likevektskatalysator. Hvis man imidlertid har katalysator med tilstrekkelig aktivitet tilgjengelig til meget lav pris, så kan man erstatte katalysatoren hurtigere, og man kan da omdanne en karbometallholdig olje til lavere-  
5 kokende flytende produkter med en katalysator som har mindre enn 3000 ppm nikkelekvivalenter av tungmetaller. Man kan f.eks. bruke en likevektskatalysator fra en annen enhet, f.eks. en FCC-enhet om har vært brukt for krakking av en  
10 tilførsel, f.eks. en vakuumbassolje, som har en karbonrest ved pyrolyse på mindre enn 1 og som inneholder mindre enn 4 ppm nikkelekvivalenter av tungmetaller.

I ethvert tilfelle kan likevektskonsentrasjonen av tung-  
15 metaller i katalysatoren reguleres (heri inngår en opprettholdelse eller en variasjon etter ønske eller behov) ved å variere tilførselen av katalysatoren slik dette er nevnt ovenfor. Således kan f.eks. tilsetning av katalysator holdes på et nivå som regulerer tungmetallakkumuleringen på  
20 katalysatoren innenfor det området som er angitt ovenfor.

Vanligvis er det foretrukket å bruke en katalysator som har relativt høyt nivå med hensyn til krakkingsaktivitet, hvorved man får høy omdannelse og høy produktivitet ved lav oppholdstid. Omdannelsesevnen for katalysatoren kan uttrykkes med  
25 hensyn til den omdannelse som frembringes under virkelig gjennomføring av prosessen og/eller med hensyn til omdannelse som er frembragt i en standard katalysatorprøve. Det er f.eks. foretrukket å bruke en katalysator som under langvarig drift av prosessen er tilstrekkelig aktiv til å opprettholde  
30 et omdannelsesnivå på minst 50%, mer foretrukket minst 60%. I denne forbindelse er omdannelse uttrykt som prosent væskelolum basert på fersk tilførsel. En foretrukken katalysator kan f.eks. også defineres som én som i sin opprinnelige eller  
35 likevektstilstand har en spesifisert aktivitet uttrykt som en volumprosent avlede ved en mikroaktivitetsprøve. I den foreliggende oppfinnelse er den forannevnte prosentats den



volumprosent av et standard utgangsmateriale som omdannes til 221,1°C-sluttpunktbensin og lettere produkter ved 482,2°C, 16 whsv (vektromhastighet pr. time) beregnet på basis av katalysator tørket ved 593,3°C og et 3C/0 (katalysator til oljeforhold) ved en tentativ ASTM MAT prøve D-32, idet man bruker et passende utgangsmateriale, f.eks. en Davison WHPS-12 primær gassolje som har følgende egenskaper og sammensetning:

10	API-tetthet ved 15,5°C, grader	31,0
	Spesifikk tetthet ved 15,5°C, g/cm <sup>3</sup>	0,8708
	Ramsbottom-karbon, vekt-%	0,09
	Conradson-karbon, vekt-% (beregnet)	0,04
	Karbon, vekt-%	84,92
15	Hydrogen, vekt-%	12,94
	Svovel, vekt-%	0,68
	Nitrogen, ppm	305
	Viskositet ved 37,7°C, centistoke	10,36
	Watson K-faktor	11,93
20	Anilinpunkt	182
	Bromtall	2,2
	Paraffin, volum-%	31,7
	Olefiner, volum-%	1,8
	Naftener, volum-%	44,0
25	Aromatiske forbindelser, volum-%	22,7
	Midlere molekylvekt	284
	Nikkel	Spor
	Vanadium	Spor
	Jern	Spor
30	Natrium	Spor
	Klorider	Spor
	B S & W	Spor

162246

24

Destillasjon, °C	ASTM D-1160
Begynnende kokepunkt	229,4
10%	316,1
30%	351,1
50%	371,6
70%	390,0
90%	419,4
Sluttkokepunkt	445,5

10 Sluttpunktet for fremstilling av bensin i nevnte MAT-prøve er ofte definert som 221,1°C virkelig kokepunkt som er en standard laboratoriedestillasjon, men man kan også bruke andre sluttpunkter i foreliggende fremgangsmåte. Omdannelse er beregnet ved å ta 100 og deretter subtrahere den volumprosent (basert på fersk tilførsel) man finner av produkter som er tyngre enn bensin som forblir i det innvunne produkt.

20 Katalysatoren kan tilføres fremgangsmåten i sin opprinnelige form, eller som nevnt ovenfor, i en annen form, dvs. at man kan bruke en likevektskatalysator som er tatt ut fra en annen enhet, f.eks. en katalysator som har vært brukt for krakking av et annet utgangsmateriale. Ved en karakteristikk på basis av MAT-aktivitet, så vil de foretrukne katalysatorer bli beskrevet på basis av sin MAT-aktivitet "som tilført" i foreliggende fremgangsmåte eller på basis av sin "ved uttak" eller likevekts-MAT-aktivitet i foreliggende fremgangsmåte, eller ved hjelp av begge de nevnte utgangspunkter. En foretrukken MAT-aktivitet for en opprinnelig og en ikke-opprinnelig katalysator "ved tilførsel" i foreliggende fremgangsmåte er en som har en aktivitet på minst 60%, men det er innlysende at bruker man en katalysator som har vært brukt tidligere, så kan man også akseptere lavere MAT-aktivitet. Et akseptabelt "ved uttak" eller likevekts-MAT-aktivitetsnivå for katalysatoren som har vært brukt i foreliggende fremgangsmåte, er 20% eller mer, men det er foretrukket 40% eller mer fortrinnsvis 60% eller mer.

Man kan anvende enhver hydrokarbonkrakkingskatalysator som har de ovenfor angitte omdannelsesevner. En spesielt foretrukken gruppe av katalysatorer innbefatter de som har en porestruktur hvor molekyler i tilførselsmaterialet kan trenge inn for adsorpsjon og/eller for kontakt med aktive katalytiske posisjoner inne i eller nær selve porene. Forskjellige typer katalysatorer av denne gruppe er tilgjengelige, f.eks. lagdelte silikater, f.eks. smektitter. Skjønt de mest vanlig brukte katalysatorer innenfor nevnte gruppe er de velkjente zeolittholdige katalysatorer, så kan man også bruke ikke-zeolittkatalysatorer.

De foretrukne zeolittholdige katalysatorer kan innbefatte enhver zeolitt, enten denne er naturlig, semisyntetisk eller syntetisk, enten alene eller i blanding med andre forbindelser eller stoffer som ikke i vesentlig grad svekker katalysatorens evne, forutsatt at den resulterende katalysator har den aktivitet og den porestruktur som er nevnt tidligere. Hvis f.eks. katalysatoren er en blanding, så kan den innbefatte en zeolittkomponent forbundet med eller dispergert i et porøst ildfast uorganisk oksydbæremateriale, og i slike tilfeller kan katalysatoren f.eks. inneholde 1 til 6%, mer foretrukket 1 til 49%, og mest typisk 5 til 25 vekt-%, basert på katalysatorens totale vekt, av zeolitten, og hvor resten av katalysatoren er det porøse ildfaste uorganiske oksyd alene eller i kombinasjon med andre kjente tilsetningsmidler for å fremme eller å undertrykke forskjellige ønskelige eller uønskede reaksjoner. Når det gjelder en generell beskrivelse av slike zeolittmolekylære silikat-katalysatorer som kan bruke i foreliggende oppfinnelse, så henvises det til artikler med tittelen "Refinery Catalysts Are a Fluid Business" og "Making Cat Crackers Work on Varied Diet", som henholdsvis er publisert 26. juli 1978 og 13. september 1978 i Chemical Week magazine.

Vanligvis vil zeolittkomponentene i zeolittholdige katalysatorer være de som er kjent for å kunne anvendes under FCC-

krakkingsprosesser. Vanligvis vil de være krystallinske aluminiumsilikater fremstilt fra tetrakoordinert aluminiums-atomer forbundet gjennom oksygenatomer med tilstøtende silisiumatomer i krystallstrukturen. Med begrepet "zeolitt" slik det brukes her, forstås imidlertid ikke bare aluminiumsilikater, men også forbindelser og stoffer hvor aluminiumet helt eller delvis er erstattet, f.eks. med gallium og/eller andre metallatomer, og innbefatter videre forbindelser eller stoffer hvor alt eller en del av silisiumet er blitt erstattet med f.eks germanium. Titan og zirkoniumerstatning kan også brukes.

De fleste zeolitter blir fremstilt eller opptrer naturlig i natriumformen, slik at natriumkationene er forbundet med elektronegative posisjoner i krystallstrukturen. Slike natriumkationer har en tendens til å gjøre zeolittene inaktive og langt mindre stabile når de eksponeres overfor hydrokarbonomdannelsesbetingelser, da spesielt høye temperaturer. Følgelig kan zeolittene ioneutbyttes, og når zeolitten er en komponent i en katalysatorsammensetning, så kan en slik ioneutbytning være skjedd før eller etter at zeolitten er inkorporert som en komponent i sammensetningen. Egnede kationer for erstatning av nevnte natrium i zeolittkrystallstrukturen innbefatter ammonium (som lar seg dekomponere til hydrogen), hydrogen, sjeldne jordmetaller, jordalkalimetaller etc. Det er kjent forskjellige egnede ioneutbytningsfremgangsmåter som kan brukes og videre er det kjent forskjellige typer kationer som kan utbyttes i nevnte zeolittkrystallstruktur.

Eksempler på naturlig forekommende krystallinske aluminiumsilikatzeolitter som kan brukes helt eller delvis i foreliggende oppfinnelse, er faujasitt, mordenitt, klinoptilott, chabazitt, analcitt, erionitt samt også levynitt, dachiar-ditt, paulingitt, noselitt, ferrioritt, heulanditt, scolcitt, stibitt, harmotom, phillipsitt, brewsteritt, flaritt, datolitt, gmelinitt, caumnitt, leucitt, lazuritt, scaplit,

mesolitt, ptholitt, nephelin, matrolitt, offretitt og sodalitt.

Eksempler på syntetisk krystallinske aluminiumsilikatzeolitter som kan brukes helt eller delvis i katalysatorer for gjennomføring av foreliggende oppfinnelse, er zeolitt X US patent 2.82.244, zeolitt Y US patent 3.130.007, zeolitt A US patent 2.882.243, zeolitt B US patent 3.008.803, zeolitt D kanadisk patent 661.9981, zeolitt E kanadisk patent 614.495, zeolitt F US patent 2.996.358, zeolitt H US patent 3.010.789, zeolitt J US patent 3.011.869, zeolitt L belgisk patent 575.177, zeolitt M US patent 2.995.423, zeolitt O US patent 3.140.252, zeolitt Q US patent 2.991.151, zeolitt S US patent 3.054.657, zeolitt T US patent 2.950.952, zeolitt W US patent 3.012.853, zeolitt Z kanadisk patent 614.495 og zeolitt Omega kanadisk patent 817.915. Også ZK-4HJ, alfa beta og ZSM-type zeolitter kan brukes. Videre kan man bruke de zeolitter som er beskrevet i US patent 3140.249, 3.140.253, 3.944.482 og 4.137.151.

Krystallinske aluminiumsilikatzeolitter med en krystallstruktur av faujasittypen er spesielt foretrukket for bruk i foreliggende oppfinnelse. Dette innbefatter spesielt naturlig faujasitt og zeolitt X og zeolitt Y.

Krystallinske aluminiumsilikatzeolitter såsom syntetisk faujasitt, vil under normale betingelser utkrystallisere seg som regulært formede diskrete partikler med en størrelse på 1 til 10  $\mu\text{m}$ , og dette er følgelig det størrelsesområde som normalt finnes i kommersielle katalysatorer som kan brukes i foreliggende oppfinnelse. Spesielt foretrukket er de at partikkelstørrelsen på zeolittene ligger 0,5 til 10  $\mu\text{m}$ , mer foretrukket 0,1 til 2  $\mu\text{m}$  eller mindre. F.eks. så vil zeolitter som er fremstilt in situ fra kalsinert kaolin være karakterisert med endog mindre krystallstørrelser. Krystallinske zeolitter har både et indre og et ytre overflateareal, som vi har definert som et "portal"-overflateareal, og den

162246

28

største delen av det totale overflatearealet er i det indre av partikkelen. Med portaloverflateareal forstås den ytre overflate av zeolittkrystallen gjennom hvilken reaktantene passerer for å kunne omdannes til laverekokende produkter. 5  
Blokking av de indre kanaler, f.eks. ved koksdannelse, blokking av inngangen i de indre kanaler ved avsetning av koks på det portale overflateareal, samt forurensning på grunn av metallforgiftning, vil i vesentlig grad redusere zeolittoverflatearealet. For å få en minimal effekt av 10  
forurensning og poreblokking så vil man vanligvis ikke bruke krystaller som er større enn den normalstørrelse som er angitt ovenfor.

Kommersielle zeolittholdige katalysatorer er tilgjengelige 15  
med bærestoffer som inneholder en rekke forskjellige metalloksyder og kombinasjoner av disse, f.eks. silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, magnesiumoksyd og blandinger av disse, og blandinger av slike oksyder med leirer, f.eks. slik det er beskrevet i US patent 3.034.943. Man kan f.eks. velge 20  
enhver zeolittholdig molekylsikt-væskekrakkingskatalysator som er egnet for fremstilling av bensin fra vakuumbassoljer. Man kan imidlertid oppnå visse fordeler ved et passende valg av katalysatorer med markert resistens overfor metaller. En metallresistent zeolittkatalysator er f.eks. beskrevet i US 25  
patent 3.944.42, og denne katalysatoren inneholder 1 til 40 vekt-% av en zeolitt, utbyttet med sjeldne jordmetaller, og hvor resten er et ildfast metalloksyd med et spesifisert porevolum og spesifisert størrelsesfordeling. Andre katalysatorer som er beskrevet som "metalltolerante" er beskrevet i 30  
den ovennevnte artikkel av Cimbalo et al.

Generelt er det foretrukket å bruke katalysatorer med en total partikkelstørrelse i området 5 til 160, mer foretrukket 40 til 120, og mest foretrukket 40 til 80  $\mu\text{m}$ .

35  
Katalysatorsammensetningen kan også innbefatte én eller flere forbrenningsfremmende forbindelser som kan brukes under

regenerering av katalysatoren. Krakking av karbometallholdige oljer resulterer i en vesentlig avsetning av koks på katalysatoren, og denne koksen reduserer katalysatorens aktivitet. For således igjen å få katalysatoren aktiv, så må koksen brennes av under et regenereringstrinn, og her blir koksen omdannes til forbrenningsgasser såsom karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd. Det er kjent forskjellige stoffer som når de tilsettes krakkingskatalysatorer i små mengder har en tendens til å fremme omdannelsen av koks til karbonmonoksyd og/eller karbondioksyd. Forbindelser som fremmer forbrenning til karbonmonoksyd har en tendens til å senke den temperatur ved hvilken man oppnår en gitt grad av koks fjerning, hvorved man svekker risikoen for at man skal få en termisk deaktivering av katalysatoren. Slike forbrenningsfremmende forbindelser som normalt brukes i effektive mengder fra spor og opp til 10 til 20 vekt-% av katalysatoren, kan være av enhver type som normalt fremmer forbrenningen av karbon under regenereringsbetingelsene, eller kan være noe selektiv med hensyn til å få en fullstendig forbrenning av CO, eller mer foretrukket, på grunn av grunner som er forklart i detalj nedenfor, kan ha en viss tendens til å forbrenne karbon til karbonmonoksyd fremfor til karbondioksyd.

Skjønt en rekke forskjellige andre katalysatorer, heri inngår både zeolittholdige og ikke-zeolittholdige, kan brukes ved gjennomføring av foreliggende oppfinnelse, så er de følgende eksempler på kommersielt tilgjengelige katalysatorer som har vært anvendt ved gjennomføring av foreliggende oppfinnelse:

30

35

162246

30

T a b e l l 2

	Spesifikt overflate- areal m <sup>2</sup> /g	Zeolitt- innhold	Vekt-%					
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	
5	"AGZ-290"	300	11,0	29,5	59,0	0,40	0,11	0,59
	"GRZ-1"	162	14,0	23,4	69,0	0,10	0,4	0,9
	"CCZ-220"	129	11,0	34,6	60,0	0,60	0,57	1,9
	"Super DX"	155	13,0	31,0	65,0	0,80	0,57	1,6
	"F-87"	240	10,0	44,0	50,0	0,80	0,70	1,6
10	"FOC-90"	240	8,0	44,0	52,0	0,65	0,65	1,1
	"HFZ-20"	310	20,0	59,0	40,0	0,47	0,54	2,75
	"HEZ-55"	210	19,0	59,0	35,2	0,60	0,60	2,5

De "AGZ-290"-, "GRZ-1"-, "CCZ-220"- og "Super DZ"-katalysatorene som er referert til ovenfor er produkter fra W.R. Grace and Co., "F-87" og "FOC-90" er produkter fra Filtrol, mens "HFZ-20" og "HEZ-55" er produkter fra Engelhard/Houdry. Det ovennevnte er egenskaper for ubrukte katalysatorer, bortsett fra zeolittinnholdet, som er justert til vannfri basis, dvs. på basis av materialet som er forbrent ved 954,4°C. Zeolittinnholdet er beregnet ved å sammenligne røntgenintensitetene på en katalysatorprøve og på et standardmateriale som er sammensatt av høyere natrium-Y-zeolitt, slik det er beskrevet i utkast 6 datert 9. januar 1978 i en foreslått ASTM standardmetode med tittelen "Determination of the Faujasite Content of a Catalyst". Det ansees som en fordel at foreliggende fremgangsmåte kan gjennomføres i et vesentlig fravær av tinn og/eller antimon, eller i det minste i nærvær av en katalysator som i alt vesentlig er fri enten for ett eller begge disse metaller.

Foreliggende fremgangsmåte kan gjennomføres med den ovenfor beskrevne karbometallholdige olje og katalysator og med H<sub>2</sub>O som det i alt vesentlig eneste ytterligere materiale som er tilsatt reaksjonssonen. Men en tilsetning av andre ytterligere materialer er ikke utelukket. En tilsetning av resirkulert olje til reaksjonssonen har allerede vært nevnt.



Som beskrevet i større detalj i det etterfølgende, så kan man også tilsette andre materialer som utfører en rekke funksjoner.

5 Generelt vil vannet og andre ytterligere materialer som brukes hver og en utføre én av de følgende funksjoner som gir betydelige fordeler fremfor en fremgangsmåte hvor man bare bruker den karbometallholdige oljen og katalysatoren. Blant disse funksjoner er følgende: en regulering eller kontroll av  
10 effektene av tungmetaller og andre forurensninger for katalysatoren; en bedring av katalysatoraktiviteten; absorpsjon av et overskudd av varme i katalysatoren slik denne mottas fra generatoren; en fjerning av forurensing eller omdanning av disse til én eller flere former hvorved de  
15 lettere kan skilles fra produktene og/eller fjernes; kontroll av katalysatortemperaturen, fortynning av dampene av den karbometallholdige oljen slik at man reduserer deres partialtrykk og øker utbyttet av de ønskede produkter; justering av kontakttiden mellom tilførsel og katalysator;  
20 donering av hydrogen til et karbometallholdig oljeutgangsmateriale som har et underskudd på hydrogen; lettelse i dispergeringen av tilførselen og mulig også destillasjon av produktene. Enkelte av metallene i tungmetallavsetningene på katalysatoren er mer aktive med hensyn til uønskede reaksjoner når de er i form av elementært metall enn når de er i  
25 oksydert form frembragt ved kontakt med oksygen i en katalysatorregenerator. Imidlertid så var kontakttiden mellom katalysator og damp av utgangsmaterialet samt produkt i tidligere katalytisk krakking tilstrekkelig slik at det  
30 hydrogen som ble frigjort under krakkingsreaksjonen, var i stand til igjen å omdanne en betydelig del av de mindre skadelige oksyder til de mer skadelige elementære tungmetaller. Man kan utnytte den situasjonen ved å tilføre ytterligere stoffer eller forbindelser som er i gassform i reaksjonssonen i blanding med katalysatoren og damper av  
35 tilførsel og produkter. De økede volumer i reaksjonssonen som resulterer fra en tilsetning av slike ytterligere materialer

eller stoffer, har en tendens til å øke hastigheten på strømmen gjennom reaksjonssonen hvorved man får en nedsatt oppholdstid for katalysator og de oksyderte tungmetallene. På grunn av denne reduserte oppholdstiden vil man ha mindre sjanse for å få reduksjon av de oksyderte tungmetallene til elementær form, slik at det vil bli mindre elementære metaller tilgjengelig for kontakt mellom tilførsel og produkter.

Slike tilsetninger kan føres inn i prosessen på enhver egnet måte, f.eks. på én av de følgende. Man kan f.eks. blande forbindelsene med utgangsmaterialet før dette kontaktes katalysatoren. Alternativt kan de tilsatte materialer, hvis det er ønskelig, blandes med katalysatoren før denne kontaktes utgangsmaterialet. Separate porsjoner av tilsatte forbindelser eller materialer kan separat blandes både med katalysator og oljen. Videre kan utgangsmaterialet, katalysatoren og ytterligere tilsatte forbindelser eller stoffer, hvis det er ønskelig, bringes i kontakt samtidig. En del av de tilsatte materialer eller forbindelser kan blandes med katalysatoren og/eller den karbometallholdige oljen på enhver av de ovenfor angitte måter, mens ytterligere porsjoner kan bringes deretter i blanding. F.eks. kan en del av de tilsatte forbindelser tilsettes den karbometallholdige oljen og/eller katalysatoren før disse når reaksjonssonen, mens en annen porsjon av de tilsatte forbindelser kan føres direkte inn i reaksjonssonen. De tilsatte materialer kan føres inn i reaksjonssonen på steder som ligger i en viss avstand fra hverandre eller langs hele lengden av reaksjonssonen hvis denne er forlenget.

Den mengde av tilsetninger som kan være til stede i utgangsmaterialet, katalysatoren eller i reaksjonssonen for gjennomføring av de ovennevnte funksjoner eller andre, kan variere etter behov, men nevnte mengder bør fortrinnsvis være tilstrekkelige til at man får en varmebalanse i prosessen. Disse materialer eller forbindelser kan føres inn i reak-

sjonssonen i et vektforhold i forhold til utgangsmaterialet på 0,4, fortrinnsvis i område 0,02 til 0,4, mer foretrukket 0,03 til 0,3, og mest foretrukket 0,05 til 0,25.

5 Mange eller alle de ovennevnte ønskelige funksjoner kan oppnås ved at man fører vann inn i reaksjonssonen i form av flytende vann enten alene eller i kombinasjon med damp. Uten å være bundet av én eller flere forskjellige teorier, så synes det som om bruken av vann har en tendens til å hemme 10 reduksjonen av de oksyder, sulfitter og sulfider som finnes på katalysatorpartiklene, til den frie metalliske form som man antar fremmer en kondensasjon-dehydrogenering og en etterfølgende fremming av utbyttet av koks og hydrogen og et 15 følgelig tap av produkt. Videre vil vann til en viss grad også redusere avsetningen av metaller på katalysatoroverflaten. Det er også en viss tendens til en desorpsjon av nitrogenholdige molekyler og molekyler inneholdende tunge forurensninger fra overflaten av katalysatorpartiklene, eller i det minste en viss tendens til å hemme deres absorpsjon av 20 katalysatoren. Man antar også at tilsatt vann har en tendens til å øke katalysatorens surhet ved såkalt Brønsted-syre-dannelse som igjen øker katalysatorens aktivitet. Idet man antar at det vann som tilføres er kjøligere enn den regenererte katalysatoren og/eller lavere enn temperaturen i 25 reaksjonssonen, og den frie varme som inngår i hevningen av temperaturen på det tilsatte vann ved kontakt med katalysatoren i reaksjonssonen eller et annet sted, kan absorbere et overskudd av varme fra katalysatoren. Det flytende vann eller den vandamp som tilsettes bør fortrinnsvis inneholde mindre 30 enn 100 ppm natrium og mindre enn 500 ppm hver av kalsium og magnesium. Alt eller en del av vannet kan fortrinnsvis være kondensert fra produkter fra en tidligere katalytisk omdannelse av en karbometallholdig olje. Når det vann som brukes helt eller delvis innbefatter resirkulert vann som 35 inneholder f.eks. fra 500 til 5000 ppm  $H_2S$  i oppløst form, så kan man oppnå en rekke ytterligere fordeler. Det økologisk uønskede  $H_2S$  trenger ikke bli sluppet ut i atmosfæren, og de

resirkulerte vann trenger ingen ytterligere behandling for å fjerne  $H_2S$ , mens nevnte  $H_2S$  kan hjelpe til å redusere forkoksning av katalysatoren ved en passivering av tungmetallene, f.eks. ved at disse omdannes til sulfidformen som har langt mindre tendens enn de frie metaller til å øke koks- og hydrogenproduksjonen. I reaksjonssonen så vil et nærvar av vann fortynne de karbometallholdige oljedampene, hvorved man reduserer deres partialtrykk og øker utbyttet av de ønskede produkter. Det har vært angitt at vann kan brukes i kombinasjon med andre forbindelser som utvikler hydrogen under krakking, slik at det virker som en hydrogen donor for utgangsmaterialer som har et underskudd på hydrogen. Vanne kan også tjene visse rene mekaniske funksjoner ved at det letter en forstøvning eller dispergering av utgangsmaterialet, det vil konkurrere med høymolekylære molekyler for adsorpsjon på overflaten av katalysatoren og derved avbryte koks dannelsen; man vil få en dampdestillasjon av fordampbare produkter fra ufordampet utgangsmateriale, og man vil få en frigjøring av produkt fra katalysatoren etter at krakkingsreaksjonen er avsluttet. Det er spesielt foretrukket å bringe vannet, katalysatoren og den karbometallholdige oljen i kontakt samtidig. Man kan f.eks. blande vann og utgangsmaterialet i en forstøvningsdyse og umiddelbart føre den resulterende strålen i kontakt med katalysatoren i den nedre enden av reaksjonssonen.

Tilsetning av damp til reaksjonssonen er ofte nevnte i litteraturen i forbindelse med væsketkatalytisk krakking. En tilsetning av flytende vann er ikke så ofte brukt sammenlignet med en tilførsel av damp direkte i reaksjonssonen. I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse er de imidlertid spesielt foretrukket at flytende vann bringe i intim blanding med den karbometallholdige oljen i et vektforhold på 0,4 til 0,15 ved eller før det tidspunkt man fører oljen inn i reaksjonssonen, hvorved vannet (f.eks. i form av flytende vann eller i form av damp fremstilt ved en fordampning av det flytende vann i kontakt med oljen) kommer inn i reaksjons-

sonen som en del av den strøm av utgangsmateriale som føres inn i en slik sone. Uten å være bundet av én eller flere teorier antar man at det foregående er fordelaktig for å fremme en dispergering av utgangsmaterialet. Videre synes det som om fordampningsvarmen for vannet, og denne varmen tas både fra katalysatoren, fra utgangsmaterialet eller fra begge, synes å være mer effektivt som varmeabsorpsjonsmiddel enn damp alene. Vektforholdet flytende vann til væsketilførsel er fortrinnsvis 0,04 til 0,1, mer foretrukket 0,05 til 0,1.

Det flytende vannet kan selvsagt føres inn i fremgangsmåten på den ovenfor angitte måte eller på en annen måte, og i hvert tilfelle kan tilførselen av flytende vann følges av en tilførsel av ytterligere vannmengder som damp til samme del eller til andre deler av reaksjonssonen eller til katalysatoren og/eller utgangsmaterialet. F.eks. kan ytterligere mengder av damp tilføres i et vektforhold i forhold til utgangsmaterialet i området 0,01 til 0,25, og man har da et vektforhold på totalt vann (som damp eller flytende vann) i forhold til utgangsmaterialet på 0,3 eller mindre. Vektforholdet tilsatt flytende vann i forhold til damp ved en slik kombinert bruk av flytende vann og damp kan således variere fra 5 til 0,2. Et slikt forhold kan holdes på et forutbestemt nivå innenfor nevnte område eller kan varieres etter behov eller ønske for å justere eller opprettholde reaksjonens varmebalanse.

Andre forbindelser eller materialer kan tilsettes reaksjonssonen for å utføre én eller flere av de ovenfor angitte funksjoner. F.eks. kan dehydrogenering-kondensasjonsaktiviteten til tungmetallene hemmes ved å tilføre hydrogensulfidgass inn i reaksjonssonen. Hydrogen kan være tilgjengelig for utgangsmaterialer som har et underskudd på hydrogen ved at man fører inn i reaksjonssonen enten en vanlig hydrogendonor såsom tung nafta eller i form av forbindelser som tilvelebringer lavmolekylære karbon-hydrogenfragmenter, f.eks. lette

62246

paraffiner, lavmolekylære alkoholer eller andre forbindelser som muliggjør eller begunstiger en intramolekylær hydrogenoverføring, foruten forbindelser som kjemisk kombinerer seg slik at det utvikles hydrogen i reaksjonssonen, f.eks. en reaksjon mellom karbonmonoksyd og vann, eller med alkoholer eller med olefiner eller med andre forbindelser eller blandinger av de forannevnte.

Alle de forannevnte ytterligere materialer eller forbindelser (heri inngår vann), enten alene eller sammen med hverandre eller i forbindelse med andre forbindelser, såsom nitrogen eller andre inerte gasser, lettere hydrokarboner eller andre forbindelser, kan utføre enhver av de ovenfor angitte funksjoner for hvilke de egnede, og kan dessuten virke som fortynningsmidler for å redusere partialtrykket på tilførselen og/eller som varmeabsorpsjonsmidler for å absorbere det overskudd av varme som er til stede i katalysatoren etter at denne har vært i regenereringstrinnet. Det forannevnte er en diskusjon av noen av de funksjoner som kan utføres av forbindelser eller materialer som er forskjellige fra katalysatoren og den karbometallholdige oljen som tilføres reaksjonen, og det er underforstått at også andre materialer eller forbindelser kan tilsettes eller man kan utføre andre funksjoner uten at man derved forlater oppfinnelsens intensjon.

Oppfinnelsen har vært gjennomført i en rekke forskjellige apparater. Det foretrukne apparat innbefatter imidlertid anordninger for rask fordampning av så mye tilførsel som mulig og en effektiv blanding av vann og katalysator (skjønt ikke nødvendig i nevnte rekkefølge), for derved å få en blanding som strømmer som en fortynnet suspensjon på en progressiv måte og for å skille katalysatoren fra krakkede produkter og uomsatte eller bare delvis krakket materiale ved slutten av den forutbestemte oppholdstiden, og det er i denne forbindelse foretrukket at hele produktet eller i det minste

en vesentlig del av produktet, brått må kunne skilles fra i det minste en del av katalysatoren.

5 Apparateret kan således f.eks. langs sitt forlengede reaksjonskammer innbefatte ett eller flere punkter for tilførsel av karbometallholdig tilførsel, ett eller flere punkter for tilførsel av katalysator, ett eller flere punkter for tilførsel av ytterligere materiale, heri inngår vann, ett eller flere punkter for uttak av produkter og ett eller flere punkter for uttak av katalysator. Anordningen for tilførsel av utgangsmateriale, katalysator og andre materialer eller forbindelser kan variere fra åpne rør til forseggjorte forskjellige typer dyser, og det er foretrukket at man bruker anordninger som er i stand til å bryte opp en flytende tilførsel til fine dråper.

10 Det er foretrukket at reaksjonskammeret, eller i det minste en vesentlig del av det, er mer vertikalt enn horisontalt, og har et forhold mellom lengde og diameter på minst 10, mer foretrukket 20 til 25 eller mer. Bruken av en reaktor av den vertikale stigetyper er foretrukket. Hvis reaktoren er rørformet, kan den ha ensartet diameter hele veien, eller kan være utstyrt med en kontinuerlig eller trinnvis økning i diameteren langs reaksjonsveien slik at man opprettholder eller varierer hastigheten langs strømningsveien.

15 Generelt vil tilføringsanordningene (for katalysator, vann og tilførsel) og reaktorkonfigurasjonen er slik at man får tilveiebragt en relativt høy hastighet på strømmen og den fortynnede suspensjonen av katalysator. Således vil f.eks. damp eller katalysatorhastigheten i stigerøret vanligvis være minst 7,5, mer typisk minst 10,5 m/sek. Denne hastigheten kan variere opptil 16,5 eller opp til 22,5 m/sek. eller høyere. De hastigheter som tilveiebringes i reaktoren vil vanligvis være tilstrekkelige til at man hindrer en vesentlig oppbygning av et katalysatorsjikt i bunnen eller i andre deler av stigerøret, hvorved katalysatormengden i stigerøret kan

162246

38

holdes under en grense på 64 eller 80 g eller under ca. 32 g/l respektivt, over bunnen og under toppen av stigerøret.

5 Det progressive strømmønsteret innbefatter f.eks. at strømmen av katalysator, tilførsel, damp og produktene opprettholdes en strøm på en positivt regulert måte som i alt vesentlig er fastslått langs reaksjonssonens forlengelse. Dette er ikke slik å oppfatte at det må være nødvendigvis en streng lineær 10 strøm. Man kan som kjent gjerne ha en turbulent strøm til en viss grad og i visse områder med hensyn til dampstighet, og med visse katalysatormengder, skjønt det har vært angitt at det er hensiktsmessig og fordelaktig ha tilstrekkelig lave katalysatormengder til at man begrenser tilbakeblanding og nedglidning av katalysator.

15 Det er mest foretrukket å bruke en reaktor som brått skiller alle de fordampede krakkede produkter eller en større del av disse fra katalysatoren på ett eller flere punkter langs stigerøret, og fortrinnsvis skilles en vesentlig del av de 20 fordampede krakkede produkter fra katalysatoren i den nedre ende av stigerøret. En foretrukken type av reaktor innbefatter en ballistisk separasjon av katalysator og produkter, dvs. at katalysatoren kastes ut i en retning som er fastslått ved hjelp av stigerøret og fortsetter i alt vesentlig i denne 25 retning, mens produktene som har mindre moment gjør en brå retningsforandring, hvorved man får en brå og en i alt vesentlig øyeblikkelig separasjon av produkt fra katalysator. I en foretrukken utførelse som ofte betegnes som et ventilert stigerør, der er nevnte stigerør utstyrt med en i alt 30 vesentlig uhindret uttaksåpning i sin nedre ende for uttak av katalysator. En utgangsåpning i siden av røret nær den nedre ende mottar så produktene. Uttaksåpningen står i kommunikasjon med et transportrør for katalysator som går inn i en vanlig destillasjonskolonne og regenerator, mens uttaksåpningen på siden står i kontakt med et uttaksrør som er i 35 alt vesentlig eller fullstendig skilt fra katalysatorrøret og fører til separasjonsanordning for å skille produktene fra de



relativt små mengder av katalysator som måtte være medført av produktene. Eksempler på ballistiske separasjonsapparater og teknikker som kan brukes er beskrevet i US patentene 4.066.533 og 4.070.159 (Myers et al.).

5 Foretrukne betingelser for gjennomføring av fremgangsmåten er beskrevet nedenfor. Blant disse er temperatur på tilførsel, katalysator og under reaksjonen, samt trykk under reaksjonen og på tilførselen, oppholdstid og omdannelsesnivå, koks-  
10 produksjon og koksavsetning på katalysatoren.

Under vanlige FCC-prosesser med VGO vil utgangsmaterialet vanligvis være forvarmet, ofte til temperaturer som er betydelig høyere enn det som er nødvendig for å gjøre  
15 tilførselen tilstrekkelig flytende for pumping og tilførsel til reaktoren. Man har f.eks. brukt forbehandlingstemperaturer på opptil 371,1 til 426,6°C. I foreliggende fremgangsmåte er det foretrukket å begrense forvarmingen av tilførselen, slik at denne er i stand til å absorbere en større  
20 varmemengde fra katalysatoren samtidig som katalysatoren hever tilførselen til omdannelsestemperaturen, samtidig som man får et minimalt forbruk av eksterne brennstoffer for å oppvarme utgangsmaterialet. I enkelte tilfeller kan utgangsmaterialet ha en temperatur som ligger nær romtemperatur.  
25 Tyngre utgangsmaterialer kan forvarmes til temperaturer på opp til 315,5°C, typisk mellom 93,3 og 260°C, men høyere forvarmingstemperaturer er ikke nødvendigvis utelukket.

Katalysatoren som føres til reaktoren kan variere meget sterkt med hensyn til temperatur, f.eks. 593,3 til 871,1°C,  
30 mer foretrukket 648,8 til 815,5, og mest foretrukket 704,4 til 760°C, og for tiden anser man temperaturområdet mellom 718,3 og 746,1°C som det mest optimale.

35 Som nevnt tidligere så kan omdannelsen av karbometallholdige oljer til lavere molekylære produkter utføres ved temperaturer mellom 482,2 og 760,0°C målt ved utløpet av reaksjons-

162246

40

kammeret. Reaksjonstemperaturen målt ved nevnte utløp blir fortrinnsvis holdt i området 523,8 til 704,4°C, mer foretrukket 529,4 til 648,8°C og mest foretrukket mellom 537,7 og 621°C. Avhengig av de temperaturer som velges og type av utgangsmaterialer, så kan hele utgangsmaterialet eller bare deler av det fordampes i stigerøret.

Skjønt trykket i reaktoren kan, som angitt ovenfor, variere fra 0,71 til 3,51 kg/cm<sup>2</sup>, så er de foretrukne trykkområder 1,07 til 25, og mest foretrukket 1,43 til 2,5 kg/cm<sup>2</sup>. Vanligvis vil partialtrykket av utgangsmaterialet ligge i området 0,21 til 2,1 kg/cm<sup>2</sup>, mer foretrukket 0,5 til 1,79, og mest foretrukket 0,71 til 1,21 kg/cm<sup>2</sup>. Partialtrykket av utgangsmaterialet kan reguleres eller holdes nede ved å tilføre gassformede forbindelser til reaktoren, f.eks. damp, vann eller andre forbindelser eller stoffer som er beskrevet ovenfor. Fremgangsmåten er f.eks. blitt gjennomført med et forhold mellom partialtrykket på tilførselen i forhold til det totale trykk i stigerøret, i området 0,2 til 0,8, mer typisk 0,3 til 0,7, og enda mer typisk 0,4 til 0,6, mens forholdet mellom tilsatte gassformede materialer (som innbefatter damp som er et resultat av tilførsel av vann til stigerøret og som dessuten kan innbefatte resirkulerte gasser) i forhold til det totale trykk i stigerøret, varierer tilsvarende fra 0,8 til 0,2, mer typisk 0,7 til 0,3, og enda mer typisk 0,6 til 0,4. I de eksempler som er nevnt ovenfor vil forholdet mellom partialtrykket på tilsatte gassformede forbindelser i forhold til partialtrykket på tilførselen ligge i området 0,25 til 2,5, mer typisk 0,4 til 2, og enda mer typisk 0,7 til 1,7.

Skjønt oppholdstiden for tilførsel og produktdamp i stigerøret kan variere fra 0,5 til 10 sekunder slik det er beskrevet ovenfor, så er de foretrukne og de mer foretrukne verdier 0,5 til 6 og 1 til 4 sekunder, og det optimale er funnet å være fra 1,5 til 3,0 sekunder. Fremgangsmåten har således vært gjennomført med en oppholdstid for dampen i

stigerøret på ca. 2,5 sekunder eller mindre ved at man tilfører store mengder av gassformede forbindelser til stigerøret, og slike mengder bør være tilstrekkelige til at man får et partialtrykkforhold mellom tilsatte gassformede forbindelser og hydrokarbontilførselen på 0,8 eller mer. Som 5 en ytterligere illustrasjon kan det nevnes at fremgangsmåten har vært gjennomført med en oppholdstid på ca. 2 sekunder eller mindre, og hvor det forannevnte forhold har ligget i området 1 til 2. Kombinasjonen av lavt partialtrykk på 10 tilførselen, meget lav oppholdstid og ballistisk separasjon av produkter fra katalysator, er spesielt fordelaktige for omdannelsen av karbometallholdige oljer. Ytterligere fordeler kan oppnås i forannevnte kombinasjon når det er et vesentlig partialtrykk av tilsatte gassformede forbindelser, da 15 spesielt vann, som beskrevet ovenfor.

Avhengig av hvorvidt det er variabel hastighet mellom katalysatoren og hydrokarbondampene i stigerøret, så kan katalysatoroppholdstiden i stigerøret være den samme eller 20 mindre eller lengre enn de man finner for nevnte damper. Således vil forholdet mellom midlere katalysatoroppholdstid i reaktoren i forhold til oppholdstiden for damper i reaktoren, ligge i området 1 til 5, mer foretrukket 1 til 4, og mest foretrukket 1,2 til 3, og det optimale anses for tiden å være 25 1,2 til 2.

I visse typer av nevnte FCC-enheter er det et stigerør hvor katalysator og produktdamper sammen føres inn i et forstørret kammer som ofte ansees å være en del av reaktoren, og her 30 skilles katalysatoren fra produktet. Kontinuerlig kontakt mellom katalysatoren, uomsatt tilførsel (hvis noe i det hele tatt) og krakkede produkter i et slikt forstørret kammer resulterer i en forlenget kontakt mellom katalysatoren og de andre produkter, noe som gjør at man i vesentlig grad 35 overstiger oppholdstiden for damper og katalysatorer i den egentlige reaktoren. Ved gjennomføring av foreliggende oppfinnelse hvor man bruker ballistisk separasjon av

katalysator og damper ved den nedre del av stigerøret, slik det er beskrevet i ovennevnte Myers et al.-patent, så vil stigerørsoppholdstiden og katalysatorkontakttiden i alt vesentlig være den samme for hovedmengden av tilførselen og produkt dampene. Det er ansett å være fordelaktig hvis oppholdstiden for dampene og kontakttiden mellom damper og katalysator i alt vesentlig er den samme for minst 80 volum-%, mer foretrukket minst 90 volum-% og mest foretrukket minst 95 volum-% av den totale tilførsel og produkt damper som føres gjennom stigerøret. Ved å avskjære dampene ytterligere kontakt med katalysatoren i et kammer for å skille katalysator og produkter, så unngår man en tendens til re-kraking og nedsatt selektivitet.

Vanligvis bør kombinasjonen av forholdet mellom katalysator til olje, temperatur, trykk og oppholdstid være slik at man får en vesentlig omdannelse av det karbometallholdige utgangsmaterialet. Det er en fordel ved fremgangsmåten at man oppnår høyt nivå med hensyn til omdannelse på én enkelt gjennomgang, f.eks. kan omdannelsen være over 50% og kan gå opp til 90% eller høyere. De forannevnte betingelser bør fortrinnsvis holdes på et slikt nivå at man holder omdannelsesnivået i området 60 til 90%, mest foretrukket 70 til 85%. De foregående omdannelsesnivåer er beregnet ut ved å trekke fra 100% den prosentvise man oppnår ved å dele væskevolumet på fersk tilførsel med 100 ganger volumet av flytende produkter som koker ved eller over 221°C (standard atmosfærisk trykk).

Disse høye omdannelsesnivåer kan og vil oftest resultere i relativt store utbytter av koks, f.eks. 4 til 14 vekt-% basert på frisk tilførsel, mer vanlig 6 til 12% og mest vanlig fra 6 til 10%. Koksutbyttet kan mer eller mindre kvantitativt avsette seg på katalysatoren. Med de angitte forhold mellom katalysator og olje, så vil den resulterende koksavsetning være over 0,3, mer vanlig over 0,5, og ofte over 1 vekt-% koks basert på vekten av regenerert katalysator

fri for fuktighet. Enkelte ganger kan koksavsetningen gå opp i så mye som 2 eller endog 3% eller høyere.

Som i forbindelse med vanlige FCC-prosesser med VGO, så innbefatter også foreliggende fremgangsmåte at den brukte katalysatoren renses etter at katalysatoren er skilt fra produkt dampene. Det er kjent passende rensemidler og betingelser for rensing av brukt katalysator, men i disse tilfeller så vil foreliggende fremgangsmåte kreve noe sterkere betingelser enn de som vanligvis anvendes. Årsaken kan f.eks. være at man har brukt en karbometallholdig olje som har bestanddeler som ikke lar seg fordampe eller flyktiggjøre under de anvendte betingelser i reaktoren, og disse bestanddelene vil avsette seg i det minste delvis på katalysatoren. Slike adsorberte, ufordampede forbindelser eller stoffer kan forårsake problemer på grunn av minst to årsaker. For det første hvis de gasser (heri inngår også damper) som brukes for å rense katalysatoren kommer inn i et katalysatoroppsamlingskammer som står nedenfor bunnen av stigerøret, og hvis det er en akkumulering av katalysator i nevnte kammer, så kan en fordampning av disse ufordampede hydrokarboner i rensesanlegget være fulgt av en adsorpsjon på sjiktet av katalysator i nevnte kammer. Etter hvert som katalysatoren i renseskolonnen blir renses for adsorberte, tilførte forbindelser, så vil de resulterende tilførselsdamper gå opp gjennom katalysatorsjiktet som er akkumulert i katalysatoroppsamlingskammeret og kan avsette koks og/eller kondenserte forbindelser på katalysatoren i nevnte sjikt. Ettersom katalysatoren med slike avsetninger går fra nevnte sjikt og inn i renseskolonnen og derfra til regeneratoren, så vil de kondenserte produkter skape et behov for større renseskapasitet, mens koksen har en tendens til å øke regenereringstemperaturen og/eller større regenereringsskapasitet. Det fremgår av det foregående at det er foretrukket å hindre eller begrense kontakten mellom de utrensede damper og katalysatoroppsamlinger i katalysatoroppsamlingskammeret. Dette kan f.eks. gjøres ved å hindre at slike akkumuleringer

162246

44

danner seg, dvs. bortsett fra et unntak av visse katalysator-  
mengder som kommer ut av sirkulasjon og som forblir på bunnen  
av oppsamlingskammeret. Den katalysator som forefinnes i  
sirkulasjon må derfor fjernes fra nevnte kammer så raskt som  
5 mulig. For å nedsette regenereringstemperaturen og behovet  
for regenereringskapasitet til et minimum, er det også  
ønskelig å anvende betingelser med hensyn til tid, temperatur  
og atmosfære i rensokolonnen som er tilstrekkelig til å  
reducere mulige flyktige hydrokarboner som bæres av de  
10 rensede katalysator til ca. 10 vekt-% eller mindre av det  
totale karbonbelegg på katalysatoren. En slik rensing kan  
f.eks. innbefatte en gjenoppvarming av katalysatoren, sterk  
rensing med damp, bruken av gasser som har temperaturer  
betydelig høyere enn det som er normalt for FCC/VGO-drift,  
15 f.eks. ved at man bruker forbrenningsgasser fra regenera-  
toren, så vel som andre raffineristrømgasser av avgass fra en  
hydrobehandlingskolonne ( $H_2S$ -holdig), hydrogen og andre  
gasser. Således kan rensokolonnen drives ved en temperatur  
på  $551,6^{\circ}C$  eller høyere.

20 En vesentlig omdannelse av karbometallholdige oljer til  
lettere produkter ved hjelp av foreliggende oppfinnelse har  
en tendens til å frembringe tilstrekkelig store koksutbytter  
og koksavsetninger på katalysatoren at det er nødvendig med  
25 enn viss forsiktighet under katalysatorregenereringen. For å  
oppretholde tilstrekkelig aktivitet i zeolitten og ikke-  
zeolittiske katalysatorer, er det ønskelig å regenerere  
katalysatoren under slike betingelser med hensyn til tid,  
temperatur og atmosfære at man reduserer vektprosent karbon  
30 på katalysatoren til 0,25% eller mindre, dette enten  
katalysatoren har store akkumulerte mengder av tungmetaller  
eller ikke. Nevnte vektprosent bør fortrinnsvis være 0,1%  
eller mindre, mer foretrukket fra 0,05% eller mindre,  
spesielt i forbindelse med zeolittkatalysatorer. De mengder  
35 koks som derfor må brennes av katalysatoren når man  
bearbeider karbometallholdige oljer er følgelig vanligvis  
vesentlig større enn det som ville være tilfellet når man

bearbejder vakuumbassoljer. Med begrepet koks forstås her eventuelle residuale ufordampede tilførselsbestanddeler eller krakket produkt, hvis slike forbindelser eller materialer er til stede på katalysatoren etter rensing.

5

Regenerering av katalysatoren og avbrenning av koks som er avsatt på denne under omdannelse av utgangsmaterialet, kan utføres ved enhver egnet temperatur i området 593,3 til 871,1°C, målt ved utløpet av regeneratoren. Nevnte temperaturer ligger fortrinnsvis i området fra 648,8 til 815,5°C, mer foretrukket 690,5 til 773,8 og optimalt mellom 718,3 og 746,1°C. Prosessen har f.eks. vært gjennomført med en fluidisert reaktor hvor katalysatorens tette fase har hatt en temperatur fra 704,4 til 760°C.

15

Når man regenererer katalysatoren til meget lavt innhold av karbon på regenerert katalysator, dvs. fra 0,1% eller mindre, eller 0,05% eller mindre, basert på vekten av den regenererte katalysatoren, så er det akseptabelt å brenne av minst ca. de siste 10% eller minst ca. de siste 5 vekt-% av koksen (basert på den totale vekt av koks på katalysatoren umiddelbart før regenereringen) i kontakt med forbrenningsproduserende gasser som inneholder et overskudd av oksygen. I denne forbindelse er det underforstått at enkelte deler av koksen, dvs. som kan variere fra all koks og ned til de siste 5 eller 10 vekt-%, kan brennes av med et overskudd av oksygen. Ved et overskudd av oksygen forstås en mengde utover den støkiometriske mengde som er nødvendig for å brenne av alt hydrogen, alt karbon og andre forbrennbare komponenter, som måtte være til stede i den ovenfor nevnte del av koksen umiddelbart før regenerering. De gassformede produkter som oppstår ved en forbrenning i nærvær av et overskudd av oksygen vil normalt innbefatte betydelige mengder fritt oksygen. Et slikt fritt oksygen, hvis det ikke fjernes fra biproduktgassene eller omdannes til andre former ved hjelp av anordninger eller prosesser som er forskjellig fra regenereringen, vil normalt opptre som fritt oksygen i utløpsgassen fra regeneratoren-

35

enheten. For å tilveiebringe tilstrekkelig drivende kraft for å få en fullstendig forbrenning av koksen til et lavt nivå, når man brenner alt eller en vesentlig del av koksen med et overskudd av fritt oksygen, så må mengden av fritt oksygen normalt ikke bare være vesentlig, men ganske betydelig, dvs. at det må være en konsentrasjon på minst 2 mol-% fritt oksygen i den totale regenereringsgass som innvinnes under den fullstendige regenereringsoperasjonen. Skjønt en slik teknikk er meget effektiv for å oppnå det ønskede nivå med hensyn til karbon på den regenererte katalysatoren, så har nevnte teknikk sine begrensninger og vanskeligheter som vil fremgå av den etterfølgende diskusjon.

Vanligvis så vil avbrenning av koks under en regenerering gi noe vann på grunn av de små mengder hydrogen som normalt finnes i koks, men karbonmonoksyd og karbondioksyd er vanligvis hovedproduktene. Omdannelsen av karboninnholdet i koks til karbonmonoksyd og karbondioksyd er sterkt eksotermiske reaksjoner. Således vil f.eks. reaksjonen mellom oksygen og koks for fremstilling av karbondioksyd gi 7844,0 kcal/kg koks, mens reaksjonen mellom oksygen og koks eller karbon for fremstilling av karbonmonoksyd gi ca. 2205,6 kcal/kg koks. Jo større mengder koks som må avbrennes av en gitt mengde katalysator, jo større vil den varmemengde være som frigjøres under forbrenningen i regeneratoren.

Varme som frigjøres ved forbrenningen av koks i regeneratoren blir absorbert av katalysatoren og vil lett kunne forbli der inntil den regenererte katalysator bringes i kontakt med fersk tilførsel. Når man bearbeider karbometallholdige oljer til et relativt høyt omdannelsesnivå slik det gjøres i foreliggende oppfinnelse, så vil den mengde regeneratorvarme som overføres til den ferske tilførsel på grunn av nevnte resirkulering av regenerert katalysator, være betydelig over den varmemengde som er passende i stigerøret for oppvarming og fordampning av tilførselen og andre forbindelser, for tilførsel av endotermisk varme for krakkingsreaksjonen, for å



gjøre opp for varmetap i enheten etc. I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse kan således den mengde regeneratorvarme som overføres til den ferske tilførselen reguleres eller begrenses når dette måtte være nødvendig, innenfor 5 visse omtrentlige områder. Den varmemengde som overføres på denne måten kan f.eks. ligge i området 278,0 til 667,2, mer spesielt 333,6 til 500,4 og mer spesielt 361,4 til 472,6 kcal pr. kg frisk tilførsel. De forannevnte variasjonsområder refererer seg til den samlede varme som overføres ved 10 katalysatoren til tilførselen og reaksjonsproduktene (mellom kontakten mellom tilførsel og katalysator og separasjon av produkt fra katalysator) som tilføres for reaksjon (dvs. for krakking) samt forskjellen i entalpi mellom produktene og den friske tilførselen. Det som ikke inngår i det foregående er 15 den varme som gjøres tilgjengelig i reaktoren ved at adsorpsjon av koks på katalysatoren, heller ikke inngår den varme som forbrukes ved oppvarming, fordampning eller en reaksjon mellom resirkulerte strømmer og slike tilsatte forbindelser som vann, damp, nafta eller andre hydrogen- 20 donorer, utløpsgasser og inerte gasser, eller ved stråling eller andre tap.

En eller flere typer teknikk kan brukes i foreliggende oppfinnelse for å regulere eller begrense den mengde 25 regenereringsvarme som overføres via katalysatoren til den friske tilførsel. Man kan f.eks. tilsette en forbrenningsfremmede forbindelse til krakkingskatalysatoren for derved å redusere forbrenningstemperaturen for koksen til karbon- dioksyd og/eller karbonmonoksyd i regeneratoren. Videre kan 30 man fjerne varme fra katalysatoren ved hjelp av varmeutvekslingsanordninger, f.eks. varmevekslere (f.eks. dampspiraler) som er bygget inn i selve regeneratoren, hvorved man kan ta ut varme fra katalysatoren under regenereringen. Varmevekslere kan også bygges inn i overførings- 35 anordningene for katalysator, f.eks. i returledningen for katalysator fra regenerator til reaktor, hvorved varme kan fjernes fra katalysatoren etter at den er regenerert. Den

mengde varme som tilføres katalysatoren i regeneratoren kan videre begrenses ved å redusere isolasjonsmengden i regeneratoren slik at man får et visst varmetap til den omgivende atmosfære, dette er spesielt tilfelle når man har tilførsel  
5 som har et meget høyt forkokningspotensial, men et likt varmetap til atmosfæren vil vanligvis være økonomisk mindre ønskelig enn visse andre alternativer. Man kan også injisere kjølevæske inn i regeneratoren, f.eks. vann og/eller damp, hvorved man øker mengden av inerte gasser i regeneratoren for  
10 varmeadsorpsjon og fjerning av varme.

En annen egnet og foretrukket teknikk for å regulere eller begrense den varme som overføres til den ferske tilførselen via resirkulert regenerert katalysator, innbefatter at man  
15 opprettholder et spesifisert forhold mellom det karbondioksyd og det karbonmonoksyd som dannes i regeneratoren mens slike gasser er i varmevekslingskontakt eller står i et forhold til den katalysator som underkastes regenerering. Vanligvis vil størstedelen eller all koks som er til stede på katalysatoren  
20 før regenereringen bli fjernet i minst én forbrenningssone hvor forannevnte forhold reguleres som beskrevet ovenfor. Mer spesielt vil minst hovedmengden, fortrinnsvis minst 65% og mer foretrukket minst 80 vekt-% av koksen på katalysatoren bli fjernet i en forbrenningssone hvor det molare forhold  
25 mellom  $\text{CO}_2/\text{CO}$  holdes på et nivå i alt vesentlig under 5, dvs. 4 eller mindre. Ser man på  $\text{CO}_2/\text{CO}$ -forholdet fra det motsatte standpunkt, så er det foretrukket at det  $\text{CO}/\text{CO}_2$  molare forhold bør være minst 0,25, fortrinnsvis minst 0,3, og mer foretrukket 1 eller mer, eller endog 1,5 eller mer. Det er  
30 kjent forskjellige typer teknikk for å hindre at man brenner CO til  $\text{CO}_2$ , og det har vært foreslått at molforholdet  $\text{CO}:\text{CO}_2$  bør holdes på mindre enn 0,2 når man regenererer katalysator med store tungmetallakkumuleringer som oppstår ved en bearbeiding av karbometallholdige oljer. Se i denne forbindelse f.eks. US patent 4.162.213 til Zrinscak, Sr. et al. I  
35 foreliggende oppfinnelse er imidlertid en maksimering av CO-produksjonen når man regenererer katalysatoren til et innhold

av 0,1% karbon eller mindre, fortrinnsvis 0,05% karbon eller mindre, en spesielt foretrukken utførelse av oppfinnelsen. Ifølge en foretrukken fremgangsmåte for gjennomføring av foreliggende fremgangsmåte, så vil videre regenereringen sen helhet bli utført slik at man får de nevnte lave nivåer av karbon på regenerert katalysator med et underskudd av oksygen, og mer spesielt kan det angis at den totale oksygenmengde som tilføres ett eller flere trinn under regenereringen kan være eller fortrinnsvis er mindre enden støkiometriske mengde som ville være nødvendig for å brenne av all hydrogen i koksen til vann og brenne av alt karbon i koksen til CO<sub>2</sub>. Hvis koksen innbefatter andre forbrennbare forbindelser, så kan den forannevnte støkiometriske mengde justeres slik at den innbefatter den oksygenmengde som er nødvendig for å brenne av også disse forbindelsene.

En annen spesielt foretrukken teknikk for å regulere eller begrense den regenereringsvarme som tilføres den friske tilførselen via den resirkulerte katalysatoren, innbefatter at man avleder en del av varmen i den resirkulerte katalysator til de tilsatte forbindelser i reaktoren, såsom vann, damp, nafta, andre hydrogendonorer, avbrenningsgasser, inerte gasser og andre gassformede eller fordampbare forbindelser som måtte tilføres reaktoren.

Jo større mengder koks som må brennes av av en gitt mengde katalysator, jo større vil sjansen være for at katalysatoren utsettes for høye temperaturer. Mange andre ønskelige og ellers brukbare krakkingskatalysatorer er spesielt følsomme for deaktivering ved høye temperaturer, og blant disse er det ganske mange katalysatorer av den type som innbefatter molekylære siler eller zeolitter. Krystallstrukturen i zeolitter og porestrukturen i selve katalysatorbærematerialet er også til en viss grad følsom for varme og/eller hydrotermal nedbrytning. Bruken av slike katalysatorer ved katalytiske omdannelsesprosesser for karbometallholdige utgangsmaterialer krever et behov for en regenereringsteknikk

som ikke ødelegger katalysatoren ved at denne utsettes for for høye temperaturer og dampkontakt. Dette behov kan oppfylles ved at man bruker en flertrinnsregenereringsprosess som innbefatter at man fører den brukte katalysatoren inn i en første regenereringssone og tilfører denne en oksyderende gass. Den mengde oksyderende gass som føres inn i nevnte første sone og konsentrasjonen av oksygen eller oksygenholdig gass her vil være tilstrekkelig til at man bare får en delvis omdannelse av koksen på katalysatoren til karbonoksydgasser. Den delvis regenererte katalysatoren fjernes så fra den første regenereringssonen og føres inn i en annen regenereringssone. Oksyderende gass tilføres også denne slik at man får en høyere konsentrasjon av oksygen eller oksygenholdig gass enn i nevnte første sone, hvorved man får en fullstendig fjerning av karbon til det ønskede nivå. Den regenererte katalysatoren kan så fjernes fra nevnte andre sone og resirkuleres til reaktoren for kontakt med frisk tilførsel. Et eksempel på en slik flertrinnsregenereringsprosess er beskrevet i US patent 2.938.739.

En flertrinnsregenerering gir en mulighet for å kombinere en oksygenunderskudds-regenerering med en kontroll av det nevnte CO:CO<sub>2</sub> molare forhold. Således kan mer enn 50%, fortrinnsvis mer enn 65 til 95%, mer foretrukket fra 80 til 95% av koksen på katalysatoren umiddelbart før regenerering, fjernes i ett eller flere trinn under regenereringen samtidig som det molare forhold mellom CO og CO<sub>2</sub> reguleres på den måten som er beskrevet ovenfor. I kombinasjon med det forannevnte kan de siste 5% eller mer, eller 10% eller mer av den koks som opprinnelig var til stede, og opp til den totale mengde koks som forblir etter ett eller flere foregående trinn, fjernes i et etterfølgende regenereringstrinn hvor mer oksygen er til stede. En slik prosess kan styres slik at den totale utløpsgass fra hele regenereringen inneholder lite eller intet overskudd av oksygen, dvs. at størrelsesorden 0,2 mol-% eller mindre, eller så lavt som 0,1 mol-% eller mindre, og dette er vesentlig mindre enn de 2 mol-% som tidligere har

vært foreslått. En flertrinnsregenerering er således spesielt fordelaktig ved at den gir en annen hensiktsmessig teknikk for å begrense den regenereringsvarme som overføres til den ferske tilførselen via regenerert katalysator og/eller reduserer risikoen for termal deaktivering, samtidig som man får en mulighet til å redusere karbonnivået på den regenererte katalysator til de nevnte lave prosentseter (dvs. 0,1% eller mindre), som er spesielt fordelaktig for å bedre katalysatoraktiviteten. Når regenereringsbetingelsene såsom temperatur og atmosfære, videre er vesentlig mildere i den andre sonen enn i den første sonen (f.eks. minst 5,5°C lavere og fortrinnsvis minst ca. 11°C lavere), så vil den regenereringssekvens som innbefatter de sterke betingelser bli utført når det ennå er betydelige mengder koks på katalysatoren. En slik flertrinnsprosess vil følgelig gi katalysatoren en viss beskyttelse mot de nevnte høyere temperaturer. En spesielt foretrukken utførelse av oppfinnelsen er en totrinns fluidisert regenerering med en maksimal temperatur på ca. 815,5°C med en redusert temperatur som ligger på ca. 5,5 eller 11°C i den tetteste fasen i annet trinn lavere i forhold til den tetteste fasen i første trinn, og dette gir en reduksjon av karbon på katalysatoren til 0,05% eller mindre, eller endog 0,025% eller mindre i den andre sonen. Katalysatoren kan i virkeligheten regenereres til et karboninnhold så lavt som 0,01% ved hjelp av denne teknikk, selv når karboninnholdet på katalysatoren før regenereringen var opptil 1%.

I de fleste tilfeller vil det være viktig å sikre at intet adsorbent oksygenholdig gass føres inn i stigerøret ved hjelp av den resirkulerte katalysatoren. Når det således er nødvendig, så må katalysatoren som tas ut fra regeneratoren renses ved hjelp av en passende rensing for å fjerne oksygenholdige gasser. En slik rensing kan f.eks. utføres ved relativt høye temperaturer, f.eks. 732,2 til 743,3°C, idet man bruker damp, nitrogen eller andre inerte gasser som rensingassen. Bruken av nitrogen eller andre inerte gasser er

fordelaktig ved at man derved unngår en tendens til en hydrotermal katalysatordeaktivering som kan opptre når man bruker damp.

5 De følgende kommentarer og diskusjoner angår behandlingen av metaller, karbon og varme, og vil være til hjelp når man ønsker å oppnå de best mulige resultater ved hjelp av foreliggende oppfinnelse. Ettersom de fleste bemerkninger angår den best mulige driftsmåte slik det er ansett i dag, så er det dog innlysende at oppfinnelsen ikke er spesielt  
10 begrenset til disse spesielle gjennomføringer. Ettersom visse kommentarer nødvendigvis er basert på teoretiske betraktninger, så er det slik at man ikke ønsker å være bundet av én eller flere spesielle teorier, enten disse er uttrykt som sådanne eller ligger innebygget i de driftsantydninger som er  
15 angitt i det etterfølgende.

Skjønt det er angitt separat i det etterfølgende, så er det underforstått at metallbehandling, karbonbehandling og  
20 varmebehandling er avhengige av hverandre og står i et visst forhold til hverandre både i teori og praksis. Skjønt koksutbyttet og koksavsetningen på katalysatoren primært er et resultat av relativt store mengder av koksforløpere som forefinnes i de karbometallholdige oljene, så vil fremstillingen av koks bli forverret av høye metallakkumuleringer, og dette vil også i betydelig grad påvirke katalysatorens egenskaper. Gode resultater med hensyn til metall- og karbonbehandlingen vil videre ha en direkte påvirkning på varmebehandlingsproblemene i prosessen. Det har således vist seg at enkelte av de tiltak som har vært utført for å lette  
25 metallbehandlingen, også har vist seg å være meget hjelpsomme og nyttige med hensyn til behandlingen av karbon og varme.

Som nevnt tidligere, så vil et nærvær av store tungmetallakkumuleringer på katalysatoren ha en tendens til å øke  
35 problemene med dehydrogenering og aromatisk kondensasjon, hvorved man får en øket fremstilling av gasser og koks i et

162246

53

5 utgangsmateriale med en gitt Ramsbottom-karbonverdi. En tilførsel av vesentlige mengder vann i reaktoren, i form av damp eller flytende vann, synes å være meget fordelaktig når det gjelder å holde tungmetallene i en mindre skadelig form, dvs. i oksydformen mere enn som rene metaller. Dette vil også hjelpe til å opprettholde den ønskede selektivitet.

10 Videre vil man i enheter hvor systemkomponenter og oppholdstider er valgt slik at man reduserer forholdet mellom katalysatorens oppholdstid i reaktoren og oppholdstiden i regeneratoren, ha en tendens til å redusere forholdet mellom de ganger katalysatoren henholdsvis er under reduserende og oksyderende betingelser. Dette vil også gjøre det mulig å opprettholde de ønskede nivåer med hensyn til selektivitet.

15 Hvorvidt man er heldig med behandlingen av metallene på katalysatoren kan observeres ved å måle det totale hydrogen pluss metan som produseres i reaktoren og/eller forholdet mellom hydrogen og metan som fremstilles i nevnte reaktor. Vanligvis er det ansett at hydrogen til metan-molforholdet 20 bør være mindre enn 1, fortrinnsvis 0,6 eller mindre, og 0,4 eller mindre er ansett å være optimalt.

25 En nøyaktig og forsiktig karbonbehandling kan bedre både selektiviteten (dvs. evnen til å få maksimal produksjon av verdifulle produkter) og varmeproduktiviteten. Vanligvis vil den teknikk for regulering av metaller som er beskrevet ovenfor, også være til god hjelp under karbonbehandlingen. Bruken av vanntilsetning med hensyn til karbonbehandlingen er allerede beskrevet relativt detaljert ovenfor i forbindelse 30 med tilsetninger til reaksjonssonen. De typer teknikk som gir god dispergering av tilførselen i reaksjonssonen vil også være til hjelp, og dette innbefatter f.eks. bruken av forstøvningsanordninger for å hjelpe til i dispergeringen av 35 tilførselen.

Forholdet mellom katalysator og olje er også en faktor ved varmebehandlingen. Som i forbindelse med tidligere kjente FCC-prosesser hvor man bearbeider vakuungassoljer, så kan reaktortemperaturen også i foreliggende oppfinnelse reguleres ved at man henholdsvis øker eller nedsetter strømmen av varm regenerert katalysator til reaktoren i forhold til synkende og økende reaktortemperatur, slik denne måles ved utgangen av reaktoren. Når en eventuell automatisk reguleringsanordning for katalysatortilførsel er satt slik at man opprettholder et for høyt katalysator til oljeforhold, så kan man vente 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65  
70  
75  
80  
85  
90  
95  
100  
105  
110  
115  
120  
125  
130  
135  
140  
145  
150  
155  
160  
165  
170  
175  
180  
185  
190  
195  
200  
205  
210  
215  
220  
225  
230  
235  
240  
245  
250  
255  
260  
265  
270  
275  
280  
285  
290  
295  
300  
305  
310  
315  
320  
325  
330  
335  
340  
345  
350  
355  
360  
365  
370  
375  
380  
385  
390  
395  
400  
405  
410  
415  
420  
425  
430  
435  
440  
445  
450  
455  
460  
465  
470  
475  
480  
485  
490  
495  
500  
505  
510  
515  
520  
525  
530  
535  
540  
545  
550  
555  
560  
565  
570  
575  
580  
585  
590  
595  
600  
605  
610  
615  
620  
625  
630  
635  
640  
645  
650  
655  
660  
665  
670  
675  
680  
685  
690  
695  
700  
705  
710  
715  
720  
725  
730  
735  
740  
745  
750  
755  
760  
765  
770  
775  
780  
785  
790  
795  
800  
805  
810  
815  
820  
825  
830  
835  
840  
845  
850  
855  
860  
865  
870  
875  
880  
885  
890  
895  
900  
905  
910  
915  
920  
925  
930  
935  
940  
945  
950  
955  
960  
965  
970  
975  
980  
985  
990  
995

unødvendig stor karbonproduksjon og varmefrigjøring i forhold til den vekt av frisk tilførsel som tilføres reaksjonszonen.

Relativt høye reaktortemperaturer er også fordelaktige når det gjelder karbonbehandlingen. Slike høyere temperaturer gir mer fullstendig fordampning av tilførselen og frigjøring av produkt fra katalysatoren.

Karbonbehandlingen kan også lettes ved at man har en egnet begrensning på det totale trykk i reaktoren og partialtrykket på tilførselen. Vanligvis vil det være slik at ved et gitt nivå med hensyn til omdannelse, så vil en relativt liten senkning av de forannevnte trykk gi en vesentlig redusert koksproduksjon. Dette skyldes dels at når man begrenser det totale trykk, så har dette en tendens til å øke fordampningen av de høytkokende komponenter i tilførselen, hvorved man får bedre krakking og lettere frigjøring av både uomsatt tilførsel og høyerekokende krakkede produkter fra katalysatoren. I så henseende kan det være hensiktsmessig å begrense trykkfallet i utstyr som ligger etter og som står i kommunikasjon med reaktoren. Hvis det imidlertid er ønskelig eller nødvendig å ha systemet ved et høyere totalt trykk, f.eks. på grunn av visse driftsbegrensninger (på grunn av trykkfall i utstyr som kommer etter reaktoren), så kan de ovennevnte fordeler oppnås ved at man begrenser partialtrykket på tilførselen. Egnede variasjonsområder med hensyn til total reaktortrykk og på partialtrykket på tilførselen er angitt



tidligere, og det er vanligvis ønskelig å holde så lavt trykk som mulig innenfor de nevnte variasjonsområder.

5 Den brå separasjonen av katalysator fra produktdampene og uomsatt tilførsel er også til stor hjelp. Det er av denne grunn at det såkalte utventilerte stigeapparat samt den teknikk som er beskrevet i US patentene 4.070.159 og 10 5.066.533 til George D. Myers et al. er den foretrukne type apparat for gjennomføring av foreliggende fremgangsmåte. Av tilsvarende grunner er det fordelaktig at man så langt mulig reduserer tiden som går mellom separasjon av katalysatoren fra produktdampene og starten på rensingen. Det utventilerte 15 stigerøret og den raske rensingen har en tendens til å redusere tendenser til koksdannelse av uomsatt tilførsel og høyerekokende krakkede produkter som måtte være adsorbent på katalysatoren.

En spesielt ønskelig driftsmåte når de gjelder karbonbehandlingen, er at prosessen gjennomføres i et utventilert 20 stigerør idet man bruker en hydrogenonor, hvis dette er nødvendig, samtidig som man holder partialtrykket på tilførselen og det totale reaktortrykket så lavt som mulig og tilsetter relativt store mengder av vann, damp og, hvis de er nødvendig, andre fortynningsmidler, noe som gir tallrike 25 fordeler slik dette er beskrevet mer detaljert ovenfor. Når flytende vann, damp, hydrogenonor, hydrogen og andre gassformede eller fordampbare forbindelser tilføres reaksjonszonen, så vil videre en tilførsel av slike forbindelser gi en ekstra mulighet for å kunne regulere forholdet mellom 30 katalysator og olje. Således kan f.eks. den teknikk som brukes for å øke eller å nedsette forholdet mellom katalysator og olje for en gitt senkning eller økning med hensyn til reaktortemperaturen, reduseres eller elimineres ved at man enten bruker en passende reduksjon eller økning med 35 hensyn til tilsetning av vann, damp eller andre gassformede eller fordampbare forbindelser, eller utfører en passende reduksjon eller økning i forholdet mellom vann til damp

og/eller andre gassformede materialer eller forbindelser som tilføres reaksjonssonen.

5 Varmebehandling innebærer forhåndsregler man tar for å regulere den varmemengde som frigjøres i forskjellige deler av anlegget eller i prosessen og/eller at man fjerner eller tar vare på varme som måtte bli frigjort. I motsetning til vanlige FCC-prosesser hvor man bruker vakuumbassoljer hvor det er et problem å utvikle tilstrekkelig varme under 10 regenereringen for å få skikkelig varmemengde i reaktoren, så vil en bearbeiding av karbometallholdige oljer vanligvis gi så mye varme at det er nødvendig med andre løsninger.

15 Varmebehandlingen kan lettes ved forskjellige typer teknikk som står i forbindelse med de stoffer eller materialer som tilføres reaktoren. Således kan varmeabsorpsjonen av tilførselen økes maksimalt ved at denne minimalt forvarmes, noe som skyldes at det er bare nødvendig at tilførselen har en temperatur som er tilstrekkelig høy til at den er tilstrekkelig 20 flytende for at den lett kunne pumpes og dispergeres i reaktoren. Når katalysatoren holdes på et høyt aktivitetsnivå med undertrykning av en koksdannelse hvorved man oppnår høyere omdannelse, så vil den resulterende høyere omdannelsen og større selektiviteten øke varmeabsorpsjonen under 25 reaksjonen. Vanligvis vil høyere reaktortemperaturer fremme katalysatoromdannelsessaktiviteten overfor mer ildfaste og høyerekokende bestanddeler med høyere forkokningspotensial. Skjønt katalysatordeaktiveringshastigheten således kan øke, å vil den høyere driftstemperaturen ha en tendens til å oppveie 30 dette tap av aktivitet. Høyere temperaturer i reaktoren vil også bidra til en økning av oktantal, hvorved man oppveier den oktannedsettende effekten av høyere karbonavsetninger på katalysatoren. Andre teknikker for absorpsjon av varme er også blitt angitt ovenfor i forbindelse med tilførsel av 35 vann, damp og andre gassformede eller fordampbare forbindelser til reaktoren.

162246

De forskjellige typer rensings- og regenereringsteknikker som er angitt ovenfor, kan også brukes for å regulere varme-  
frigjøringen i regulatoren. Skjønt man kan fjerne varme fra  
katalysatoren i eller etter regeneratoren ved hjelp av  
5 varmevekslere (såsom dampspiraler), så anser man det for mer  
fordelaktig å bruke ovennevnte teknikk med flertrinns-  
regenerering og kontroll av CO:CO<sub>2</sub>-forholdet (enten dette  
foregår i enkeltrinnsregenerering eller i en flertrinns-  
regenerering). Bruken av dampspiraler virker to veier ved at  
10 en slik dampspiral eller varmeveksler i regeneratoren eller i  
returledningen for katalysator, vanligvis vil gi en økning i  
forholdet mellom katalysatoren og olje, noe som igjen gir en  
økning i karbonproduksjonen i reaktoren og derved varme-  
frigjøring i regeneratoren.

15 Som nevnt ovenfor kan foreliggende oppfinnelse gjennomføres  
på den ovenfor beskrevne måte foruten på andre måter. To  
illustrerende eksempler er beskrevet i forbindelse med de  
vedlagte tegninger og den etterfølgende beskrivelse.

20 Fig. 1 er en skjematisk tegning av et apparat for gjennom-  
føring av foreliggende fremgangsmåte. Den karbometallholdige  
oljetilførselen (som kan ha vært oppvarmet i et forvarmings-  
anlegg som ikke er vist) og vann tilføres gjennom tilførsels-  
25 rør 9, og så videre gjennom rør 10 som har en regulerings-  
ventil 11 til et blanderør 12 hvor tilførselen blander seg  
med en strøm av katalysator som tilføres gjennom røret 13 og  
reguleres ved hjelp av ventil 14. Man kan selvsagt anvende en  
rekke forskjellige blandearrangementer, og det kan være  
30 tilveiebragt anordninger for å tilsette andre forbindelser  
slik disse er nevnt ovenfor. Blandingen av katalysator og  
tilførsel, med eller uten andre ytterligere tilsatte  
forbindelser eller stoffer, føres så inn i stigerøret 18.

35 Skjønt stigerøret 18 er vist vertikalt på tegningen, så er  
det innlysende at man også kan bruke stigerør som ikke  
nødvendigvis trenger å være vertikale, idet det er kjent

stigerørsreaktorer hvor en betydelig del av stigerøret er ikke-vertikalt. Oppfinnelsen angår således reaktorer både med helt vertikalt stigerør og apparater med ikke-vertikale stigerør, men hvor stigerøret i sistnevnte apparater vanligvis er skråttstilt i det minste slik at vinkelen mellom horisontalplanet og stigerøret er minst ca. 30°. Det er også kjent apparater med stigerør som vender nedover enten skråttstilt eller vertikalt, foruten at man kjenner apparater med stigerør som vender både oppover og nedover. Det er således fullt ut mulig å gjennomføre foreliggende fremgangsmåte enten man bruker et skråttstilt eller vertikalt stigerør hvor tilførselen og katalysatoren tilføres på et øvre nivå og hvor blandingen så på grunn av tyngdekraften strømmer nedover til et lavere nivå. Oppfinnelsen angår således bruken av reaksjonskammere med et langt lengde/diameterforhold og med en betydelig avvikelse fra det horisontale.

Ved den øvre ende av stigerøret 28 er et kammer 19 som mottar katalysatoren fra stigerøret. Skjønt kammer 19 kan være utformet som et vanlig oppsamlingskammer, så er det foretrukket at det er tilveiebragt anordninger slik at produkt-dampene får en retningsforandring i forhold til katalysatorpartiklene, hvorved man får en brå og effektiv separasjon av dampene fra katalysatoren. Fortrinnsvis bør man ha en "ballistisk" separasjon av katalysatorpartiklene og produkt-dampene slik dette er beskrevet ovenfor.

På den vedlagte tegningen innbefatter kammer 19 en oppadrettet forlengelse 20 av stigerøret 18 med en åpen topp 21 gjennom hvilken katalysatorpartiklene utkastes. Denne utførelsen gjør det mulig å bruke et såkalt utventilert stigerør, noe som er beskrevet i det forannevnte Myers et al.-patent. På grunn av de karbometallholdige fraksjoners ildfaste natur, er det nødvendig med kraftige betingelser, men den raske separasjonen av katalysator fra lettere krakkede produkter i det utventilerte stigerøret vil hindre en overkrakking av ønskelige flytende produkter såsom bensin

162246

59

til gassformede produkter. Produktdampene får en brå forandring med hensyn til retning i den laterale åpning 22 på siden av stigerørsforlengelsen 20, og de fleste katalysatorpartiklene vil være ute av stand til å følge produktdampene inn i åpning 22.

Dampene og de få partiklene som vil følge nevnte damper inn i åpning 22 overføres ved hjelp av et tverrør 22 til en syklonseparator 24. Det er en fordel ved det utventilerte stigerørssystemet at de kan funksjonere tilfredsstillende med en enkeltrinnsyklonseparator. På tegningen er det imidlertid vist en syklonseparator 24 som virker som en førstetrinnsyklonseparator, og denne er forbundet ved hjelp av et overføringsrør 17 med en eventuell annen syklonseparator 25. Syklonseparatoranordningene, enten de er av typen med enkelt eller flere trinn, skiller produktdampene fra de små mengder katalysator som måtte ha fulgt med inn gjennom åpning 22. Produktdampene tas ut fra kammer 19 gjennom utløpsrør 26.

Katalysatorpartiklene som kastes ut fra åpningen 21 på toppen av stigerørsforlengelsen 20, og de katalysatorpartikler som tas ut fra uttakrørene 27 og 28 på nevnte sykloner 24 og 25, faller ned på bunnen av kammer 19. Oppholdstiden for katalysator i kammer 19 bør fortrinnsvis holdes på et minimum. Under oppstarting vil de katalysatorpartikler som forefinnes i nevnte kammer, holdes i suspensjon ved hjelp av dyserøret 30 som tilføres damp via damptilførselsrøret 29. Brukt katalysator fra bunnen av kammeret 19 føres via fallrør 31 til et rensekammer 32 som er utstyrt med avbøyningsplatene 33 og damptilførselsrør 34. Hvis det er ønskelig, kan man også bruke andre resegasser istedenfor den damp som er nevnt ovenfor.

Karbon brennes av fra overflaten av katalysatorpartiklene i forbrenningskammer 38 som mottar rensed katalysator via nedfallsrøret 39 og kontrollventil 40. Blåserne 41 og 42 sammen med en ventil og et rørarrangement som vist ved hjelp

av tallet 44, tilfører luft til luftdysene 48 i bunnen av  
forbrenningskammeret og til spredestrålene 49 på et høyere  
nivå. Luftforvarmeren 43, skjønt den vanligvis ikke brukes  
når man bearbeider tunge hydrokarboner ved hjelp av fore-  
5 liggende oppfinnelse, kan brukes når man starter opp  
apparatet ved hjelp av vakuumbassolje, og når så enheten  
skiftes over til den karbometallholdige tilførselen, så kan  
forvarmingsanordningen slås av (eller i det minste reduse-  
res). Anordninger for tilførsel av supplerende brennstoff kan  
10 føres inn gjennom forbrenningsdysene 48, men dette er  
vanligvis unødvendig ettersom karbonlaget på katalysatoren  
tilveiebringer mer enn nok brennstoff til å holde den ønskede  
temperatur i regenereringsdelen. Regenerert katalysator med  
mesteparten av karbonet avbrent, forlater forbrennings-  
15 kammeret gjennom et øvre utløp 50 og føres via tverrør 51 til  
et annet kammer 52 hvor partiklene bøyes av og inn i den  
nedre del av kammeret ved hjelp av avbøyningsplater 53.  
Skjønt man kan bruke en totrinnsregenerering og denne er  
foretrukket, så har man i den spesielle utførelse som er vist  
20 på tegningen bare anvendt det sekundære kammer 52 som et  
separasjonskammer, skjønt det kan brukes for å fjerne  
ytterligere karbon ned til ca. 0,01% eller mindre under et  
siste regenerasjonstrinn.

25 Katalysator føres vekk i tre forskjellige retninger fra  
nevnte kammer 52. En del av katalysatoren kan sirkuleres  
tilbake til forbrenningskammeret 38 via katalysatorresirku-  
leringssløyfe 55 og kontrollventil 56 for varmeregulering i  
forbrenningskammeret. Ettersom noe katalysator ble ført med  
30 av produktgassen, såsom CO og/eller CO<sub>2</sub> som fremstilles ved  
brenningen av karbonet på katalysatoren i nevnte forbren-  
ningskammer, så vil de medførte fine katalysatorpartiklene  
føres oppover i kammer 52 til to sett av primære og sekundære  
katalysatorpartikler fra forbrenningsgassene. Katalysator-  
35 partikler som er oppsamlet i syklonene 57 og 58 og som tas ut  
gjennom deres fallrør føres til bunnen av kammer 52 hvor  
katalysatoren holdes i suspensjon ved hjelp av inerte gasser

162246

61

og/eller dampdyser 59 og et avbøyningsplatearrangement 54, hvor det sistnevnte letter uttaket av regenerert katalysator gjennom utløp 69 til katalysatortilførselsrør 13 gjennom hvilke katalysator resirkuleres for kontakt med fersk tilførsel i blanderør 12 slik dette er beskrevet tidligere.

Forbrenningsgasser som fremstilles ved regenereringen av katalysatoren og som skilles fra medførte fine katalysatorpartikler i settene 57 og 58 av primære og sekundære sykkloner i kammeret 52, tas ut gjennom rørene 61 og 62 og varmevekslerne 60 og 63. Hvis slike gasser inneholder betydelige mengder CO, kan de føres via gasstilførselsrør 64 til en eventuell ovn 65 hvor nevnte CO brennes for å oppvarme varmespiral 66 som er forbundet med dampkjelen 67. Ytterligere varme kan tilføres til innholdet av dampkjelene via sløyfe 68 som sirkulerer væske fra kjele 67 til varmevekslerne 60 og 63 og tilbake til dampkjelen. Dette er selvsagt bare ett eksempel på de mange mulige regenereringsarrangementer som kan brukes. Den mengde varme som føres fra regeneratoren og tilbake til stigerøret via den regenererte katalysator, kan reguleres på én eller flere av de måter som er beskrevet tidligere, men det er imidlertid foretrukket å regulere de relative mengder karbonmonoksyd og karbondioksyd som fremstilles mens katalysatoren er i et varmevekslingsforhold med de forbrenningsgasser som oppstår ved regenereringen. Et eksempel på denne teknikk er beskrevet i forbindelse med den spesielt foretrukne utførelse som er vist på fig. 2.

På fig. 2 betegner tallet 80 en tilførselsreguleringsventil i tilførselsrør 82. Tilførselsrør 83 tilfører flytende vann til tilførselen. Varmeveksler 81 i tilførselsrør 82 virker som en forvarmer for tilførselen, hvorved forvarmet tilførsel kan føres til bunnen av stigerørsreaktoren 91. Katalysator tilføres reaktoren gjennom katalysatorrør 86, og strømmen av katalysator reguleres ved hjelp av kontrollventil 86 og egnet

automatisk kontrollutstyr (ikke vist), som er velkjent fra raffineringsindustrien.

5 Stigerøret 91 kan eventuelt innbefatte anordninger for injeksjon av damp og, hvis ønskelig, andre gassformede og/eller fordampbare forbindelser eller stoffer for det formål som er beskrevet tidligere. Reaktoren er utstyrt med et separasjonskammer 92 av samme type som kammer 19 på fig. 1, og fig. 2-kammeret innbefatter således anordninger for 10 raskt å kunne skille produktdampene fra katalysatoren ved hjelp av en effektiv ballistisk separasjon. Katalysatorseparasjonskammer 92 via renserør 94 virker på samme måte som renserøret 32 på fig. 1. Brukt katalysator føres fra renserør 94 til regenerator 101 via overføringsrør 97 som har en 15 ventil 98 for regulering av strømmen.

Regenerator 101 er delt i et øvre kammer 102 og et nedre kammer 103 ved hjelp av en plate 104 som står midt mellom den øvre og nedre ende av regeneratoren. Den brukte katalysatoren fra overføringsrør 97 føres inn i kammer 102 hvor katalysatoren blir delvis regenerert. Et traktlignende oppsamlingsrør 20 106 med en skråskåret øvre kant mottar delvis regenerert katalysator fra den øvre overflaten av den tette fasen av katalysator i kammer 102, og fører katalysatoren via kammeret 25 107 og gjennom et utløp 110 under overflaten av den tette fasen av katalysator i nedre regenereringskammer 103. Istedenfor det indre katalysatorfallrør 107, kan man bruke et ytre fallrør. Ventilanordninger i et slikt ytre fallrør kan regulere katalysatoroppholdstiden og den mengde som strømmer 30 inn i nedre kammer.

Luft tilføres regeneratoren via lufttilførselsrør 113. En del av denne luften går opp gjennom en sidegren 114 til en ventil 115 som går opp i den indre del av overtrykkskammeret 111 langs dennes sentrale akse. Katalysator i kammeret 103 har 35 adgang til rommet inne i overtrykkskammer 111 mellom dets vegger og tilførselsventilen 115. En mindre ventil (ikke



162246

63

vist) i form av et rom løfter katalysatoren og presser den opp mot en horisontalt plassert ringfordeler (ikke vist) hvor den øvre ende av overtrykkskammeret 111 åpner seg inn i kammer 103. De gjenværende del av luften som går gjennom lufttilførselsrør 113 kan oppvarmes i luftvarmeveksler 117 (i det minste under oppstartning med vakuumbassolje), og føres så inn gjennom innløp 118 i forannevnte ringfordeler, og denne kan være utstyrt med hull, dyser eller andre åpninger som gir en oppadrettet gasstrøm som fluidiserer den delvis regenererte katalysatoren i kammer 103.

Den luften som tilføres fullfører regenereringen i kammer 103 av den delvis regenererte katalysatoren som er tilført via fallrør 107. Den luftmengde som tilføres er tilstrekkelig til at luften og/eller de resulterende forbrenningsgasser er i stand til å underholde en forbrenning inntil katalysatoren når toppen av kammer 103. Det forannevnte fallrør 107 går gjennom en forstørret åpning i plate 104 som er festet til en gassfordeler 120 som er konsentrisk og som omgir fallrøret. Via gassfordeler 120 vil forbrenningsunderstøttende gasser, som bare delvis er tømt for de komponenter som kan understøtte en forbrenning, føres inn i det øvre regenereringskammer 102 hvor de kommer i kontakt for delvis oksydasjon med innkommende brukt katalysator som tilføres via rør 97. Passende avbøyningsplater 121 eller andre anordninger i gassfordeleren 120 gjør at man får en jevn fordeling av den delvis reduserte forbrenningsgassen i hvert kammer 102. Supplerende luft eller andre væsker eller gasser kan tilføres øvre kammer 102 hvis dette er ønskelig, gjennom rør 122, som kommer inn i eller like over gassfordeleren 120.

Fullt ut regenerert katalysator med mindre enn 0,25% karbon, fortrinnsvis mindre enn 0,1% og enda mer foretrukket mindre enn 0,05%, tas ut fra nedre regenereringskammer 103 gjennom katalysatorrenserør 128, hvis utløp fører katalysatoren inn i røret 86 slik det er nevnt ovenfor. Den regenererte katalysatoren blir så ført tilbake til stigerøret 91 for kontakt med

ytterligere fersk tilførsel som føres inn via rør 82. Den varme som måtte være tilført den resirkulerte katalysatoren i regenerator 101 er således tilgjengelig for varmeoverføring til den ferske tilførselen i stigerøret.

5 Oppdelingen av regeneratoren i et øvre og nedre regenereringskammer 102 og 103, glatter ikke bare ut variasjoner med hensyn til oppholdstid for katalysatoren, men er også enestående ved at den begrenser den mengde regenereringsvarme  
10 som tilføres den ferske tilførselen samtidig som man får en regenerert katalysator med meget lavt innhold av karbon for retur til reaktoren. På grunn av arrangementet i reaktoren vil den brukte katalysatoren fra ledning 97 med sitt høye innhold av karbon, i kammer 102 komme i kontakt med gasser  
15 som i det minste delvis er tappet for oksygen ved avbrenning av karbon fra den delvis regenererte katalysator i nedre regenereringskammer 102. På grunn av dette er det mulig både å regulere forbrenningen og den mengde karbondioksyd som fremstilles i øvre regenereringskammer 102. Skjønt luft eller  
20 andre regenereringsgasser tilføres gjennom lufttilførselsrør 113 og gren 114 kan inneholde relativt store mengder oksygen, så vil den delvis regenererte katalysator som de kommer i kontakt med i nedre kammer 103 allerede ha et redusert karboninnhold. Den høye konsentrasjonen av oksygen og  
25 temperaturen på den delvis regenererte katalysatoren vil tilsammen raskt fjerne det gjenværende karbon på katalysatorpartiklene, hvorved man oppnår en ren og regenerert katalysator med en minimal varmefrigjøring. Således vil forbrenningstemperaturen og CO:CO<sub>2</sub>-forholdet i nedre regenereringskammer meget lett la seg regulere. Avgassene etter regenereringen tas ut fra øvre regenereringskammer 102 via utløpsrør 123, reguleringsventil 124, felle for fine katalysatorpartikler 125 og utløpet 126.

35 Produktdampene fra separasjonskammer 92 kan bearbeides på enhver hensiktsmessig måte, f.eks. ved uttak gjennom en ledning 131 til innløpet på en fraksjoneringskolonne 132.

162246

65

Nevnte fraksjoneringskolonne innbefatter et bunnuttak 133, sideuttak 134, kolonne 135 for spyleolje og denne er utstyrt med bunnuttak og en uttaksledning 136 samt pumpe 137 for uttak av spyleolje. Produkt fra toppen av kolonne 135 tas ut via returledning 138 og føres inn igjen i fraksjoneringskolonnen 132.

Hoveduttaksledningen 139 fra toppen av fraksjoneringskolonnen er forbundet med mottagertank 142 med et bunnuttak 143 som er utstyrt med en pumpe 144 for uttak av bensinprodukt. Hvis det er ønskelig, kan en del av dette produkt føres via resirkuleringsledning 145 hvor strømmen reguleres ved hjelp av en ventil 146 og så tilbake til fraksjoneringskolonnen 132. Tank 142 er også utstyrt med et vannuttak 147 og en vannuttaksledning 148. Gassutløpet 150 på tank 142 tar ut en strøm av produkter som i alt vesentlig er under C<sub>5</sub>, men også kan inneholde C<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>- og C<sub>7</sub>-forbindelser. Hvis det er ønskelig, kan C<sub>5</sub> og forbindelser over dette i nevnte gasstrøm skilles ut ved kompresjon, avkjøles og fraksjoneres og resirkuleres til tanken 142 ved hjelp av en kompressor, kjøler og fraksjoneringskolonne (ikke vist).

#### Eksempler

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. Data med hensyn til de katalysatorer som er brukt, er angitt i tabell 2 ovenfor.

Det har hittil vært vanlig praksis i enkelte raffinerier å bruke blandinger av relativt små mengder av karbometallholdige oljer sammen med de vakuulgassoljer som vanligvis brukes som utgangsmateriale for væsketkatalytisk krakking. Det skal imidlertid understrekes at den vanlige praksis har vært å begrense mengdene av slike karbometallholdige oljer i slike blandinger til at man fikk et utgangsmateriale som var karakterisert ved relativt lavt innhold av nikkelekvivalenter av tungmetaller og relativt lave mengder av karbonrester ved pyrolyse. Relativt uventet, imidlertid, synes det som om

omdannelsesnivået for karbometallholdige oljer er større når slike oljer brukes i tilstrekkelige mengder til at nikkelskvalivalentene av tungmetaller og karbonrester er relativt høyt slik det er beskrevet her, f.eks. når mengden av karbometallholdige oljer varierer fra en vesentlig del og opp til nesten all den hydrokarbonkrakkingsreaktant som forefinnes i utgangsmaterialet.

#### Eksemlene 1A - 1D

Man brukte i disse eksempler den enhet som er vist på fig. 1 og beskrevet i den foregående tekst. Eksemlene 1A til 1C illustrerer drift med blandinger inneholdende variable relative mengder av vakuumbassoljer (VGO) og reduserte råoljer. Eksemlene 1C og 1D sammenligner drift med en blanding i forhold til drift med 100% redusert råolje. For analyser av vakuumbassoljene og de reduserte råoljene, refereres det til tabell 3 som følger. For driftsbetingelser og resultater, se tabell 4.

#### Sammenligning mellom resultatene i eksemlene 1A og 1D

Ved en temperatur i området fra 523,8 til 526,6°C er den enhet som brukes her kjent for å gi et omdannelsesnivå på ca. 78% når man anvender en tilsvarende katalysator på en vakuumbassolje av lignende type som angitt i tabell 3. En sammenligning mellom data fra eksemlene 1A og 1B viser at hvis vakuumbassoljen i hver blanding antas å ha vært omdannet til det forannevnte nivå på 78%, så vil den reduserte råoljen som var til stede i en mindre mengde (ca. 40%) i eksempel 1A, omdannet bare ca 44%, mens når man bearbeidet en blanding som inneholdt høyere mengder av redusert råolje (ca. 66%), slik det er vist i eksempel 1D, så fikk man en omdannelse på 63% av den reduserte råoljen. Det skal bemerkes at man også fikk en økning av volumutbyttet. Oppfinnelsen kan således anvendes for å gi høyere omdannelse av redusert råolje og/eller høyere volumutbytte med meget tilfredsstillende oktannivå når den reduserte råoljen tilsettes i blandinger, sammenlignet med

blandinger som har et vesentlig større innhold av vakuumbassoljer og vesentlig mindre mengder av redusert råolje.

#### Sammenligning mellom resultatene i eksemplene 1C og 1D

5 En sammenligning av dataene fra eksempel 1C og 1D vil vise at hvis vakuumbassoljen i blandingen i eksempel 1C antas å ha blitt omdannet til det forannevnte nivå på 78%, så ble den reduserte råoljen bare omdannet ca. 58% når den utgjorde ca. 42% av utgangsmaterialet, mens den ble omdannet til et nivå  
10 på ca. 64% når den utgjorde 100% av utgangsmaterialet. Igjen kan man bemerke en økning i volumprosentutbyttet. Oppfinnelsen kan således brukes for å få høyere omdannelse av redusert råolje og/eller øket volumprosentutbytte av flytende  
15 produkter med meget tilfredsstillende oktannivå når den reduserte råoljen brukes som utgangsmateriale alene, sammenlignet med blandinger av redusert råolje og vakuumbassolje.

#### Eksemplene 2 og 3

20 Man brukte som utgangsmateriale den reduserte råoljen fra eksempel 1D, som er angitt i tabell 3, en enhet som var konstruert som på fig. 1 og som ble drevet som beskrevet i forhold til denne figuren, og under de betingelser som er angitt i tabell 4. Resultatene er angitt i tabell 4.

#### Eksemplene 4

25 Dette eksemplet ble utført i en enhet som var konstruert som vist på fig. 2 og beskrevet i den tilhørende teksten. Når enheten ble drevet som beskrevet i teksten og ved hjelp av de  
30 betingelser som er angitt i tabell 4, idet man brukte regenerering i to trinn, fikk man de resultater som er angitt i tabell 4.

T a b e l l 3

	<u>Eksempel 1A</u>		<u>Eksempel 1B</u>		<u>Eksempel 1C</u>		<u>Eksempel 1D</u>
	VG0	Redusert råolje	VG0	Redusert råolje	VG0	Redusert råolje	Redusert råolje
API-tetthet	26,1	23,6	26,1	23,8	25,9	23,1	22,9
Destillasjon, volum-%, °C							
5%	301	243	288	235	291	255	243
50%	412	440	415	424	411	437	434
80%		529		527		538	526
Sluttpunkt	509		506		515		
Vekt-% svovel	0,38	0,5	0,36	0,42	0,50	0,6	0,69
Ramsbottom- karbon	0,36	4,12	0,30	3,94	0,33	4,2	4,25
Heptanuopløse- lige forbindel- ser, vekt-%	0,04	0,91	0,03	0,77	-	-	1,54
Metaller ppm							
Dr. vekt							
Fe	1,2	3,6	<0,5	2,5	<1,0	5,5	11,8
Ni	<0,5	7,8	<0,5	4,8	<0,5	9,8	11,5
V	<0,5	4,7	<0,5	4,2	1,1	1,8	9,8
Na	6,5	2,2	<0,5	0,8	1,0	0,5	2,0
Vektdeler	0,596	0,404	0,34	0,66	0,583	0,417	100%

T a b e l l 4

## Eksempler

	1-A	1-B	1-C	1-D	2	3	4
Utgangsmateriale	(40% rrå)	(66% rrå)	(42% rrå)	(100% rrå)	(100% rrå)	(100% rrå)	ABL R.C. 3
Tilførsel, kg/tl	92630	74940	107237	75050	74470	72209	2268
Damp, kg/t	940	920	4215	4050	3840	3910	193,0
Vann, kg/t	9270	6040	5417	8210	9230	9380	96,4
Katalysator	F-87	F-87	GRZ-1	GRZ-1	GRZ-1	GRZ-1	Eq.SDX <sup>2</sup>
Katalysator/olje- forhold	8,2	8,8	6,0	7,8	7,10	7,9	" 9,3
Stigerørtdamper, oppholdstid i sek.							2,6
Rx-temperatur, °C	534	540	524	527	525	524	527
Trykk, kg/cm <sup>2</sup>	2,00	1,93	2,05	1,78	2,59	2,47	2,50
Produkter							
Tørr gass, vekt-%	6,1	7,2	4,6	6,1	4,9	5,6	4,8
C <sub>3</sub> -mettede forbindelser, volum-%	2,0	2,9	3,0	3,5	3,2	2,2	2,7
C <sub>3</sub> -olefiner, vol-%	6,7	9,8	8,7	8,9	5,4	5,9	9,2
C <sub>4</sub> -mettede forbindelser, volum-%	1,6	2,2	5,3	3,9	6,8	3,5	7,0
C <sub>4</sub> -olefiner, vol-%	7,6	9,5	7,8	7,1	7,3	8,3	9,1
C <sub>5</sub> -221°C, vol-%	45,5	45,8	48,4	43,3	31,4	42,9	52,0
Koks, vekt-%	6,4	8,2	7,8	10,0	8,9	10,0	11,6
Materialbalanse, vekt-%	100,6	103,3	101,7	105,8	97,4	102,7	95,1
Selektivitet	0,72	0,68	0,71	0,68	0,53	0,67	0,63

Tabell 4, forts.

	Eksempler						
	1-A	1-B	1-C	1-D	2	3	4
Omdannelse, vol-%	62,9	67,5	67,8	63,6	59,8	64,3	78,5
Volumutbytte, %	119,0		124,7	123,6	111,3	118,1	111,0
Bensin							
API-tetthet	53,4	54,4	54,7	54,2	53,0	52,7	47,8
Destillasjon							
Reg.kokepunkt	33,3	35,0	42,2	34,4	34,4	40	75,5
50%	120	120	112,7	114,4	123,3	123,8	128,8
95%	228,8	222,2	226,6	223,3	225,5	223,8	215,5
RONC	93,1	89,3	92,2	91,6	89,4	89,2	92,3
MONC	77,0	78,0	82,0	80,6	78,7	78,9	82,7
Regenereringstemp., °C	742,2	742,7	705,5	737,2	724,4	721,1	N/A
Øvre regenererings- temperatur, °C	-	-	-	N/A	N/A	N/A	698,8
Lavere regenererings- temperatur, °C	-	-	-	N/A	N/A	N/A	718,3
Brukt katalysator, vekt-% karbon	0,81	0,88	1,56	1,67	1,72	1,72	1,21
Regenerert katalysator, vekt-% karbon	0,2	0,015	0,32	0,43	0,53	0,53	0,01
Sirkulerende kataly- sator, vekt-% karbon	-	-	-	-	-	-	0,34
Utløpsgass, mol-% oksy- gen i den totale utløpsgass	0,8	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO <sub>2</sub> /CO kg/kg	∞	∞	3,8	2,67	2,43	3,19	3,81



162246

71

1) Bare fersk tilførsel, bortsett fra at eksempel 3 innbe-  
fattet en resirkulering av 9477 kg pr. time av en tung  
resirkulert olje, som hadde en API-tetthet på 18,3 og et  
5 kokeområde 287,7 til 412,7°C, og som blir injisert inn i  
ledningen inneholdende redusert råolje for tilførsel til  
stigerøret.

2) Likevekts Davison Super DX.

10 3) Lett arabisk redusert råolje.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for økonomisk omdannelse av karbometallholdige  
oljer til lettere produkter, innbefattende:

I. tilveiebringelse av en tilførsel inneholdende materiale  
som koker over 343,3°C og som er kjennetegnet ved en  
10 karbonrest ved pyrolyse på minst 1 vekt-%, og som  
inneholder minst 4 ppm nikkelekvivalenter av tung-  
metall(er);

15 II. føring av nevnte tilførsel sammen med krakkingskataly-  
sator i en reaktor av progressiv strømtipe, hvilken  
reaktor har et avlangt reaksjonskammer som i det minste  
delvis er vertikalt eller skråttstilt;

20 III. separering av katalysatoren fra katalysatorkrakkings-  
produktene;

IV. stripping av den separerte katalysatoren;

V. regenerering av katalysatoren; og

25 VI. resirkulering av den regenererte katalysatoren til  
reaktoren for kontakt med frisk tilførsel,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t m a n

30 a) bringer nevnte tilførsel sammen med vann i et vektforhold  
i forhold til tilførsel fra 0,04 til 0,15;

b) danner en strøm inneholdende en blanding av nevnte  
tilførsel, katalysator og damp som resulterer fra  
35 fordampningen av vannet; og

162246

73

c) fører strømmen gjennom reaktoren ved en lineær hastighet på minst 7,62 m pr. sek. i en dampoppholdstid i området 0,5 til 10 sekunder ved en reaksjonskammerutløpstemperatur på 523,9 til 704,4°C og under et trykk på 0,71 til 3,51 kg/cm<sup>2</sup> absolutt, slik at det forårsakes en omdannelse pr. passasje i området 60 til 90% mens koks dannes i mengder i området 6 til 14 vekt-% basert på frisk tilførsel, og hvorved koks avsettes på katalysatoren i mengder i området 0,3 til 3 vekt-%.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at katalysatoren bringes i kontakt med tilførselen i den avlange reaksjonssonen i et vektforhold for katalysator til tilførsel i området fra 3 til 18.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det anvendes en katalysator som har en mikroaktivitet på minst 60 volum-%.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at den totale mengde gassformig og/eller fordampet materiale annet enn tilførselsmateriale og resulterende produkter som er til stede i reaksjonssonen, anvendes i et vektforhold i forhold til tilførselen i området fra 0,02 til 0,4.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at tilførselen og produktdamper gis en oppholdstid i området 0,5 til 6 sekunder.

6.  
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at det anvendes et forhold for den gjennomsnittlige  
katalysatoroppholdstid til dampoppholdstid i området 1 til 5.

5

7.  
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at det anvendes et reaktortrykk i området 1,05 til  
2,46 kg/cm<sup>2</sup> abs.

10

8.  
Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at tilførselspartialtrykket eller totaltrykket er i  
området 0,21 til 2,11 kg/cm<sup>2</sup> abs.

15

20

25

30

35



