

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Patent nr. 124164

Int. Cl. C 10 g 37/10 Kl. 23b-1/04

Patentsøknad nr.	4805/68	Inngitt	30.11.1968
Løpedag	-		
Søknaden alment tilgjengelig fra			3.6.1969
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt			13.3.1972
Patent meddelt	22.6.1972		
Prioritet begjært fra:	1.12.1967 USA,		
	nr. 687.283		

Texaco Development Corporation,
135 East 42nd Street, New York, N.Y., USA.

Oppfinnere: Douglas James Youngblood, 7160 Willow Oak Drive,
Groves, James Harvey Colvert, 4201 Sequois,
Port Arthur og Gerald Verdell Nelson, 3208 Moor
Drive, Nederland, alle Tex., USA.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte for fremstilling av brennstoff-
komponenter for motorbensin.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av brennstoffkomponenter for motorbensin fra katalytisk krakkede utgangsmaterialer. Foreliggende fremgangsmåte er spesielt godt egnet for oppnåelse av maksimale utbytter av motorbensin fra katalytisk krakkede utgangsmaterialer uten hydrokraking. Foreliggende fremgangsmåte kan anvendes i forbindelse med eksisterende katalytiske krakkingsenheter.

Kombinert med en omdannelse av C_3 - C_4 hydrokarboner til bensinkomponenter, f.eks. ved alkylering, så er foreliggende fremgangsmåte istand til å frembringe en debutanisert bensinmengde som i alt vesentlig er lik mengden av den i utgangsmaterialet som tilføres en

124164

katalytisk krakkingsenhet. Ved en kombinasjon av katalytisk krakking, hydrogenbehandling og alkylering, kan f.eks. katalytisk krakkede utgangsmaterialer, f.eks. gassoljer som koker over 221°C , omgjøres til avbutanisert bensin i utbytter fra 95 - 110 volumprosent (på basis av frisk tilførsel).

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse innbefatter i alt vesentlig at man (1) katalytisk krakker et utgangsmateriale som koker over ca. 221°C , (2) underkaster i det minste en del av 221°C + gassoljeproduktet fra den katalytiske krakkingsenhet en hydrogenbehandling for derved å redusere dette produkts innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, og (3) resirkulerer den normalt flytende væske fra hydrogenbehandlingen til den katalytiske krakkingsenhet sammen med friskt utgangsmateriale. Avbutanisert nafta fra den katalytiske krakkingsenhet er prosessens primære produkt. Det er foretrukket at alle eller en vesentlig del av C_3 - C_4 -olefinene fra den katalytiske krakkingsenhet underkastes alkylering, og at det resulterende alkylat deretter blandes med naftafraksjonen fra den katalytiske krakkingsenhet hvorved man får utbytter på opptil 100 volumprosent av høyoktanbensin (basert på frisk tilførsel til den katalytiske krakkingsenhet). Foreliggende fremgangsmåte gjør det i alt vesentlig mulig å få en fullstendig omdannelse av de utgangsmaterialer som tilføres den katalytiske krakkingsenhet, til gass- og bensinprodukter.

Det har tidligere vært foreslått å underkaste katalytisk krakkede utgangsmaterialer en hydrogenbehandling for å øke utbyttet og bedre kvaliteten på den fremstilte bensin. Det har også vært kjent i en viss tid at hydrokrakking, som er forskjellig fra en ren hydrogenbehandling, vil gi nesten 100 % utbytte av bensin fra rådestillerte gassoljefraksjoner. Mange eksisterende raffinerier har imidlertid ikke tilstrekkelig hydrogen for hydrokrakkingsprosesser, og har dessuten allerede store anlegg for katalytisk krakking. Slike katalytiske krakkingsenheter er ikke egnet for hydrokrakking.

Med begrepene "hydrogenbehandling" eller "hydrobehandling", slik de brukes her, angir en behandling med hydrogen under slike betingelser at det blir liten eller ingen krakking av de hydrokarboner som tilføres hydrogenbehandlingsenheten, og liten eller ingen produksjon av laverekokende produkter. "Hydrokrakking" betegner på den annen side en krakking av hydrokarboner i nærvær av hydrogen for derved å fremstille laverekokende produkter.

124164

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for fremstilling av brennstoffkomponenter for motorbensin fra et utgangsmateriale for en katalytisk krakkingsenhet, hvor dette utgangsmateriale omfatter polycykliske aromatiske forbindelser, kjennetegnet ved at man

- 1) underkaster nevnte utgangsmateriale i og for seg kjent katalytisk krakking under betingelser slik at man ikke får utført mer enn 80 volumprosenters omdannelse per passering,
- 2) separerer fra avløpet fra den katalytiske krakkingsenhet en avbutanisert naftafraksjon, som prosessprodukt, med et endekokepunkt på omkring 221°C ,
- 3) separerer fra avløpet fra den katalytiske krakkingsenhet, en 221°C + -gassoljefraksjon inneholdende en konsentrasjon av polycykliske aromatiske forbindelser som er høyere enn den konsentrasjon av disse forbindelser som finnes i utgangsmaterialet,
- 4) underkaster minst en del av 221°C + -gassoljefraksjonen en i og for seg kjent hydrogenbehandling slik at innholdet av polycykliske aromatiske forbindelser i nevnte gassoljefraksjon reduseres til en konsentrasjon som ikke er vesentlig høyere enn den som finnes i det friske utgangsmateriale,
- 5) separerer avløpet fra hydrogenbehandlingstrinnet i en normalt gassformet fraksjon og en normalt flytende fraksjon, og
- 6) fører i alt vesentlig hele den normalt flytende fraksjon fra hydrogenbehandlingstrinnet til den katalytiske krakkingsenhet som en del av tilførselen til denne enhet.

I US patent nr. 2 398 846 beskrives en fremgangsmåte til fremstilling av motorbensin hvorved det også foretas katalytisk krakking av en petroleumgassolje i et første trinn. Det er også felles for foreliggende fremgangsmåte og den i nevnte patent at avløpet fra den katalytiske krakking separeres i forskjellige fraksjoner. Derimot, mens man i patentet separerer den normalt flytende del av avløpet i C_5 - 163°C , 163°C - 288°C og 288°C + -fraksjoner, foretas det i foreliggende fremgangsmåte separering av krakkingsavløpet i en bredspektret nafta med endekokepunkt på 221°C og i en fraksjon med et begynnelseskokepunkt på ca. 227°C . I foreliggende fremgangsmåte blir naftafraksjonen fra krakkingsavløpet som koker under 221°C fjernet som et prosessprodukt, dvs. et høyoktan-motorbrennstoff, mens i US patentet blir C_5 - 163°C -fraksjonen eller muligens C_5 - 104°C -fraksjonen ført til hydrogen-

124164

ingssonen med 288°C + -fraksjonen og 163°C - 288°C -fraksjonen kasseres som ubrukbar.

Vedlagte tegning er et skjematisk diagram som viser fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse med henvisning til forskjellige prosessenheter fra et vanlig oljeraffineri.

Friskt utgangsmateriale for katalytisk krakking, f.eks. en rådestillert gassolje med et kokeområde over ca. 205°C , f.eks. fra 230°C - 455°C , tilføres fra en egnet kilde via ledning 5 blandet med hydrogenbehandlede, blandede hydrokarboner slik dette vil bli beskrevet i det etterfølgende, og føres via ledning 6 til en katalytisk krakkingsenhet 7. Denne enhet 7 kan innbefatte enten en krakkingsenhet av den typen hvor man anvender en fluidisert katalysator, eller av den type hvor man anvender et bevegelig sjikt, og begge disse typer er vel kjente. Fluidiserte katalysatorenheter kan enten være av sjikttypen eller av opstigningstypen.

Avløp fra den katalytiske krakkingsenhet 7 føres via ledning 8 til et fraksjoneringssystem 9, hvor den skilles i en rekke fraksjoner. Som vist i den spesifikke utførelse som er vist på figuren, blir produktet fra den katalytiske krakking skilt i en fraksjon som koker under ca. 221°C ved atmosfærisk trykk, f.eks. hydrogen og produkter som koker opptil 221°C , og disse føres vekk via ledning 11, en lett gassoljefraksjon, f.eks. en hvor 50 % av produktene koker over ca. 275°C , og denne fraksjon føres vekk via ledning 12, en midlere gassolje fraksjon, f.eks. en hvor 50 % av fraksjonen koker over ca. 345°C , og denne fraksjon føres via ledning 13, samt en tung gassoljefraksjon, f.eks. en hvor 50 % av produktet koker over ca. 360°C , og denne fraksjonen føres ut via ledning 14.

Naftaen og den lettere fraksjon fra ledning 11 føres til en innvinningsseksjon 16 hvor den skilles i forskjellige fraksjoner, f.eks. en brenselgassfraksjon som føres ut via ledning 17, en C_3 - C_4 -fraksjon som føres vekk via ledning 18, samt en avbutanisert naftafraksjon som føres vekk via ledning 19. Denne avbutaniserte naftafraksjon fra ledning 19 er det prinsipielle produkt for foreliggende fremgangsmåte, og den kan anvendes som et utgangsmateriale for fremstilling av bensin.

C_3 - C_4 -fraksjonen som føres vekk via ledning 18, inneholder C_3 og C_4 -olefiner og isobutan. Denne strøm føres til en alkyleringsenhet 20 hvor olefinene alkyleres med isobutan til høyoktanbenzin-komponenter eller til alkylat som føres vekk fra enhet 20 via ledning

21 for tilsetning til bensinproduktet. De C_3 - C_4 -olefiner som er i overskudd i forhold til det isobutan, som er tilgjengelig i C_3 - C_4 -fraksjonen, kan føres ut via ledning 22 for egnet anvendelse, f.eks. som utgangsmateriale for petrokjemiske prosesser. Alternativt kan isobutan tilføres fra en egnet kilde gjennom ledning 23 til alkyleringsenhet 20 for omdannelse til alkylatkomponenter for motorbensiner.

De forskjellige gassoljefraksjoner som føres vekk fra fraksjoneringsenheten via ledningene 12, 13 og 14, kan føres via ledning 13 til hydrogenbehandlingsenhet 26. Lett gassolje kan tilføres ledning 13 ved hjelp fra ledning 27 via ventil 28. På lignende måte kan tung gassolje av ledning 14 tilføres via ledningene 29 og 31 som reguleres av ventil 32, til ledning 13 som utgangsmateriale til hydrogenbehandlingsenhet 26. En del eller all lett gassolje kan tas ut fra ledning 12 som produkt, eller en del eller alt kan føres via ledning 33, som reguleres via ventil 34, til ledning 35 for resirkulering til den katalytiske krakkingsenhet uten hydrogenbehandling. På lignende måte kan en del eller all tung gassolje tas ut som produkt via ledning 14 eller føres via ledning 36, som reguleres av ventil 37, til ledning 35 for resirkulering direkte til den katalytiske krakkingsenhet 7. Hvis det er ønskelig kan man også returnere en del av den midlere gassoljefraksjon til den katalytiske krakkingsenhet, og dette kan skje via ledningene 38 og 35 som reguleres av ventil 39. Hvis det er ønskelig kan friskt utgangsmateriale tilføres fra ledning 5 via ledning 41, som reguleres av ventil 42, til ledning 13 som utgangsmateriale for hydrogenbehandlingsenhet 26.

Avløpet fra hydrogenbehandlingsenheten føres vekk via ledning 43 til en separasjonsenhet 44 hvor gasskomponentene skilles fra de normalt flytende komponenter. En gassfraksjon bestående i alt vesentlig av hydrogen føres vekk fra separator 44 via ledning 46 og returneres til hydrogenbehandlingsenhet 26 via ledning 47. Ekstra hydrogen fra en egnet kilde tilføres ledning 47 fra ledning 48. Normalt flytende produkter fra hydrogenbehandlingsenhet 26, innbefattet naftafraksjonene, føres vekk fra separator 44 til ledning 35, blandes der med ferskt utgangsmateriale fra ledning 5, og tilføres den katalytiske krakkingsenhet 7 via ledning 6.

Fortrinnsvis og for å oppnå de høyeste bensinutbytter innbefatter krakkingskatalysatoren en molekylsikt eller et krystallinsk aluminiumoksydsilikat med katalytiske metalladditiver, f.eks. sjeldne jordmetaller, og da spesielt cerium og lantan, samt deres oksyder eller

124164

sulfider. Foretrukne katalysatorer er krakkingskatalysatorer av molekylsikttypen, og disse er velkjente i forskjellige kommersielle varieteter, f.eks. "Davison XZ-25", "Aerocat Triple S-4", "Nalcat KSF", "Houdry HZ-1", etc. Disse katalysatorer er fremstilt av silisiumoksyd-aluminiumoksyd-zeolitter i partikkelstørrelser som er meget godt egnet for fluidisering eller er fremstilt i form av kuler eller pellets, vanligvis i et størrelsesområde fra 0.7 til 10 mm, mer egnet fra 1.6 - 3.2 mm, og inneholdende sjeldne jordmetalloksyder. Fluidiseringskatalysatorer har vanligvis en partikkelstørrelse fra 50 - 325 mesh US standard siktserier.

Typiske sammensetninger for foretrukne katalysatorer er de følgende. "Davison XZ-25", en blandet silisiumoksyd-aluminiumoksyd-zeolitt-krakkingskatalysator inneholdende fra 30 - 35 vektprosent aluminiumoksyd, 18 vektprosent "Zeolitt X" og ca. 2 vektprosent cerium og 1 vektprosent lantan. "Aerocat Triple S-4"; en silisiumoksyd-aluminiumoksyd-zeolitt-krakkingskatalysator inneholdende ca. 32 vektprosent aluminiumoksyd, 3 vektprosent "Zeolitt Y", 0.5 vektprosent cerium og 0.1 vektprosent lantan. "Nalcat KSF"; en silisiumoksyd-aluminiumoksyd-zeolitt-krakkingskatalysator inneholdende fra 31 - 35 vektprosent aluminiumoksyd, 11 vektprosent "Zeolitt X", ca. 1 vektprosent cerium og 0.3 vektprosent lantan.

Man anvender i den katalytiske krakkingsenhet en temperatur varierende fra 425°C - 600°C , fortrinnsvis fra 455°C - 540°C , med en romhastighet basert på den totale tilførsel til enheten, fra 0.2 til 300 kg utgangsmateriale per time per kg katalysator samt et reaktortrykk varierende fra 0 til 14.0 kg/cm^2 , fortrinnsvis av størrelsesorden på 1.8 kg/cm^2 . De variable reaksjonsbetingelser, dvs. temperaturen og romhastigheten, reguleres slik at man frembringer en omdannelse varierende fra 30 - 80 volumprosent per passering. Det relativt brede variasjonsområdet for variasjonshastigheten gir rom for en betydelig variasjon, og den valgte romhastighet er avhengig blant annet av den spesielle reaktor som anvendes, f.eks. om den er av en oppstigningstype eller en sjikttype. Det er meget viktig at omdannelsen per passering reguleres slik at den fortrinnsvis ligger i området fra 30 - 65 volumprosent for derved å oppnå et maksimalt utbytte av bensin. De optimale betingelser med hensyn til romhastighet og omdannelse per passering, kan lett fastslås for en gitt kommersiell enhet ved kjente prøvemetoder og en økonomisk analyse.

124164

For å få fullt utbytte av foreliggende oppfinnelse, bør den katalytiske krakkingsenhet anvendes slik at man får en nesten 100 % endelig omdannelse av utgangsmaterialet til lettere produkter. Det er således vanligvis ønskelig å omdanne alle 221°C + -produktene fra den katalytiske krakkingsenhet til nafta og lettere produkter. All tung gassolje og en vesentlig del eller all intermediær gassolje og lett gassolje bør hydrogenbehandles og resirkuleres til den katalytiske krakkingsenhet.

En bestemmelse med hensyn til tilførselen til hydrogenbehandlingsenheten er basert på to faktorer. Den første er at den sammensatte resirkulerte strøm som returneres til den katalytiske krakkingsenhet 7 gjennom ledning 35 og blandes med frisk tilførsel fra ledning 5, opparbeides slik at dens krakkingskarakteristika i alt vesentlig er lik de man finner i den ferske tilførsel som tilføres via ledning 5. Hydrogenbehandling av alle gassoljene, dvs. alle 221°C-gassoljene fra den katalytiske krakkingsenhet resulterer i det høyeste utbytte av bensin. Den annen faktor er markedsetterspørselen for gassoljer fra katalytiske krakkingsenheter. Det kan være enkelte tilfeller hvor det ikke er ønskelig å resirkulere alle de forskjellige gassoljefraksjonene fullt ut, og dette vil være avhengig av det tilgjengelige marked for gassoljer, dette gjelder spesielt den tunge gassoljefraksjon og den lette gassoljefraksjon.

Ettersom den tunge gassolje har det høyeste innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, så kan det i visse tilfeller være ønskelig å hydrogenbehandle bare de tyngre fraksjoner for derved å redusere systemets hydrogenbehandlingsutstyr. I andre tilfeller kan det være ønskelig å resirkulere noe av den tunge gassolje fra ledning 29 direkte til den katalytiske krakkingsenhet via ledningene 35 og 36 for å opprettholde en passende reaktor-regenerator-varmebalanse i den katalytiske krakkingsenhet.

Hydrogenbehandlingsenhetens utforming er basert slik at det resirkulerte utgangsmateriale til den katalytiske krakkingsenhet har et innhold av polycykliske aromatiske forbindelser av samme størrelsesorden som i den ferske tilførsel (normalt under ca. 20 vektprosent polycykliske aromatiske forbindelser). Det totale flytende produkt fra hydrogenbehandlingsenheten, og heri innbefattet den fremstilte bensin, tilføres den katalytiske krakkingsenhet som en del av dennes utgangsmateriale.

124164

Det hydrogen som anvendes i foreliggende oppfinnelse, kan tilføres fra enhver egnet kilde. Med angivelsen "hydrogen" menes også fortynnet hydrogen. Det anvendte hydrogen trenger ikke nødvendigvis å være fullt ut rent, men man foretrekker å anvende en gass som inneholder minst ca. 70 vektprosent hydrogen. Egnede kilder for hydrogen er biproduktgasser fra katalytiske omdanningsenheter og den hydrogen som fremstilles ved dampomforming av hydrokarboner eller ved partiell oksydasjon av karbonholdige materialer fulgt av en skiftomdannelse og fjerning av karbondioksyd. Ettersom effektiviteten av hydrogenbehandlingen til en viss grad er avhengig av hydrogenets partialtrykk, så er det vanligvis fordelaktig å anvende en gass med et høyt innhold av hydrogen for denne behandling.

Foretrukne katalysatorer for hydrogenbehandlingen er aluminiumoksyd-baserte hydrogeneringskatalysatorer i form av pellets eller kuler med en størrelse varierende fra 0.7 - 10.0 mm, mest egnet fra 1.6 - 3.2 mm. Oksyder av bor, kobolt, molybden, nikkel og wolfram samt deres resulterende sulfider dannet før eller under anvendelsen av katalysatoren er effektive hydrogenbehandlingskatalysatorer når de anvendes på egnet underlag, f.eks. på høyren aluminiumoksyd. Slike katalysatorer er velkjente, f.eks. kommersielle katalysatorer som "Aero HDS-3", "Harshaw Ni-4303", "Harshaw Ni-4305" og "Harshaw Ni-4309". "Aero HDS-3" er en nikkeloksyd-molybdenoksyd på aluminiumoksyd-hydrogeneringskatalysator inneholdende ca. 10 vektprosent molybden og ca. 2 vektprosent nikkel, begge deler angitt som rent metall. "Harshaw Ni-4303" er en nikkel-wolfram-katalysator på aluminiumoksyd og inneholder ca. 6 vektprosent nikkel og ca. 20 vektprosent wolfram, begge deler angitt som rent metall. "Harshaw Ni-4305" og "Ni-4309" er nikkel-wolfram-katalysatorer på boroksyd-aluminiumoksydbasismaterialer. "Harshaw Ni-4305" inneholder ca. 5 vektprosent nikkel og 10 vektprosent wolfram angitt som rene metaller, og ca. 10 vektprosent boroksyd (B_2O_3). "Harshaw Ni-4309" inneholder ca. 5 vektprosent nikkel, ca. 10 vektprosent wolfram, begge deler angitt som rene metaller, og ca. 10 vektprosent boroksyd. Spesifikke eksempler.

De følgende spesifikke eksempler er angitt for å vise at man ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte kan fremstille høyoktanbensin ved en kombinasjon av katalytisk krakking, hydrogenbehandling og alkylering.

° Det ble utført en rekke prøveforsøk idet man anvendte en ublandet gassolje med følgende karakteristika:

124164

Tabell (forts.)

Zeolittinnhold, vektprosent	5.0
Tilsynelatende volumtetthet	
Sedimentert, g/cm ³	0.5
Pakket, g/cm ³	0.6
Partikkelstørrelsesfordeling, vektprosent	
0 - 20 mikron	2
20 - 40 mikron	15
40 - 80 mikron	57
80+ mikron	26

(1) Davison høyaluminiumoksydkatalysator er en silisiumoksyd-aluminiumoksyd-krakkingskatalysator inneholdende 25 vektprosent aluminiumoksyd og 75 vektprosent silisiumoksyd.

Omdannelseseffekt per passering.

Omdannelseseffekten for hver væskepassering gjennom den katalytiske krakkingsenhet (FCCU) på volumet av 221°C + -gassoljer som ble tilsatt hydrogenbehandlingsenheten (HTU) for en 100 % omdannelse av utgangsmaterialene til den katalytiske krakkingsenhet til motorbrensel (221°C endepunkt) og lettere produkter, samt på innholdet av polycykliske aromatiske forbindelser i de totale 221°C + -fraksjoner er angitt i følgende tabell.

Omdannelse per passering, volumprosent	40	60	70
Totaltilførsel til HTU, på basis av fersk tilførsel til FCCU, volumprosent	150	66.7	42.8
Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser i 221°C+ -fraksjoner fra FCCU, vektprosent	26.6	37.5	49.0

Effekten av polycykliske aromatiske forbindelser

Effekten av polycykliske aromatiske forbindelser i utgangsmaterialet til en katalytisk krakkingsenhet på utbyttet av debutanisert nafta fremstilt av enheten med et omdannelsesnivå på 60 volumprosent per passering og med ovennevnte blanding av katalysatorer, er vist i følgende tabell.

Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent	7.0	15.0	29.3	44.3
Utbytte av debutanisert nafta, volumprosent	39.5	38.4	31.5	27.6

Eksempler 1 og 2

I de følgende forsøk ble en gassolje med ovennevnte karakteristika tilført en katalytisk krakkingsenhet med de betingelser som er angitt nedenfor, hvorved man fikk omdannelsesnivåer på ca. 55 volum-

124164

prosent (eksempel 1) og ca. 65 volumprosent (eksempel 2).

Eksempel nr.	1	2
<u>Omdannelsesnivå</u>	54.3	66.6
<u>Reaktor</u>		
Temperatur, midlere °C	492	491
Trykk	atmosfærisk+	atmosfærisk+
Romhastighet kg/t/kg katalysator	6.72	3.88
Katalysator/olje, vektforhold	1.45	2.54
Forvarmingstemperatur for tilførsel, °C, midlere	431	443
<u>Regenerator</u>		
Regeneratorutløpstemperatur °C	571	573
Strippingsenhet, midlere temperatur °C	498	502
Karbon på katalysator		
Til regenerator, vektprosent	1.02	1.19
Til reaktor, vektprosent	0.10	0.09
<u>Utbytter, basert på total tilførsel</u>		
Koks, vektprosent	1.2	2.3
Tørr gass, vektprosent (1)	5.1	6.0
Isobutan, volumprosent (2)	4.6 (45.5)	8.3 (50)
Normalbutan, volumprosent (2)	0.9 (9)	2.1 (13)
Butylener, volumprosent (2)	4.6 (45.5)	6.2 (37)
Total C ₄ -forbindelser volumprosent	10.1	16.6
C ₅ hydrokarboner, volumprosent	6.4	12.2
Avpentanisert nafta, volumprosent	39.8	41.5
<u>Produkt-kvalitetsprøver</u>		
Lett bensin (46° - 121°C)		
Tetthet, °API	66.4	67.1
ASTM oktan		
RON, klar + 3cc TEL	88.0 97.9	85.8 96.8
MON, klar + 3cc TEL	76.5 86.8	76.8 87.1
Tung bensin (121° - 221°)		
Tetthet, °API	41.6	41.5
ASTM oktan		
RON, klar + 3cc TEL	86.1 92.0	87.5 93.9
MON, klar + 3cc TEL	74.6 82.2	77.8 84.4
Gassolje (221°C +)		
Tetthet, °API	28.1	25.1
UV absorpsjon ved 285 mμ	11.8	14.4
Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent (3)	36.5	44.6

124164

- (1) Innbefatter H_2 og $C_1 - C_3$ -hydrokarboner.
- (2) De tall som er vist i parentesene er individuelle C_4 hydrokarboner angitt i prosent i forhold til det totale innhold av C_4 hydrokarboner.
- (3) Beregnet ut fra UV absorpsjon ved 285 m μ .

Eksempler 3 og 4

To 221°C + -gassoljer fra katalytiske krakkingsforsøk av den typen som er vist i eksemplene 1 og 2, ble underkastet en hydrogenbehandling. Hydrogenbehandlingskatalysatoren var en Aero HDS-3 i form av 3.2 mm pellets. Hydrobehandlingskatalysatoren ble sulfidert til et innhold på ca. 5 vektprosent svovel før bruk ved å tilføre en gassolje tilsatt tilstrekkelig karbondisulfid til å gi et totalt svovelinnhold på ca. 2 vektprosent på katalysatoren ved 205°C i 3 timer og ved 315°C i ytterligere 3 timer til et hydrogensulfidnivå i avgassen fra reaktoren på minst 32 g per 100 kubikkfot. Driftsbetingelsene ved og resultatene av hydrogenbehandlingen er vist i den følgende tabell hvor utgangsmaterialet for eksempel 3 var en 221°C gassolje fremstilt ved katalytisk krakking av en ublandet gassolje med de karakteristika som er angitt ovenfor ved en 51.5 volumprosent omdannelse, mens utgangsmaterialet for eksempel 4 var en 221°C gassolje fremstilt ved katalytisk krakking av den ublandede gassolje med 63.0 volumprosent omdannelse.

	<u>Hydrogenbehandlingsenhet</u>	
Eksempel	3	4
<u>Reaktor</u>		
Trykk, kg/time	70	70
Romhastighet, vekt olje/time/vekt katal.	1.96	1.25
Hydrogen/hydrokarbonforhold	7.63	6.91
Total gasstilførsel til reaktor, m ³ per 1000 liter utgangsmateriale	740	700
Volumprosent H_2 i gasstilførselen til reaktoren	97.7	98.4
Hydrogenforbruk m ³ per 1000 liter utgangsmateriale	134	260
<u>Utgangsmateriale for hydrogenbehandlingsenheten</u>		
Tetthet, °API	28.8	25.2
UV absorpsjon ved 285 m μ	11.13	15.25
Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent (1)	34.5	47.2
Aromatiske forbindelser, vektprosent	41.2	51.8

Tabell (forts.)

Eksempel	3	4
Røntgensvovel, vektprosent	0.51	0.60
Conradson karbonresiduum, vektprosent	0.17	0.11
Brytningsindeks ved 25°C	1.5002	1.5304
ASTM destillasjon, °C		
IBP	226	
10	250	
30	269	
50	287	
90	--	
EP	--	
<u>Produkt fra hydrogenbehandlingsenheten</u>		
Tetthet, °API	33.0	30.8
UV absorpsjon ved 285 mμ	3.32	4.64
Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent (1)	10.3	14.4
Aromatiske forbindelser, vektprosent	32.9	--
Røntgensvovel, vektprosent	0.029	0.039
Conradson karbon residuum, vektprosent	0.02	0.03
Brytningsindeks ved 25°C	1.4768	1.4894
ASTM destillasjon, °C		
IBP	195	82
10	241	240
30	262	260
50	281	275
90	335	339
EP	382	383

(1) beregnet ut fra UV absorpsjon ved 285 mμ.

Eksempler 5 og 6

Det hydrogenbehandlede produkt fra eksemplene 3 og 4 ble blandet med ublandet gassolje med de karakteristika som er angitt ovenfor, hvorved man fikk en blanding av 51.5 volumprosent ublandet gassolje og 48.5 volumprosent av hydrogenbehandlingsenhetsproduktet fra eksempel 3 som utgangsmateriale for en katalytisk krakkingsenhet (eksempel 5), og en blanding av 63.0 volumprosent ublandet gassolje og 37.0 volumprosent av hydrogenbehandlingsenhetsproduktet fra eksempel 4 som utgangsmateriale til den katalytiske krakkingsenhet (eksempel 6), hvorved man simulerer kommersielle betingelser og illustrerer fordelene ved foreliggende fremgangsmåte.

124164

Katalytisk krakkingsenhet.

Eksempel	5	6		
<u>Tilførsel til katalytisk krakkingsenhet</u>				
Tetthet, °API	31.8	30.7		
UV absorpsjon ved 285 mμ	4.68	4.72		
Innhold av polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent (1)	14.5	14.6		
Aromatiske forbindelser, vektprosent	32.7 (2)	28.3		
Røntgensvovel, vektprosent	0.32	0.39		
Conradson karbonresiduum, vektprosent	0.06	0.10		
Brytningsindeks ved 25°C	1.4798	1.4834		
ASTM destillasjon, °C				
IBP	210	223		
10	254	257		
30	279	282		
50	303	307		
90	385	389		
EP	404	404		
<u>Produkter fra katalytiske krakkingsenheter</u>				
<u>Utbytter, basert på total tilførsel</u>				
Koks, vektprosent	1.3	2.1		
Tørr gass, vektprosent (3)	4.1	5.5		
Propylener, volumprosent	3.9	4.8		
Isobutan, volumprosent (4)	6.6 (47)	7.5 (50)		
Normal butan, volumprosent (4)	1.5 (11)	2.1 (14)		
Butylener, volumprosent (4)	5.9 (42)	5.3 (36)		
Innhold av C ₄ -forbindelser, volumprosent	14.0	14.9		
Innhold av C ₅ -forbindelser, volumprosent	8.2	11.7		
Avpentanisert nafta, volumprosent	37.8	41.5		
<u>Prøver</u>				
Lett bensin (46° - 121°C)	66.9	66.4		
Tetthet, °API				
ASTM oktan				
RON, klar, +3cc TEL	86.2	96.7	81.6	95.3
MON, klar, +3cc TEL	76.5	87.2	75.0	87.6
Tung bensin (121° - 221°C)				
Tetthet, °API	40.9	38.0		
ASTM oktan				
RON, klar, +3cc TEL	86.4	92.3	89.0	95.8
MON, klar, +3cc TEL	76.3	84.0	78.7	84.2

124164

Tabell (forts.)

Eksempel	5	6
Gassolje (221°C+)		
Tetthet, °API	27.8	24.2
UV absorpsjon ved 285 mμ	13.4	15.0
Polycykliske aromatiske forbindelser, vektprosent (1)	41.5	46.4
(1) Beregnet ut fra UV absorpsjon ved 285 mμ		
(2) Beregnet		
(3) Innbefatter H ₂ , C ₁ , C ₂ =, C ₂ , C ₃ = og C ₃		
(4) De tall som er vist i parentesene viser individuelle butaner angitt i prosent av totale butaner.		

Data med hensyn til totalt utbytte

Den følgende tabell viser utbytter basert på fersk tilførsel tilsatt krakkingsenheten etterat alt utgangsmateriale er omdannet til avbutanisert nafta og lettere forbindelser.

Utbytter,

Basert på fersk tilførsel til den katalytiske krakkingsenhet (100 % omdannelse tilslutt)

Koks, vektprosent	2.3	3.2
Tørr gass, vektprosent	7.3	8.5
H ₂ forbruk, m ³ per 100 liter fersk tilførsel	126	154
Propylener, volumprosent	7.0	7.4
Isobutan, volumprosent	11.8	11.6
Normal butan, volumprosent	2.7	3.2
Butylener, volumprosent	10.5	8.2
Avbutanisert nafta, volumprosent	82.3	81.9
Research oktan, +3cc TEL	95.9	96.5
Motor oktan, +3cc TEL	87.9	88.4
Road oktan indeks, +3cc TEL	95.7	96.3

Med alkylering

Avbutanisert nafta + alkylat		
(intet overskudd av isobutan), volumprosent	98.3	97.7
Research oktan, +3cc TEL	97.4	97.9
Motor oktan, +3cc TEL	90.6	91.0
Road oktan, +3cc TEL	97.9	98.2
Avbutanisert nafta + alkylat (overskudd av isobutan) volumprosent	111.1	107.5
Research oktan, +3cc TEL	98.4	98.6

124164

Tabell (forts.)

Motor oktan, +3cc TEL	92.2	92.2
Road oktan ideks, +3cc TEL	99.0	99.1
Nødvendig overskudd av isobutan, volumprosent	9.2	7.0

De foregående eksempler viser at man ved hjelp av foreliggende fremgangsmåte kan oppnå meget høye utbytter av høyoktanbensin.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av brennstoffkomponenter for motorbensin fra et utgangsmateriale for en katalytisk krakkingsenhet, hvor dette utgangsmateriale omfatter polycykliske aromatiske forbindelser, k a r a k t e r i s e r t v e d at man

- 1) underkaster nevnte utgangsmateriale i og for seg kjent katalytisk krakking under betingelser slik at man ikke får utført mer enn 80 volumprosenters omdannelse per passering,
- 2) separerer fra avløpet fra den katalytiske krakkingsenhet en avbutanisert naftafraksjon, som prosessprodukt, med et endekokepunkt på omkring 221°C,
- 3) separerer fra avløpet fra den katalytiske krakkingsenhet, en 221°C+ -gassoljefraksjon inneholdende en konsentrasjon av polycykliske aromatiske forbindelser som er høyere enn den konsentrasjon av disse forbindelser som finnes i utgangsmaterialet,
- 4) underkaster minst en del av 221°C+ -gassoljefraksjonen en i og for seg kjent hydrogenbehandling slik at innholdet av polycykliske aromatiske forbindelser i nevnte gassoljefraksjon reduseres til en konsentrasjon som ikke er vesentlig høyere enn den som finnes i det friske utgangsmateriale,
- 5) separerer avløpet fra hydrogenbehandlingstrinnet i en normalt gassformet fraksjon og en normalt flytende fraksjon, og
- 6) fører i alt vesentlig hele den normalt flytende fraksjon fra hydrogenbehandlingstrinnet til den katalytiske krakkingsenhet som en del av tilførselen til denne enhet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at omdannelsen per passering av det totalt tilførte utgangsmateriale til laverekokende produkter i den katalytiske krakkingsenhet ligger i området fra 30 - 65 volumprosent.

3. Fremgangsmåte ifølge ethvert av de forannevnte krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den katalytiske krakking utføres i nærvær av en katalysator innbefattende et krystallinsk aluminiumsilikat-

124164

basismateriale og et sjeldent jordmetall.

4. Fremgangsmåte ifølgert ethvert av de forannevnte krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at den katalytiske krakkingsenhet
opereres ved en temperatur varierende fra 425° - 600°C , en romhastighet
basert på den totale tilførsel til den katalytiske krakkingsenhet, på
fra 0.2 - 300 kg hydrokarbonutgangsmateriale per time per kg katalysa-
tor samt et reaksjonstrykk varierende fra 0 - 14 kg/cm².

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.398.846, 2.769.769, 3.108.945

124164

