



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C10g 11/00

Zgłoszono: 27.06.73 (P. 163625)

Int. Cl.² C10G 11/00

Pierwszeństwo: 29.06.72 Stany —
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.74

Opis patentowy opublikowano: 16.05.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Texaco Development Corporation, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób katalitycznego krakowania węglowodorów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego krakowania węglowodorów, zwłaszcza przy użyciu jako katalizatorów krystalicznych glinokrzemianów. Katalizatory te określa się również w opisie jako katalizatory zeolitowe lub zeolity.

Sposób według wynalazku umożliwia regenerację pyłowych krystalicznych katalizatorów glinokrzemianowych, stosowanych w procesie krakowania.

W celu zwiększenia wydajności otrzymywania benzyny z ropy naftowej od ponad dwudziestu pięciu lat stosuje się krakowanie przy użyciu katalizatora pyłowego. Choć w tym czasie proces ten znacznie ulepszono, wprowadzenie ostatnio krystalicznych katalizatorów glinokrzemianowych znacznie zwiększyło zdolność przerobową procesu oraz jakość i wydajność produktu.

Aby w instalacji do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego utrzymać wysoką aktywność katalizatora, zużyty katalizator zawierający osady węglowe usuwa się w sposób ciągły ze strefy reakcji do strefy regeneracji, w której gazy zawierające tlen wypalają z katalizatora te węglowe osady. Ostatnie osiągnięcia wykazują że można uzyskać zawartość węgla na zregenerowanym katalizatorze poniżej 0,1% wagowych. Gaz zawierający tlen, zazwyczaj powietrze, w celu utrzymania temperatury regeneracji 567,2—732,2°C, dostarcza się na ogół ze sprężarki pod ciśnieniem 1,7—3,11 kg/cm² i o temperaturze 121—182,2°C. Zamiast

2

sprężonego powietrza, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 758 979 sugeruje się, że jako gaz do regeneracji można stosować gazy wylotowe ze spalinowej turbiny gazowej, o ile tylko do komory spalania wprowadza się dostateczny nadmiar tlenu. Gazy te są jednak zbyt gorące, aby można je było wprowadzić bezpośrednio do regeneratora i przed zastosowaniem muszą być ochłodzone do temperatury 204,4—315,5°C.

Chociaż początkowo większość procesów krakowania prowadzono w instalacjach do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego z katalizatorem w złożu fluidalnym, nowsze konstrukcje, w celu zmniejszenia do minimum nadmiernego krakowania pożądanych produktów zwracających do strefy reakcji, faworyzują konstrukcje z zastosowaniem przewodów przez które katalizator przepływa wraz ze strumieniem krakowanego gazu lub rur wznoszących.

Z pojawieniem się katalizatorów zeolitowych i rozpowszechnieniem się krakowania w rurach wznoszących w praktyce pożądane okazało się usprawnienie, polegające na dodawaniu do strumienia świeżego surowca zasilającego w postaci oleju gazowego, zwracanych strumieni substancji bardziej odpornej na działanie ciepła. Gdy dotychczas mieszane surowce nie poddane obróbce i surowce odporne na działanie ciepła tworząc z nich jeden surowiec zasilający, wprowadzony do

instalacji do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego, wybrane warunki procesu były kompromisem, powodując nadmierne krakowanie mniejszej ilości surowca zasilającego odpornego na działanie ciepła, zmniejszając tym samym wydajność procesu i zwiększając powstawanie koksu, co, chociaż niepożądane, dawało dostateczną ilość koksu do spalania w regeneratorze w celu utrzymania zadowalającej równowagi cieplnej.

Obecnie dzięki zastosowaniu wielu rur wznosnych, w celu zoptymalizowania krakowania przechodzących przez nie poszczególnych strumieni, można podzielić strumienie poddawane krakowaniu i dobrać w każdej rurze wznosnej warunki krakowania. Wybrane warunki krakowania powodują niekiedy tworzenie się koksu w ilości nie wystarczającej do utrzymania równowagi cieplnej. Gdy ilość powstającego koksu jest niedostateczna, należy wypróbować jedną lub kilka operacji technologicznych, wpływających niekorzystnie na ekonomikę procesu. Przykładami takich operacji jest praca przy wyższym od pożądanego stopniu konwersji, obniżenie wydajności odpędzania par węglowodorów w tej części urządzenia do krakowania, w której następuje odpędzenie z katalizatorem przy użyciu pary oraz spalania węglowodorów z ropy naftowej w regeneratorze, aby sztucznie zwiększyć tworzenie się koksu. Tak więc instalacja do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego, w której jako katalizator stosuje się krystaliczne glinokrzemiany, oparta na koncepcji krakowania w oddzielnych rurach wznosnych w optymalnych warunkach krakowania w każdej rurze wznosnej, poprawia wydajność i jakość produktów ciekłych, ale ilość wytwarzanego w niej katalitycznego koksu jest często nie wystarczająca do utrzymania bilansu cieplnego instalacji. Rozwiązanie w nowoczesnych instalacjach do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego problemu bilansu cieplnego zwiększy jeszcze wykorzystanie tych instalacji do przerobu ropy.

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego krakowania węglowodorów przy użyciu katalizatora pyłowego w postaci krystalicznych glinokrzemianów, obejmujący krakowanie z przenoszeniem katalizatora w przewodach, w którym kilka surowców zasilających i/lub surowców zawracanych do obiegu poddaje się krakowaniu w optymalnych warunkach w oddzielnych rurach wznosnych, a zwłaszcza sposób regeneracji katalizatora zeolitowego, polegający na wprowadzeniu do strefy regeneracji gazu zawierającego tlen o temperaturze znacznie wyższej niż stosowano dotychczas. Temperatura gazu na wlocie jest o 55,8—168,4°C niższa od stosowanej temperatury regeneracji, wynoszącej 567,2—732,2°C.

Stwierdzono, że bilans cieplny instalacji do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego, w której stosuje się jako katalizatory krystaliczne glinokrzemiany i poddaje się krakowaniu w optymalnych warunkach w osobnych rurach wznosnych świeży surowiec nie poddawany przedtem krakowaniu i surowiec zawracany do obiegu, daje się znacznie poprawić przez wprowadzenie do

strefy regeneracji gazu zawierającego tlen o temperaturze o wiele wyższej niż dotychczas.

Sposób krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego, w którym stosuje się katalizator zeolityowy, polega na tym, że surowiec nie poddawany dotychczas krakowaniu, który stanowią węglowodory z ropy naftowej i bardziej odporny na działanie ciepła zasilający surowiec węglowodorowy styka się, każdy z osobna, ze zregenerowanym katalizatorem zeolitowym w tak dobranych warunkach krakowania, aby maksymalnie zwiększyć wydajność oddestylowanych produktów, a maksymalnie zmniejszyć osadzanie się węgla na katalizatorze w strefie krakowania, przy czym osadzony na katalizatorze węgiel wypala się częściowo ze zużytego katalizatora w oddzielnej strefie regeneracji gazem zawierającym tlen, we wcześniej ustalonych warunkach regeneracji, to jest w temperaturze 567,2—732,2°C, zapewniającej otrzymanie zregenerowanego katalizatora zawierającego mniej niż 0,4% wagowych osadu węglowego, charakteryzujący się tym, że w strefie regeneracji utrzymuje się dobraną wcześniej temperaturę, sprężając i podgrzewając wstępnie gaz zawierający tlen przed wprowadzeniem go do strefy regeneracji do ciśnienia 3,11—4,51 kg/cm² i temperatury o 55,8—168,4°C niższej od dobranej wcześniej temperatury, utrzymywanej w strefie regeneracji.

Sposób krakowania według wynalazku może być zwłaszcza korzystnie realizowany w instalacjach do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego, wykorzystujących ostatnie ulepszenia i osiągnięcia w procesie krakowania węglowodorów przy zastosowaniu katalizatora pyłowego, zmierzające do maksymalnego zwiększenia wydajności procesu i poprawienia jakości produktu, takie jak stosowanie katalizatorów zeolitowych, krakowanie w przewodach z przenoszeniem katalizatorów lub krakowanie w rurach wznosnych i oddzielne krakowanie kilku surowców zasilających w optymalnych warunkach. W instalacjach przemysłowych, wykorzystujących wszystkie wspomniane ulepszenia, często korzystnie jest stosować stosunek wydajności, tzn. stosunek sumarycznej objętości produktu zawracanego do obiegu i świeżego surowca do ilości świeżego surowca, wynoszący 1,5—2,5.

Jednak stosowanie tak wysokich stosunków wydajności wymaga dodatkowej ilości energii cieplnej, potrzebnej do ogrzania, odparowania i krakowania surowca zawróconego do obiegu, co przy użyciu katalizatorów zeolitowych powoduje wyzwalanie podczas regeneracji katalizatora ilości ciepła, nie wystarczających do zapewnienia wymaganej wysokiej temperatury regeneracji.

Wiadomo, że stosuje się szereg sposobów, aby uzupełnić niedostatek ciepła, choć sposoby te nie zawsze są korzystne. Podgrzewanie wstępne świeżego surowca, dodatek surowca zawracanego do obiegu i dodatkowo podgrzanego lub sztuczne zwiększanie tworzenia się koksu można stosować tylko w określonych granicach.

Katalizatory zeolitowe do krakowania regeneruje się zazwyczaj w strefie regeneracji w temperaturze 567,2—732,2°C w obecności gazu zawie-

rającego tlen tak, aby z powierzchni zużytego katalizatora usunąć koks poprzez utlenianie.

W instalacjach przemysłowych, jako gaz zawierający tlen stosuje się zwykle powietrze pod ciśnieniem 1,7—3,11 kg/cm² i o temperaturze 121—182,2°C, doprowadzane do regeneratora ze sprężarki napędzanej turbiną parową. Temperatury powietrza nie reguluje się i wynika ona raczej z adiabatycznego sprężania powietrza podczas przejścia przez sprężarkę.

Stwierdzono, że gdy w procesie krakowania węglowodorów przy użyciu katalizatora pyłowego występują trudności z bilansem cieplnym, związane z zastosowaniem najnowszych osiągnięć można przywrócić stabilność cieplną procesu stosując gazy do regeneracji o znacznie wyższej niż dotychczas temperaturze przy wlocie. Stwierdzono zwłaszcza, że temperatura gazu zawierającego tlen, wpływającego do regeneratora, powinna być o 55,8—168,4°C niższa od temperatury, w której prowadzi się regenerację katalizatora. Ponieważ zwykle stosuje się temperaturę regeneracji 567,2—732,2°C wymaga to gazów do regeneracji o temperaturze 398,8—676,4°C. Gaz zawierający tlen powinien zawierać 10—20% molowych tlenu. Gaz ten korzystnie stanowi powietrze. W instalacjach przemysłowych ilość węgla na zregenerowanym katalizatorze wynosi 0,3—0,6% wagowych. W sposobie według wynalazku otrzymuje się zregenerowany katalizator o zawartości węgla poniżej 0,4% wagowych. Chociaż nasuwa się wiele sposobów podgrzewania gazu do odpowiedniej temperatury, takich jak wymiana ciepła ze strumieniem gazu uchodzącym z regeneratora jak również przepuszczenie sprężonego gazu do regeneracji przez piec, stwierdzono, że najkorzystniej stosuje się gazową turbinę spaliniową. W turbinie gazowej, stosowanej w sposobie według wynalazku gaz zawierający tlen, którym zwykle jest powietrze, spręża się w sprężarce o osiowym przepływie gazu do sprężonego powietrza wtryskuje się paliwo i otrzymaną mieszkankę spala się w komorze spalania, co powoduje powstanie gazów spaliniowych, rozprężanych przez turbinę i wprowadzanych do strefy regeneracji. Turbina gazowa napędza swoją sprężarkę, a każdy nadmiar mocy można wykorzystać w dowolnej operacji procesu. Aby zapewnić wystarczającą ilość tlenu w gazach wylotowych turbiny gazowej, do komory spalania należy wprowadzać 10—20 razy więcej tlenu niż teoretycznie potrzeba do spalania paliwa.

W sposobie krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego według wynalazku stosuje się katalizator tak zwanego typu zeolitowego, w którym krystaliczny glinokrzemian jest zdyspergowany w krzemionkowym nośniku. Do zeolitów, korzystnie stosowanych w sposobie według wynalazku, należą zeolit X i zeolit Y, zarówno występujące w przyrodzie jak i ich odmiany syntetyczne. Ze względu na niezwykle wysoką aktywność katalityczną, zeolity miesza się z substancjami o znacznie niższej aktywności katalitycznej, takimi jak syntetyczne, półsyntetyczne lub naturalne nośniki krzemionkowe. Jako nośniki dotychczas stosowano z powodzeniem takie substancje jak krzemionka-

-tlenek glinu, żel krzemionkowy, krzemionka — magnezja, krzemionka — dwutlenek toru lub krzemionka — dwutlenek cyrkonu. Krystaliczne katalizatory zeolitowe zawierają 1—50% wagowych tlenku glinu, a resztę stanowi krzemionka. Glinokrzemianową, krystaliczną część katalizatora stanowi naturalny lub syntetyczny krystaliczny glinokrzemian metalu alkalicznego, poddany obróbce mającej na celu zastąpienie wszystkich lub co najmniej znacznej części jonów metali alkalicznych innymi jonami, takimi jak jony wodoru i/lub metalu lub metali takich jak bor, wapń, magnez i mangan lub metali ziem rzadkich, takich jak cer, lantan, neodym, praeodym, samar lub itr. Omówione wyżej krystaliczne zeolity mają wzór ogólny $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, w którym M oznacza atom wodoru lub metalu, n oznacza jego wartościowość, x oznacza liczbę 2—10, a y liczbę 0—10. W zeolitach odwodnionych y w zasadzie oznacza 0. Korzystnymi krystalicznymi zeolitami są Zeolit X lub Zeolit Y pochodzenia naturalnego lub syntetycznego. Zeolity te różnią się stosunkiem krzemionki do tlenku glinu, przy czym wartość tego stosunku jest wyższa dla zeolitu typu Y. Szczególnie korzystnie M oznacza atom wodoru, wapnia, magnezu, metali ziem rzadkich lub ich mieszaninę.

Powód rosnącego zastosowania instalacji do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego z wykorzystaniem krakowania w rurach wznosnych jest zasadniczo dwojaki. Krakowanie w rurach wznosnych daje lepsze wyniki, niż krakowanie w gęstej fazie katalizatora lub krakowania w złożu, ponieważ następuje znacznie skuteczniejsze zetknięcie katalizatora i surowca zasilającego, co prowadzi do poprawienia selektywności krakowania. Ze względu na wysoką prędkość par i krótki czas zetknięcia, stosowany podczas krakowania w rurach wznosnych, zmniejsza się do minimum ilość gazów poreakcyjnych, cofających się na powrót do strefy reakcji, które mogą powodować odwrotne reakcje wtórne, zmniejszając tym samym reakcje kondensacji i polimeryzacji, prowadzące do zwiększonego powstawania koksu i zmniejszenia wytwarzania lekkich olefin. Pojawienie się katalizatorów zeolitowych o wysokiej aktywności zahamowało również szeroki wzrost stosowania krakowania w rurach wznosnych.

Dlatego w najnowszych konstrukcjach, w celu uzyskania maksymalnych korzyści jakie daje stosowanie katalizatora zeolitowego i krakowanie w rurze wznosnej, łączy się obydwie rozwiązania.

Stwierdzono ponadto, że skłonność różnych przerabianych strumieni do krakowania jest bardzo zmienna, chociaż zarówno świeży olej gazowy nie poddawany przedtem krakowaniu jak i surowiec zawracany do obiegu łączy się w jeden strumień zasilający, wprowadzany do instalacji katalitycznego krakowania. Dobrane warunki krakowania stanowią zazwyczaj kompromis, przejawiający się w nadmiernym krakowaniu strumienia mniej odpornego na działanie ciepła, połączonym z niepożądanymi efektami ubocznymi, takimi jak zwiększone powstawanie koksu i niższa wydajność produktów ciekłych. Ostatnio prakty-

kuje się oddzielne krakowanie tych kilku strumieni, a łączne stosowanie krakowania w rurach wznoszących i katalizatora zeolitowego powoduje zoptymalizowanie procesów prowadzonych w skali przemysłowej.

Obecnie już stosuje się urządzenia do oddzielnego krakowania w rurach wznoszących przy zastosowaniu katalizatora zeolitowego. Szczególnie korzystny typ urządzenia podano w opisie patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 619 415. W urządzeniu tym wprowadzony surowiec ulega krakowaniu w dwóch wydłużonych rurach wznoszących, kończących się w stożkowej komorze reaktora, w której może zachodzić dalsze krakowanie surowców bardziej odpornych na działanie ciepła w gęstym złożu katalizatora.

Jedna rura wznosząca przechodzi przez stożkową ściankę reaktora i kończy się skierowanym ku dołowi wylotem powyżej gęstej fazy katalizatora, podczas gdy druga rura wznosząca przechodzi przez ściankę reaktora i kończy się skierowanym ku dołowi wylotem wyladowczym do pierwszego stopnia strefy odpędzania. Wprowadzając świeży olej gazowy do rury wznoszącej, kończącej się w rozcieńczonej fazie a zawrócony do obiegu olej gazowy do drugiej rury wznoszącej, można prowadzić krakowanie w każdej rurze wznoszącej w specjalnie dobranych warunkach, uzyskując optymalne krakowanie przepływającego przez nie surowca. Obydwa surowce zasilające ulegają krakowaniu w rurach wznoszących, podczas gdy bardziej odporny na działanie ciepła olej gazowy zawrócony do obiegu ulega w reaktorze dodatkowemu krakowaniu w złożu fluidalnym.

Do surowców zasilających, ulegających skutecznemu krakowaniu w opisanym wyżej nowoczesnym urządzeniu i stosowanym w sposób według wynalazku, należą nie poddany krakowaniu olej gazowy, olej gazowy zawracany lub znajdujący się w obiegu, nafta nie poddawana krakowaniu oraz nafta zawracana do obiegu. Dzięki zastosowaniu wielu rur wznoszących, tzn. dwóch, trzech lub więcej, poszczególne surowce zasilające można rozdzielać lub łączyć, zależnie od ich podatności na krakowanie, uzyskując tym samym optymalne wykorzystanie urządzeń.

Sposób według wynalazku wyjaśniono w poniższym przykładzie wykonania, wykazując jego zależność w stosunku do znanego sposobu. W instalacji do krakowania przy użyciu katalizatora pyłowego z dwoma rurami wznoszącymi o poprzednio opisanego konstrukcji prowadzi się serię dwóch procesów krakowania. Do pierwszej rury wznoszącej z wylotem do przestrzeni gazowej reaktora, zawierającego znajdującego się w obiegu olej gazowy, wprowadza się olej gazowy nie poddawany przedtem obróbce przez krakowanie. Olej gazowy znajdujący się w obiegu przepływa przez drugą rurę wznoszącą i przez gęste złoże katalizatora w reaktorze. Instalację zasila się z szybkością 3 270 630 litrów dziennie, stosując stosunek wydajności równy 2. W procesie I, prowadzonym w znany sposób, powietrze do regeneratora dostarczane jest przez sprężarkę, podczas gdy w procesie II, prowadzonym sposobem według wynalazku, jako gaz

do regeneracji stosuje się gazy wylotowe z turbiny spalynowej, zawierające około 20% objętościowego tlenu. W tablicy 1 podano porównanie obydwóch procesów, prowadzonych w tych samych warunkach.

Tablica 1

	Proces I	Proces II
Szybkość zasilania w surowiec litrów/dzień	3.270.630	3.270.630
Stosunek wydajności Regenerator	2,0	2,0
— ciśnienie kG/cm ²	1,76	1,76
— temperatura °C	554,5	625,5
— ilość spalonego koksu kg/godz.	8.773,88	7.641,24
Wydajność koksu % wagowy	7,2	6,2
Obieg katalizatora ton/minutę	44,7	22,0
Temperatura powietrza otaczającego °C	26,2	26,2
Temperatura gazu zawierającego tlen wprowadzonego do regeneratora	143,2	567,2

Jak wynika z danych przytoczonych w tablicy 1, sposób według wynalazku posiada szereg zalet. Powstaje mniej koksu, co niemal całkowicie odzwierciedla się w zwiększeniu wydajności produktu ciekłego. Obieg katalizatora zmniejsza się o około 50%, co oznacza, że można stosować mniejsze konstrukcje nośne przewodów i mniejsze urządzenia do odpędzania katalizatora.

W instalacji przemysłowej o określonej wysokości zmniejszenie obiegu katalizatora powoduje poprawę różnicy ciśnienia w zaworach suwakowych, to jest spadku ciśnienia, mierzonego w przekroju zaworu w kierunku przepływu. Ze względu na wyższą temperaturę regenerowanego złoża katalizatora, przy określonej wydajności regeneratora zmniejsza się ilość węgla na zregenerowanym katalizatorze. Zmniejszona ilość węgla na katalizatorze powoduje oczywiście wzrost wydajności i selektywności procesu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego krakowania węglowodorów przy użyciu pyłowego katalizatora zeolitowego polegający na zetknięciu świeżego surowca zasilającego nie poddawanego przedtem krakowaniu, który stanowią węglowodory pochodzące z ropy naftowej i surowca węglowodorowego bardziej odpornego na działanie ciepła, każdego z osobna, ze zregenerowanym katalizatorem zeolitycznym w tak dobranych warunkach krakowania, aby maksymalnie zwiększyć wydajność oddestylowanych produktów, a maksymalnie zmniejszyć osadzanie się na katalizatorze węgla w strefie krakowania, przy czym węgiel osadzony na katalizatorze wypala się częściowo ze zużytego katalizatora przez zetknięcie go w oddzielnej strefie regeneracji z gazem zawierającym tlen we wcześniejszych ustalonych warunkach regeneracji, a mianowicie w temperaturze 567,2—732,2°C, zapewniają-

cej otrzymanie zregenerowanego katalizatora zeolitowego, zawierającego poniżej 0,4% wagowych węgla osadzonego na tym katalizatorze, **znamienny tym**, że w strefie regeneracji utrzymuje się dobraną wcześniej temperaturę, sprężając i podgrzewając wstępnie gaz zawierający tlen przed wprowadzeniem do strefy regeneracji do ciśnienia 3,11—4,51 kg/cm² i temperatury o 55,8—168,4°C niższej od dobranej wcześniej temperatury, utrzymywanej w strefie regeneracji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do strefy regeneracji jako gaz zawierający tlen

wprowadza się gazy wylotowe z gazowej turbiny spalinowej, przy czym gaz zawierający tlen spręża się i podgrzewa wstępnie w tej turbinie.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że do komory spalania spalinowej turbiny gazowej wprowadza się powietrze, zawierające 10—20-krotną ilość tlenu w stosunku do teoretycznie potrzebnej do spalania paliwa w turbinie gazowej.

4. Sposób według zastrz. 2 lub 3, **znamienny tym**, że stosuje się gazy wylotowe z gazowej turbiny spalinowej o zawartości 10—20% molowych tlenu.