



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **324102**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

B01J 38/04 (2006.01)

C10G 35/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20032537	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.11.21 PCT/EP01/13622
(22)	Inng.dag	2003.06.04	(85)	Videreføringsdag	2003.06.04
(24)	Løpedag	2001.11.21	(30)	Prioritet	2000.12.06, IT, MI00A002642
(41)	Alm.tilgj	2003.07.31			
(45)	Meddelt	2007.08.13			
(73)	Innehaver	EniTecnologie SpA, Via Felice Maritano, 26, 20097 SAN DONATO MILANESE-MILANO, IT			
(72)	Oppfinner	Polimeri Europa SpA, Via E Fermi, 4, 72100 BRINDISI, IT Carlo Perego, Via SS Cornelio e Cipriano, 15/E, I-20040 Carnate, IT Paolo Pollesel, Via Dossetti, 11/D, I-20097 San Donato Milanese, IT Massimo Soprani, Via San Grato, 4, I-13011 Borgosesia, IT Massimo Romagnoli, Via Falck, 57, I-20099 Sesto San Giovanni, IT			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for regenerering av brukte katalysatorer for dampkrakkingsreaksjoner, og fremgangsmåte for fremstilling av lette olefiner ved dampkrakkingsreaksjon.			
(56)	Anførte publikasjoner	DD 243647 US 4,244,811			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for regenerering av forbrukte katalysatorer, inneholdende ett eller flere kalsiumaluminater, for dampkrakkingsreaksjoner, som omfatter å behandle de forbrukte katalysatorer i en strøm av vanddamp ved en temperatur som strekker seg fra 700 til 950°C, foretrukket fra 720 til 850°C, og ved et trykk som strekker seg fra 0,5 til 2 atm.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for regenerering av brukte katalysatorer for dampkrakkingsreaksjoner. Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av lette oljefiner ved dampkrakkingsreaksjon.

Ett av hovedproblemene forbundet med heterogene katalyseprosesser er tapet av katalytisk aktivitet under reaksjonen, dvs. deaktivering. Denne prosessen kan være enten av en kjemisk eller fysisk natur og finner sted samtidig med hovedreaksjonen. For katalytiske reaksjoner som involverer hydrokarbonladninger og særlig i krakkingsreaksjoner, forekommer sidereaksjoner på overflaten av de katalytiske partiklene som forårsaker dannelse av karbonholdige avsetninger, vanligvis angitt som koks. Disse restene har en tendens til å fysisk dekke den aktive overflaten og kan deaktivere katalysatoren både ved direkte å dekke de aktive steder og ved å blokkere porene som tillater adgang til selve de aktive stedene.

Regenerering av katalysatorer anvendt i krakkingsprosesser eller omdanning av hydrokarbonladninger er derfor et ekstremt viktig trinn i mange raffineriprosesser og på det petrokjemiske området. Regenereringen av katalysatorer i denne typen prosess består i å eliminere koksen som er dannet på overflaten av katalysatoren. som allerede nevnt dekker koksen overflaten og blokkerer porene i strukturen av den katalytiske partikkelen, og hindrer således adgang av molekylerne i reagensene i gass- og/eller væskefase til de aktive setene lokalisert på overflaten av det katalytiske faststoff. På denne måten kan ikke katalysatoren uttrykke sine egenskaper i reagenssystemet og må derfor erstattes eller, hvilket skjer i de fleste tilfeller, regenereres.

Regenereringen finner normalt sted ved forbrenning av koksen avsatt på de katalytiske partiklene. Forbrenningen må imidlertid utføres under kontrollerte betingelser, med særlig hensyn til temperaturen og gassatmosfæren. Under betingelser som er for drastiske eller imidlertid uegnede, kan skadelige og irreversible modifikasjoner forårsakes med hensyn til

strukturen av katalysatoren, som således kan miste sine egenskaper. Regenereringsprosedyrene (varighet, temperatur, trykk og atmosfærebetingelser) kan derfor variere avhengig av prosessen og typen katalysator som anvendes og må undersøkes og oppstilles i detalj. Forskjellige parametere slik som varigheten av den katalytiske aktiviteten i hver reaksjons- syklus og katalysatorlevetiden, som har en betydelig innvirkning på hele prosessen, kan faktisk avhenge av den større eller mindre effektiviteten av regenereringen.

10

I en industriell målestokk er regenereringen av katalysatorer en praksis som alminnelig undersøkes og benyttes. I noen prosesser, slik som "Fluid Catalytic Cracking" (FCC), finner regenerering sted kontinuerlig i regeneratoren til reaktoren med sirkulerende fluidisert sjikt. I andre fjernes den brukte katalysatoren fra reaktoren, regenereres eksternt og fylles påny i reaktoren. I noen tilfeller anvendes et såkalt "svingreaktor" system hvori der er to eller flere reaktorer i parallell. Hovedreaksjonen utføres i den første reaktoren. Når katalysatoren er deaktivert sendes reagensene til en andre reaktor inneholdende frisk katalysator, mens katalysatoren i den første reaktoren regenereres. I hver reaktor er der derfor vekslende reaksjonssykluser og regenerering. En kontinuerlig prosess oppnås således med batch-regenerering av katalysatoren in situ, dvs. at mens reaksjonen finner sted i en reaktor utføres regenereringen av den brukte katalysatoren i en andre eller flere reaktorer.

I tidligere patentsøknader (IT-MI99A002616 og IT-MI99A002615) er det patentsøkt anvendelsen av katalysatorer i en krakkingsprosess i nærvær av damp (dampkrakking) for produksjon av lette olefiner. Dampkrakking er en petrokjemisk prosess av stor betydning. Dens hovedprodukter er etylen og propylen, dvs. to av hoved-"elementene" i petrokjemi, forbindelser som anvendes i tallrike prosesser for produksjon av en stor mengde mellomprodukter og kjemiske produkter. Dampkrakking anvender hydrokarbonladninger med et høyt paraffinsk innhold slik som etan, propan, GPL, nafta, lette gassoljer. Ladningene omdannes termisk, ved en høy temperatur og i nærvær av

damp, til hovedsakelig olefiniske produkter. I løpet av prosessen dannes det koks som avsettes på innerveggene av sløyfene i krakkingsovnene. Når tykkelsen av kokslaget blir for stort, må anlegget stanses for å fjerne de karbonholdige avsetningene. Desto tyngre utgangsladningen er, desto hurtigere vil avsetningen av koks være. Overdrevet tunge ladninger og med et høyt innhold av aromater kan derfor ikke behandles i konvensjonelle anlegg av økonomiske (nødvendig med hyppig stans av anlegget) eller teknologiske (umulig å kjøre konvensjonelle ovner) årsaker.

For å øke den økonomiske validitet og fleksibilitet til krakkingsprosesser, er det i de senere år blitt gjort forsøk på å anvende ladninger av en dårligere kvalitet enn dem som normalt anvendes. Delvise modifiseringer av alminnelige dampkrakkinsovner har kun gitt små forbedringer i denne sammenheng. Viktige fordeler med hensyn til den mulige anvendelse av tunge ladninger kan imidlertid kun oppnås med innføring i prosessen av en katalysator som tillater en reduksjon i reaksjonstemperaturen og minimal dannelselse av koks. Anvendelsen av en spesifikk katalysator i dampkrakking gjør det derfor mulig å utnytte ladninger som ikke kunne tilføres til konvensjonelle krakkingsovner. Under reaksjonen er der fremdeles dannelselse av koks på overflaten av katalysatoren. Katalysatoren forblir aktiv i noen få timer, hvorefter den må regenereres.

Som allerede spesifisert, utføres regenereringen alminnelig med luft ved en høy temperatur. Prosessen må finne sted under kontrollerte betingelser, ellers kan det på grunn av eksotermisiteten til forbrenningsreaksjonen av koksen forekomme fenomener slik som sintring, agglomerasjon, tap av aktiv fase, etc., som forårsaker permanent deaktivering av det katalytiske materialet. Selv ved drift under kontrollerte betingelser kan lokal overheting av de katalytiske partiklene likevel forekomme, hvilket forårsaker modifiseringer av materialet og en reduksjon i levetiden til katalysatoren.

Vi har funnet at katalysatorer inneholdende krystallinske kalsiumaluminater kan regenereres ved hjelp av behandling med damp ved en høy temperatur, i fravær av luft eller en annen oksyderende gass, som fortsetter å uttrykke deres egenskaper.

5

Videre er det overraskende blitt observert hvordan regenereringsprosessen som vi har oppstilt tillater høyere ytelser for den regenererte katalysatoren som skal oppnås med hensyn til dem for frisk katalysator. I dampkrakkingsreaksjoner med regenerert katalysator er det faktisk blitt oppnådd økte utbytter for etylen + propylen, med reduserte utbytter for karbonoksyder med hensyn til reaksjoner utført med frisk katalysator. Frisk katalysator har åpenbart en overdreven aktivitet for krakking og fører til dannelsen av forskjellige biprodukter, med et tap i selektivitet overfor olefiner.

Katalysatoren har på den annen side etter regenerering en mildere aktivitet. Regenerering tillater en mer kontrollert krakkingsreaksjon med bedre utbytter for de ønskede produkter og en høyere varighet av aktiviteten i krakkingsreaksjonen.

20

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for regenerering av brukte katalysatorer inneholdende ett eller flere kalsiumaluminater, for dampkrakkingsreaksjoner, kjennetegnet ved at den omfatter å behandle de brukte katalysatorer i en strøm av vanndamp ved en temperatur som strekker seg fra 700 til 950°C, og ved et trykk som strekker seg fra 0,5 til 2 atm.

30

Temperaturen strekker seg foretrukket fra 720 til 850°C.

Regenereringen utføres foretrukket i en tid som strekker seg fra 5 til 10 timer med en damptilførsel som strekker seg fra 5 til 15 $\text{gt}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$.

35

Regenereringen kan utføres i den samme reaktoren hvori dampkrakkingsreaksjonen finner sted. Når katalysatoren har mistet sin aktivitet avbrytes strømmen av hydrokarbonreagens og tilførselen av vanndamp startes, under passende betingelser for regenereringen. Dampen tilføres på det katalytiske

sjiktet i flere timer, inntil de karbonholdige avsetningene er blitt eliminert.

Blant fordelene ved denne prosedyren kan det nevnes at regenereringen utføres i fravær av luft. Der er følgelig ingen forbrenning og de involverte hovedreaksjoner er endoterme. Dette lar temperaturen holdes under kontroll og unngår også overdreven overheting av katalysatorpartiklene. Som nevnt ovenfor, er ytelsene til den regenererte katalysatoren høyere enn dem til frisk katalysator og opprettholdes i tallrike reaksjon-regenerering-sykluser. Typen prosedyre og varigheten av reaksjons- og regenereringssyklusene er forenlige med en fremgangsmåte som omfatter to eller flere reaktorer som arbeider parallelt, vekslende i reaksjon og regenerering.

Kalsiumaluminatet som de brukte katalysatorer som skal regenereres med fremgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen er dannet av, kan være rent mayenitt, patentsøkt i patentsøknad IT-MI99A002616, som har den generelle formel



som har, i sin kalsinerte form, et røntgendiffraksjonsspektrum, registrert ved hjelp av et vertikalt goniometer utstyrt med et elektronisk impulstellesystem og ved anvendelse av $\text{CuK}\alpha$ -stråling ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), inneholdende hovedrefleksjonene angitt i tabell I (hvor d angir avstanden mellom planene) og i figur 1.

Katalysatoren bestående av det rene mayenitt tillater oppnåelse av bedre resultater hva angår utbytte for lette olefiner på området dampkrakkingsreaksjoner av nafta med hensyn til blandinger inneholdende mayenitt og andre kalsiumaluminater, enten rene eller blandet med hverandre.

Prosesen for fremstilling av rent mayenitt beskrevet ovenfor omfatter de følgende trinn:

- oppløsning av salter inneholdende kalsium og aluminium med vann,
- kompleksdannelse av de oppløste salter ved hjelp av polyfunksjonelle organiske hydroksysyrer,

- tørking av oppløsningen som resulterer fra kompleksdannelsen for å oppnå et fast forløperprodukt,
- kalsinering av det faste forløperprodukt ved en temperatur som strekker seg fra 1300 til 1400°C, foretrukket fra 1330 til 1370°C, i minst 2 timer, foretrukket minst 5 timer.

De polyfunksjonelle organiske hydroksysyrer kan velges fra sitronsyre, maleinsyre, vinsyre, glykolsyre og melkesyre: sitronsyre er foretrukket.

Saltene inneholdende kalsium velges foretrukket fra kalsiumacetat og kalsiumnitrat.

Aluminiumnitrat er der foretrukne salt inneholdende aluminium.

Det er tilrådelig at fremstillingsprosessen utføres med et molart forhold polyfunksjonelle hydroksysyrer/salter inneholdende kalsium og alumina som strekker seg fra 1,5 til 1.

De brukte katalysatorer som skal regenereres med fremgangsmåten i samsvar med oppfinnelsen kan bestå av krystallinske kalsiumaluminater som har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ som strekker fra 1/6 til 3 og molybden- og/eller vanadiumoksyder, hvori molybdenoksydet, uttrykt som MoO_3 , eller vanadiumoksydet, uttrykt som V_2O_5 , eller summen av de nevnte to oksyder er i en mengde som strekker seg fra 0,5 til 10 vekt%, foretrukket fra 0,8 til 5 vekt%, som patentsøkt i patentsøknad IT-MI99A002615 angitt ovenfor.

Aktiviteten til kalsiumaluminatforbindelsene i dampkrakkingsreaksjonen økes ved tilsetning av overgangsmetaller slik som molybden og vanadium. Disse elementene, tilsatt i form av oksyder til basiskatalysatoren, tillater faktisk oppnåelse av en ytterligere økning i utbyttet for de ønskede hovedprodukter, dvs. etylen og propylen. De negative effektene på dannelsen av biprodukter slik som koks og karbonoksyder er begrenset. I tester med ubehandlet nafta overstiger disse biproduktene faktisk ikke 1 vekt% av utbyttet med hensyn til

utgangsladningen, selv i nærvær av katalysator modifisert med Mo eller V.

Proessen for fremstilling av katalysatoren beskrevet ovenfor
5 omfatter de følgende trinn:

- oppløsning av et salt inneholdende molybden eller vanadium i et passende løsningsmiddel,
- impregnering av kalsiumaluminatet som er tilstede i granulær form, ved tilsetning av aluminatet til oppløsningen av molybden- eller vanadiumsaltet,
- 10 - eliminering av løsningsmiddelet,
- tørking ved en temperatur som strekker seg fra 100 til 150°C av det faste forløperprodukt,
- kalsinering av det faste forløperprodukt ved en temperatur
15 som strekker seg fra 500 til 650°C i minst 4 timer.

Løsningsmiddelet avhenger av det valgte salt: det velges foretrukket fra vann, alkohol, eter, aceton, idet vann mer foretrukket anvendes for oppløsning av molybdensaltet og
20 etanol for vanadiumsaltet.

De krystallinske kalsiumaluminater som danner katalysatoren bør velges fra dem som har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ som strekker seg fra 1/6 til 3, mer foretrukket lik 12/7 eller
25 lik 3.

Det krystallinske kalsiumaluminat som har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lik 12/7 kan være det samme rene mayenitt som er beskrevet ovenfor, patentsøkt i patentsøknad IT-MI99A002616.

30

Et ytterligere formål for den foreliggende oppfinnelse vedrører den integrerte lett olefin + regenerering-fremgangsmåten.

35 Den foreliggende oppfinnelse vedrører således også en fremgangsmåte for fremstilling av lette olefiner ved dampkrakingsreaksjon av hydrokarbonladninger valgt fra nafta, paraffin (kerosen), atmosfærisk gassolje, vakuumbgassolje,

etan og GPL, alene eller blandet med hverandre, kjennetegnet ved at den består i:

- 5 a) å reagere hydrokarbonladningene med katalysatorer inneholdende ett eller flere kalsiumaluminater, i en reaktor som arbeider ved en temperatur som strekker seg fra 670 til 850°C, ved et trykk som strekker seg fra 1,1 til 1,8 absolutt atm., med et damp/ladning-forhold på 0,1 til 1,5 vekt/vekt, og i en kontakttid som strekker seg fra 0,05 til 0,2 sek.,
- 10 b) å regenerere katalysatorene ved hjelp av en regenereringsfremgangsmåte omfattende å behandle de brukte katalysatorer i en strøm av vanndamp ved en temperatur som strekker seg fra 700 til 950°C, og ved et trykk som strekker seg fra 0,5 til 2 atm.

15

Reaktoren i trinn a) arbeider foretrukket ved en temperatur som strekker seg fra 720 til 800°C.

20

Damp/ladning-forholdet i trinn a) er foretrukket fra 0,2 til 1 vekt/vekt.

Damptilførselen i trinn b) strekker seg foretrukket fra 5 til 15 $\text{gt}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$.

25

Regenereringen i trinn b) finner i en utførelsesform sted i reaktorer med stasjonært sjikt i parallell, som arbeider vekslende i dampkrakkingsreaksjon og i regenerering (svingreaktor).

30

Regenereringen i trinn b) finner foretrukket sted i en tid som strekker seg fra 5 til 10 timer.

Det gis noen eksempler for å bedre forstå den foreliggende oppfinnelse.

35

EKSEMPLER

Aller først gis det noen eksempler på fremstillingen av katalysatorene beskrevet i patentsøknader IT-MI99A002616 og IT-

MI99A002615 som regenereringsprosedyren i samsvar med oppfinnelsen er særlig effektive med.

EKSEMPEL 1

- 5 Fremstilling av katalysatoren bestående av rent mayenitt (allerede beskrevet i eksempel 1 i patentsøknad ITMI99A002616).

En syntesemetode i homogen fase ble anvendt.

10

- Denne metoden omfatter anvendelse av sitronsyre eller poly-funksjonelle hydroksysyrer med den funksjon å kompleksdanne metallsalter i vandig oppløsning. Etter dehydratisering av den vandige oppløsningen oppnås et amorft forløper-faststoff, 15 som etter termisk behandling ved høy temperatur gir det ønskede produkt.

Hovedfordelene ved denne teknikken er:

- homogen blanding på et atomnivå
- 20 - god støkiometrisk kontroll
- produksjon av blandede oksyder ved anvendelse av kommersielle kjemiske produkter
- korte bearbeidingstider.

- 25 En oppløsning av aluminiumnitrat, 378,2 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1,008 mol) i 470 g vann ble først tilsatt til en oppløsning av kalsiumacetat, oppnådd ved oppløsning av 152,2 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,864 mol) ved romtemperatur i 450 g H_2O , etterfulgt av en oppløsning av sitronsyre: 383,1 g (1,872 30 mol) i 375 g vann. Den oppnådde homogene oppløsningen ble tørket ved hjelp av en forstøvningstørker. Det ønskede produkt $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (mayenitt) ble oppnådd i ren form etter kalsinering ved 1350°C i 5 timer.

- 35 For å oppnå en katalysator dannet ved pelletisering ble det tilsatt et smøremiddel (2 vekt% av stearinsyre). Etter pelletisering ble katalysatoren underkastet et ytterligere kalsineringstrinn.

Sammensetningen av den oppnådde katalysatoren ble bekreftet ved hjelp av røntgendiffraktometri som viste tilstedeværelsen av den rene $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ fasen alene.

(Se tabell I og figur 1 nevnt ovenfor).

5

EKSEMPEL 2

Fremstilling: Døpet mayenitt ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) + (2% MoO_3) (allerede beskrevet i eksempel 2 i patentsøknad IT-MI99A002615).

10

0,86 g ammoniumtetrahydrat-heptamolybdat (0,0049 mol) i 100 g vann ble fylt i en 250 cm^3 kolbe. 35 g granulert mayenitt (20-40 mesh) ble tilsatt til oppløsningen. Etter 2 timer ble produktet tørket og deretter kalsinert ved 550°C i 5 timer.

15

Sammensetningen av den oppnådde katalysatoren ble bekreftet ved hjelp av røntgendiffraktometri (tabell II og figur 2) hvorfra det kan sees at den krystallinske strukturen til mayenittet ikke er endret ved tilsetningen av molybden.

20

Små mengder CaO kan være dannet, som imidlertid ikke har noen innvirkning på den katalytiske aktiviteten.

EKSEMPEL 3

25 Fremstilling: Døpet mayenitt ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) + (2% V_2O_5) (allerede beskrevet i eksempel 3 i patentsøknad IT-MI99A002615).

30 2,68 g vanadium(III)acetylacetonat (0,0077 mol) i 75 g etanol ble fylt i en 250 cm^3 kolbe. 35 g granulert mayenitt (20-40 mesh) ble tilsatt til oppløsningen. Etter 2 timer ble produktet tørket og deretter kalsinert ved 550°C i 5 timer.

EKSEMPEL 4

35 Dampkrakkingsreaksjon utført i et laboratorieanlegg med en reaktor med stasjonært sjikt som har en 1,3 cm (1/2 tomme) diameter.

Driftsbetingelser for dampkrakkingen:

Ladning = HVGO (tung vakuumbgassolje (heavy vacuum gas oil),
densitet ved 23°C = 0,8955 g/cm³)

T = 750°C

H₂O/ladning = 0,8 vekt/vekt

5 Katalysator: blanding av kalsiumaluminater (15 vekt%
3CaO·Al₂O₃, 70 vekt% 5CaO·Al₂O₃, 15 vekt% CaO·Al₂O₃)

Testtid = 1 time både med frisk katalysator og med regenerert
katalysator

Driftsbetingelser for regenerering av katalysatoren:

10 T = 800°C

Damptilførsel: 9 g/t·g_{kat}⁻¹

Tid: 6 timer

Figur 3 illustrerer ytelsene til frisk katalysator og etter
15 regenerering med damp.

Det kan observeres hvordan mengden av etylen + propylen all-
tid er større i testen utført med regenerert katalysator,
motsatt er mengden av CO₂ produsert med denne mye lavere enn
20 den dannet i testen med frisk katalysator. Mengden av CO,
selv om det er i et mindre omfang, avtar også i testen med
regenerert katalysator.

EKSEMPEL 5

25 Dampkrakkingsreaksjon utført i et laboratorieanlegg med en
reaktor med stasjonært sjikt som har en 1,3 cm (1/2 tomme)
diameter.

Driftsbetingelser for dampkrakkingen:

Ladning = HVGO

30 T = 750°C

H₂O/ladning = 0,8 vekt/vekt

Katalysator: blanding av kalsiumaluminater (15 vekt%
3CaO·Al₂O₃, 70 vekt% 5CaO·Al₂O₃, 15 vekt% CaO·Al₂O₃)

Testtid = 1 time med frisk katalysator, 3,5 timer med

35 regenerert katalysator

Driftsbetingelser for regenerering av katalysatoren:

T = 800°C

Damptilførsel: 9 g/t·g_{kat}⁻¹

Tid: 6 timer

Figur 4 illustrerer forskjellen mellom den friske katalysatoren og anvendt katalysator etter 4 regenereringssykluser med damp.

- 5 Det kan observeres hvordan mengden av etylen + propylen er større i testen utført med den regenererte katalysator, og er også noe høyere med hensyn til den oppnådd etter den første regenereringen.
- 10 Det produserte CO_2 fortsetter å avta både med hensyn til antallet regenereringer og også med hensyn til tiden for varigheten av testen. Den samme oppførselen konstateres i produksjonen av CO.

15 EKSEMPEL 6

Dampkrakkingsreaksjon utført i et laboratorieanlegg med en reaktor med stasjonært sjikt som har en 1,3 cm (1/2 tomme) diameter.

Driftsbetingelser for dampkrakkingen:

- 20 Ladning = HVGØ

$T = 750^\circ\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}/\text{ladning} = 0,8 \text{ vekt/vekt}$

Katalysator: blanding av kalsiumaluminater (15 vekt%

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 60 vekt% $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, 20 vekt% $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 5

- 25 vekt% $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)

Testtid = 1 time med frisk katalysator, fra 2 til 3,5 timer med regenerert katalysator

Driftsbetingelser for regenerering av katalysatoren:

$T = 800^\circ\text{C}$

- 30 Damptilførsel: $9 \text{ g/t} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$

Tid: 6 timer

Figur 5 illustrerer tendensen for produksjon av etylen + propylen, CO_2 og CO. Denne kurven ble oppnådd ved å summere
 35 testtiden uten å ta i betraktning regenereringstiden. Dataene for den første timen refererer til frisk katalysator (første 6 punkter), resten til den regenererte katalysatoren (6 ganger totalt).

Det kan observeres at med en økning i antallet regenereringer synes produksjonen av etylen + propylen å bli stabilisert, mens mengden av CO_2 samtidig har en tendens til å progressivt avta (det kan anføres at den maksimale mengde av CO_2 alltid er tilstede ved begynnelsen av de enkelte tester og dens verdi avtar progressivt med en økning i antallet regenereringer).

Ytelsene til den regenererte katalysatoren er bedre enn dem til frisk katalysator og opprettholdes etter forskjellige reaksjon-regenerering-sykluser.

Eksempel 7

Dampkrakkingsreaksjon utført i et laboratorieanlegg med en reaktor med stasjonært sjikt som har en 1,3 cm (1/2 tomme) diameter.

Driftsbetingelser for dampkrakkingen:

Ladning = HVGO

$T = 750^\circ\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}/\text{ladning} = 0,8$ vekt/vekt

Katalysator: rent mayenitt ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$)

Testtid = 2 timer både for den friske katalysator og for den regenererte katalysator

Driftsbetingelser for regenerering av katalysatoren:

$T = 800^\circ\text{C}$

Damptilførsel: $9 \text{ g/t} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$

Tid: 6 timer

Figur 6 sammenligner produksjon av etylen + propylen med frisk katalysator og regenerert katalysator. Mengdene av CO og CO_2 er nesten null og er derfor ikke angitt.

Ytelsene til den regenererte katalysator er bedre enn dem til frisk katalysator.

Tabell I

Røntgendiffraksjonsspektrum for den rene mayenitt-fase

2θ (CuK α) (°)	d (Å)
18.18	4.88
21.02	4.22
23.52	3.78
27.89	3.196
29.87	2.989
33.48	2.675
35.17	2.550
36.77	2.442
38.33	2.347
41.31	2.184
44.10	2.052
46.76	1.941
49.30	1.847
51.76	1.765
52.96	1.728
54.14	1.693
55.30	1.660
56.44	1.629
57.56	1.600
60.87	1.521
61.95	1.497
62.98	1.475
67.19	1.392
69.23	1.356

Tabell II

Røntgendiffraksjonsspektrum for prøven bestående av mayenitt
 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ og powellitt CaMoO_4

2θ (CuK α) (°)	d (Å) Mayenitt	d (Å) Powellitt
18.18	4.88	
18.68		4.75
21.02	4.22	
23.52	3.78	
27.89	3.196	
28.80		3.097
29.87	2.989	
31.33		2.853
33.48	2.675	
34.34		2.609
35.17	2.550	
36.77	2.442	
38.33	2.347	
39.38		2.286
39.95		2.255
41.31	2.184	
44.10	2.052	
46.76	1.941	
47.11		1.927
49.30	1.847	
51.76	1.765	
52.96	1.728	
54.14	1.693	
55.30	1.660	
56.44	1.629	
57.56	1.600	
58.05		1.588
59.59		1.550
60.87	1.521	
61.95	1.497	
62.98	1.475	
67.19	1.392	
69.23	1.356	

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for regenerering av brukte katalysatorer inneholdende ett eller flere kalsiumaluminater, for damp-
5 krakkingsreaksjoner,
k a r a k t e r i s e r t v i e d at den omfatter å behandle de brukte katalysatorer i en strøm av vanndamp ved en temperatur som strekker seg fra 700 til 950°C, og ved et trykk som strekker seg fra 0,5 til 2 atm.
- 10 2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori damptilførselen strekker seg fra 5 til 15 $\text{gt}^{-1}\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori regenereringen
15 finner sted i reaktorer med stasjonært sjikt i parallell, som arbeider vekslende i dampkrakkingsreaksjon og i regenerering (svingreaktorer).
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori kalsiumaluminatet
20 er rent mayenitt som har den generelle formel

$$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$$
 som har et røtgendiffraksjonsspektrum som angitt i tabell I.
5. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori de brukte
25 katalysatorer består av ett eller flere krystallinske kalsiumaluminater som har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ som strekker seg fra 1/6 til 3, og av molybden- og/eller vana-
diumoksyder
hvori molybdenoksydet, uttrykt som MoO_3 , eller
30 vanadiumoksydet uttrykt som V_2O_5 , eller summen av de to
oksyder er i en mengde som strekker seg fra 0,5 til 10 vekt%.
6. Fremgangsmåte som angitt i krav 5, hvori molybdenoksydet,
uttrykt som MoO_3 , eller vanadiumoksydet, uttrykt som V_2O_5 ,
35 eller summen av de to oksyder er i en mengde som strekker seg
fra 0,8 til 5 vekt%.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 5 eller 6, hvori det krystallinske kalsiumaluminat har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lik 12/7 eller lik 3.

5 8. Fremgangsmåte som angitt i kravene 5 og 7, hvori det krystallinske kalsiumaluminat som har et molart forhold $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lik 12/7 er rent mayenitt.

9. Fremgangsmåte for fremstilling av lette olefiner ved damp-
10 krakkingsreaksjon av hydrokarbonladninger valgt fra nafta, paraffin (kerosen), atmosfærisk gassolje, vakuumbgassolje, etan og GPL, alene eller blandet med hverandre, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består i:

- 15 a) å reagere hydrokarbonladningene med katalysatorer inneholdende ett eller flere kalsiumaluminater, i en reaktor som arbeider ved en temperatur som strekker seg fra 670 til 850°C, ved et trykk som strekker seg fra 1,1 til 1,8 absolutt atm., med et damp/ladning-forhold på 0,1 til 1,5 vekt/vekt, og i en kontakttid som strekker seg fra 0,05
20 til 0,2 sek.,
- b) å regenerere katalysatorene ved hjelp av en regenereringsfremgangsmåte som angitt i ett av kravene 1 til 3.

Fig.1

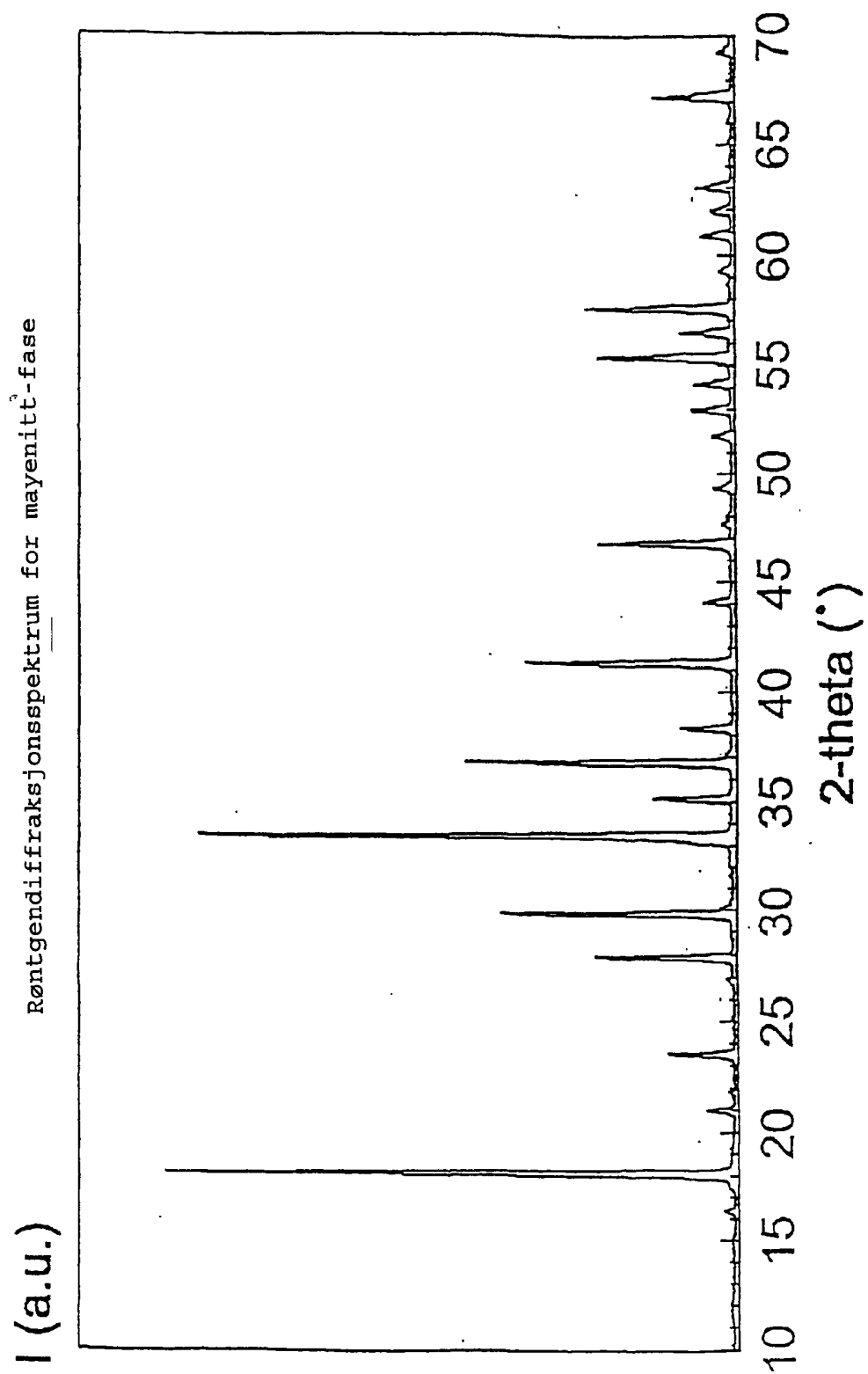


Fig.2

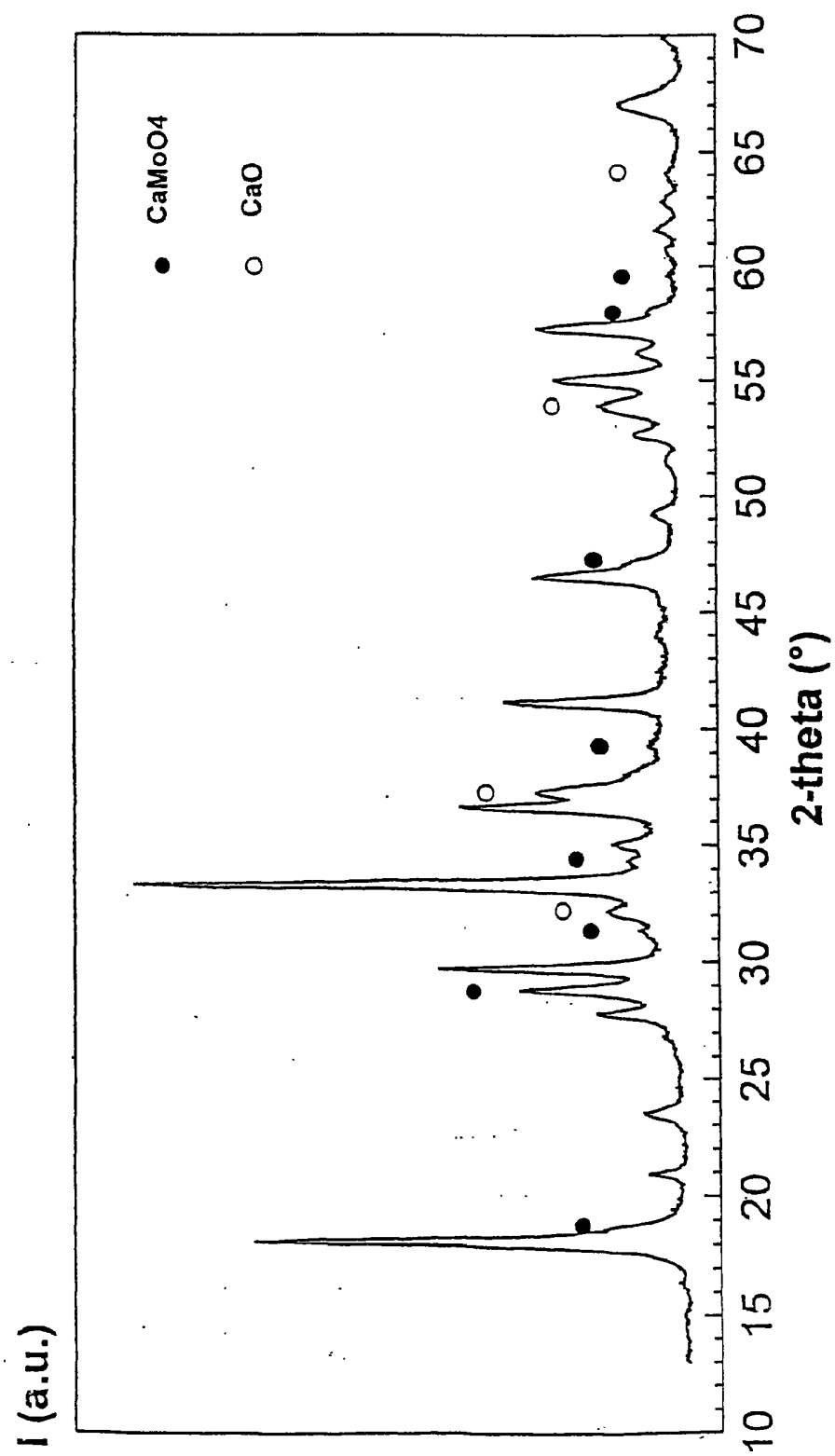
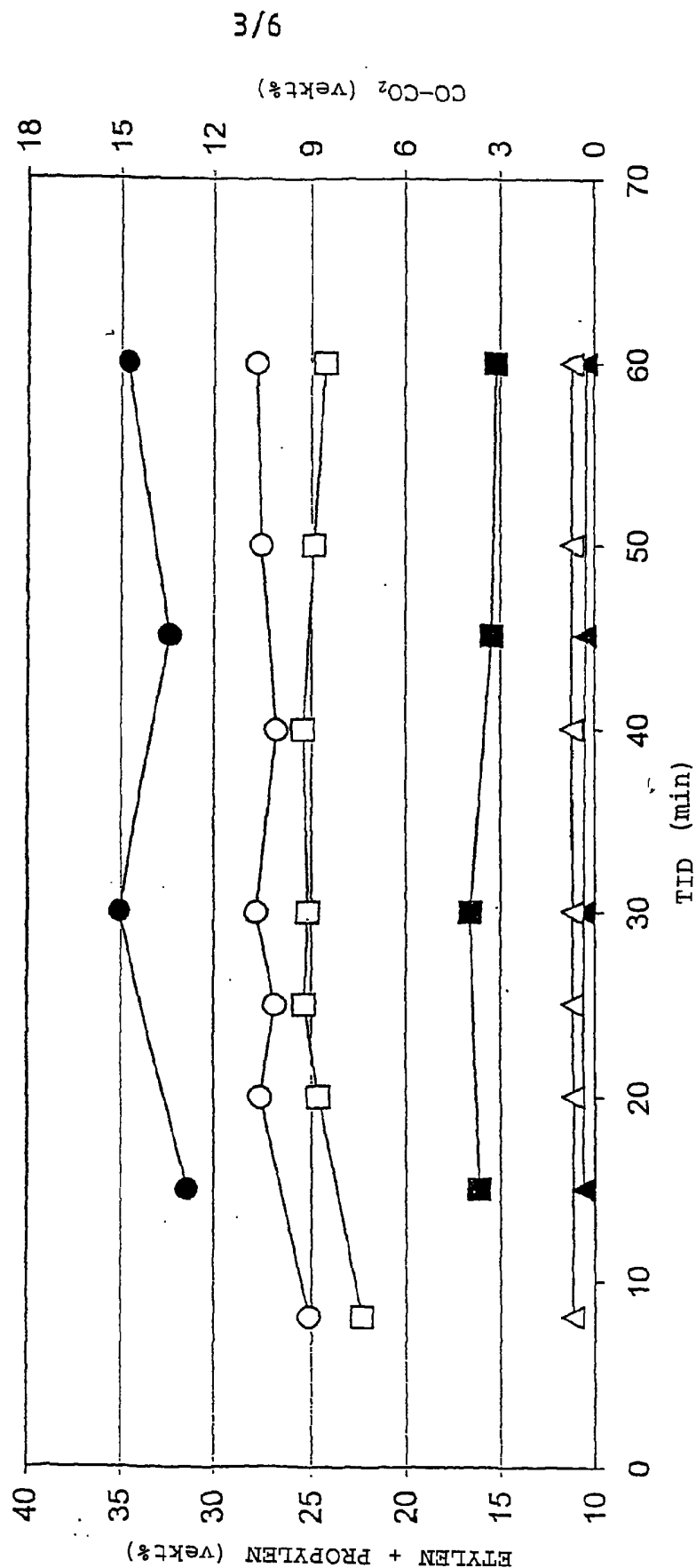


Fig.3

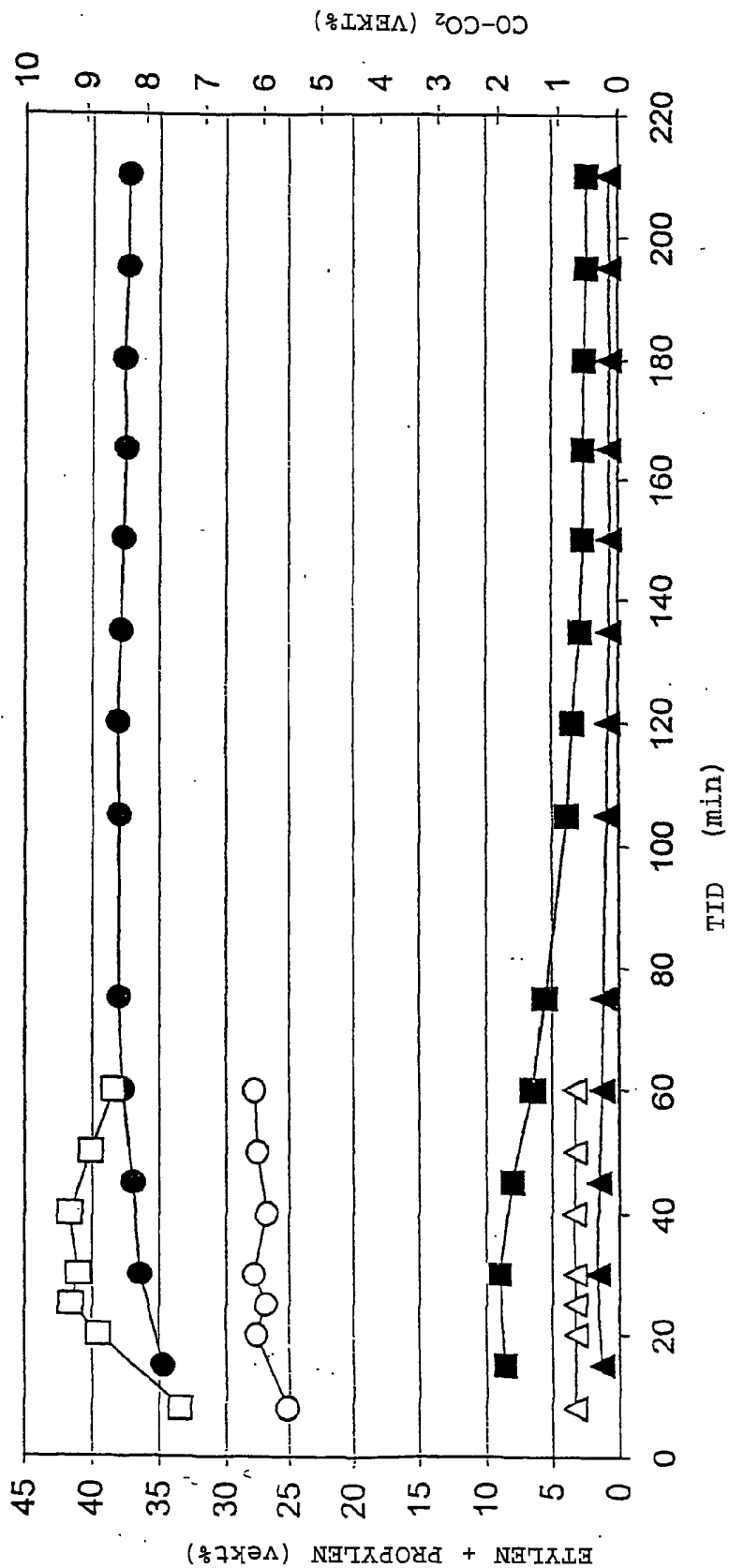
Sammenligning mellom frisk og regenerert katalysator



- ETYLEN + PROPYLEN REGENERERT KATALYSATOR
- ▲ CO REGENERERT KATALYSATOR
- △ CO FRISK KATALYSATOR
- ETYLEN + PROPYLEN FRISK KATALYSATOR
- CO₂ REGENERERT KATALYSATOR
- CO₂ FRISK KATALYSATOR

Fig.4

SAMMENLIGNING MELLOM FRISK KATALYSATOR OG ETTER DEN FJERDE
REGENERERING



- ETYLEN + PROPYLEN FRISK KATALYSATOR ●-ETYLEN + PROPYLEN FJERDE REGENERERING
- △-CO₂ FRISK KATALYSATOR □-CO₂ FRISK KATALYSATOR
- ▲-CO FJERDE REGENERERING ■-CO₂ FJERDE REGENERERING

Fig.5

TOTAL OPPFØRSEL FOR EN DAMPKRAKKINGSTEST

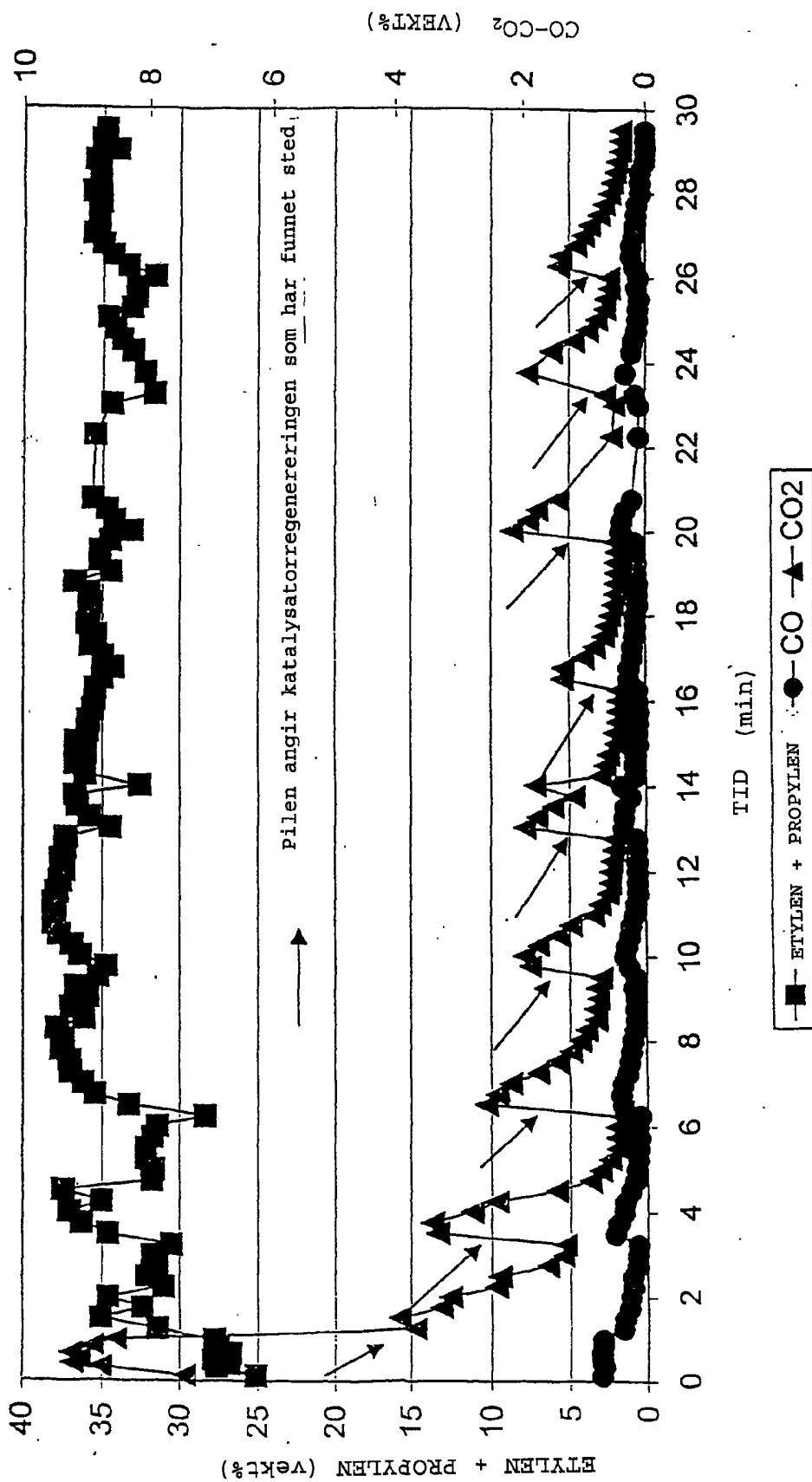


Fig.6

SAMMENLIGNING MELLOM FRISK KATALYSATOR OG ETTER REGENERERING

