



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 147758

(51) Int. Cl.³ C 10 G 49/24, 47/00, 45/00

(21) Patentsøknad nr. 763168

(22) Inngitt 16.09.76

(24) Løpedag 16.09.76

(41) Alment tilgjengelig fra 18.03.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 28.02.83

(30) Prioritet begjært 17.09.75, USA, 614291.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved oppkjøring, henholdsvis nedkjøring av reaksjonssonen ved katalytisk hydrogenbehandling av svartolje.

(71)(73) Søker/Patenthaver UOP INC.,
Ten UOP Plaza,
Algonquin & Mt. Prospect Roads,
Des Plaines, IL,
USA.

(72) Oppfinner FRANK STOLFA, Park Ridge, IL,
MICHAEL DAVID WINFIELD, Bloomington, IL,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte ved henholdsvis oppkjøring og nedkjøring av reaksjonssonen ved katalytisk hydrogenbehandling av svartolje, spesielt hydrokracking og hydrogenavsvovling av svartolje.

Hittil er reaksjonssonene som anvendes ved katalytisk hydrogenbehandling av svartolje, blitt oppkjørt ved hjelp av én enkelt hydrocarbonstrøm under de forutgående oppvarmnings- og sulfideringsstrinn som foretas før svartoljen føres i kontakt med katalysatoren. Nevnte hydrocarbonstrøm har vært et relativt lett hydrocarbon, såsom en lett syklusolje, på grunn av dennes lave viskositet ved den temperatur som hersker i reaksjonssonen under oppkjøringen. Oppkjøringsprosessene som beskrives f.eks. i US patentskrifter 3 642 613 og 3 586 620, er representative for oppkjøring med én enkelt væske. Tidligere kjente nedkjøringsmetoder har bestått i den motsatte prosess av oppkjøringsprosessen, med utelatelse av de unødvendige sulfiderings- og reduksjonstrinn, dvs. at reaksjonssonens temperatur reduseres og reaksjonssonen spyles med et relativt lett hydrocarbon. Ved tilstrekkelig lav temperatur fjernes dette hydrocarbon ved gjennomstrømning av en gass.

Det er utviklet forskjellige fremgangsmåter for katalytisk hydrogenavsvovling av den gruppe av oljer som vanligvis kalles svartoljer. Eksempler på fremgangsmåter, katalysatorer og driftsbetingelser finnes i US patenter 3 873 441, 3 847 799, 3 795 607, 3 748 261, 3 445 377, 3 551 323, 3 501 396 og 3 375 189. Fagfolk på området kjenner disse og andre fremgangsmåter som benyttes kommersielt. En uttømmende oversikt over de foreliggende metoder for hydrokracking finner man i artikkelen på side 74 i *Industrial and Engineering Chemistry, Prod. Res. Dev.*, bind 14, nr. 2, 1975. Oppfinnelsen er spesielt rettet mot slike fremgangsmåter for hydrogenbehandling av svartolje ved hvilke svartolje og hydrogen sirkuleres gjennom et tettpakket skikt av katalysator som drives ved en maksimal temperatur i området 343 - 454°C og et trykk på 69 - 341 atm. Boblesystemer, oppslemmede systemer og fluidiserte systemer faller ikke innefor denne ramme.

De forskjellige tekniske prosesser må oppstartes på en måte som gir den optimale katalysatorydelse. Videre er

det noen ganger nødvendig å stenge reaksjonssonen før deaktivering av katalysatoren egentlig krever det. Dette kan f.eks. skyldes mekaniske feil, nødvendig avstengning av andre behandlingsanlegg på opp- eller nedstrømssiden eller avslutning av behandlingsprosessen for svartolje. Det er ønskelig å kunne oppstarte reaksjonssonen påny og å oppnå samme ydelse som før avslutningen. Desverre har dette ikke kunnet oppnåes, og man har observert nedsatt katalysatoraktivitet under nedkjøring og ny oppkjøring. Dette er særlig tydelig ved anvendelse av avsvovlingskatalysatorer og kan redusere aktiviteten med 15 - 20%. Det er derfor en målsetning med oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte for oppkjøring, nedkjøring og fornyet oppkjøring av reaksjonssonene ved hydrogen-behandlingsmetoder, ved hvilken katalysatordeaktivering reduseres.

En annen uheldig konsekvens av en nedkjøring av reaksjonssonen ved hydrogenbehandling av svartolje er det økede trykkfall som oppstår og som kan observeres når reaksjonssonen igjen settes i drift. En annen målsetning med oppfinnelsen er derfor å unngå en slik økning i trykkfallet.

Det har nu vist seg at deaktivering av katalysatoren ved oppkjøring og nedkjøring av en avsvovlingsreaktor for svartolje reduseres og at en økning i trykkfallet unngås dersom man spyler reaktoren med et tungt hydrocarbon, som f.eks. tung vakuumgassolje, enten før eller etter sirkuleringen av svartoljen gjennom reaktoren, alt etter den aktuelle situasjon.

I henhold til oppfinnelsen tilveiebringes der således en fremgangsmåte ved oppkjøring, henholdsvis nedkjøring av reaksjonssonen ved katalytisk hydrogenbehandling av svartolje, under sirkulering av en lett hydrocarbonstrøm samtidig som temperaturen i reaksjonssonen gradvis økes ved oppkjøring og gradvis senkes ved nedkjøring, idet man ved oppkjøring innfører svartoljen i reaksjonssonen etter sirkulering av den lette hydrocarbonstrøm og ved nedkjøring tar ut svartoljen fra reaksjonssonen før sirkuleringen av den lette hydrocarbonolje. Den nye fremgangsmåte utmerker seg ved at man ved oppkjøring spyler ut restene av den lette hydrocarbonstrøm, henholdsvis at man ved nedkjøring spyler ut restene av svartoljen, fra reaksjonssonen, ved at man, før man ved oppkjøring innfører svart-

oljen i reaktoren, henholdsvis før man ved nedkjøring innfører den lette hydrocarbonolje i reaktoren, sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen.

De tekniske data som foreligger, tyder på at vanlig nedkjøring og oppkjøring ved den foreliggende fremgangsmåte gir sterkt reduserte aktivitetstap på fra 0 til 5%.

Selv om det er umulig å følge hva som foregår på katalysatoroverflaten i reaksjonssonen, antar man at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fører til de gunstige resultater ved at man hindrer eller begrenser utfelling av asfaltener på katalysatoren. Asfaltener, også kalt heptan-uoppløselige forbindelser, vil som kjent forårsake katalysatordeaktivering. Ved reaksjonstemperaturen vil asfaltener omdannes til koks og blokkere katalysatorens aktive punkter. Ved de tidligere kjente fremgangsmåter blir en lett hydrocarbonstrøm, i motsetning til en tung hydrocarbonstrøm, sirkulert gjennom reaksjonssonen helt til det tidspunkt når svartoljen føres inn eller umiddelbart etter avstengningen av svartolje-tilførselen. Dette lette hydrocarbon bør være lett tilgjengelig og består normalt av et lettdestillat som f.eks. en dieselolje eller lettolje. Det er nødvendig å benytte slike oljer ved de lavere temperaturer, hvor svartoljens viskositet ligger over en grenseverdi på ca. 5 centistokes, som gir et så høyt trykfall at gassirkulasjonen gjennom reaktoren blir upraktisk eller umulig.

Man antar i teorien at det lette hydrocarbon og svartoljen reagerer med hverandre på lignende måte som ved solvent-asfalteksraksjon under utfelling av asfaltener. UOP analysemetode nr. 174 for bestemmelse av lagringsevnen for bunnfraksjonbrenselolje angir at en blanding av 10 L.V.% svartolje og 90 L.V.% 260-370°C dieselolje var ustabil. Derimot var en blanding av 10 L.V.% svartolje og 90 L.V.% 370-550°C vakuumgassolje stabil, og man fikk ingen utfelling. Ved disse forsøk ble svartoljekomponenten utvunnet fra den varme flashdestillasjonssone i en svartolje-omdanningsprosess. Slik olje er typisk for den væske som finnes i reaksjonssonen, og avviker bare ved fraværet av hydrogen og lettere hydrocarboner som er avdestillert. Oppfinnelsen omfatter derfor en i det minste delvis spyling av reaksjonssonen med en tung hydrocarbonstrøm

mellom sirkulasjonen av svartolje og lett hydrocarbon. Slik spyling gjennomføres med fordel tilstrekkelig lenge til at væskeinnholdet i reaktoren utbyttes minst to ganger. Spyleoperasjonen er den samme ved oppkjøring, fornyet oppkjøring eller nedkjøring av reaksjonssonen. De forskjellige oljefraksjoner kan generelt defineres gjennom sine kokepunktområder. Disse områder vil variere, avhengig av faktorer som råoljens sammensetning, fraksjoneringskolonnenes separasjonsevne, typen av omformningsanlegg og ønskede produkter. Man vil benytte de vanlige definisjoner på området og klassifisere de nevnte strømmen av oljeprodukter gjennom det sted hvor de tappes ut fra de respektive fraksjoneringsanlegg. For imidlertid å gi en definisjon som muliggjør sammenligning eller klassifisering av forskjellige blandinger, fastsettes at lette hydrocarboner vil ha et kokepunktområde under 360°C . Atmosfærisk gassolje (solarolje) betegner en oljefraksjon med kokepunktområde fra 204 til 343°C i henhold til den tilsvarende ASTM-destillasjonsmetode. Lettoljer (light cycle oil) og lettdestillater (light distillates) ligner hverandre svært, og har kokepunktområde mellom 204 og 360°C . En lettolje skiller seg fra en atmosfærisk gassolje bare ved at den stammer fra hovedkolonnen i et fluidisert katalytisk krackinganlegg, mens den atmosfæriske gassolje tappes ut fra råoljekolonnen. Tunge hydrocarboner vil ha et kokepunktområde over 343°C og inneholder under $0,3$ vekt% asfaltener, fortrinnsvis under $0,1$ vekt% asfaltener. En tung vakuum-gassolje har et kokepunktområde fra 343 til 566°C og inneholder mindre enn $0,3$ vekt% asfaltener, fortrinnsvis under $0,1$ vekt% asfaltener. Slik den her anvendes, skal betegnelsen svartolje omfatte en oljefraksjon som inneholder mer enn $1,0$ vekt% asfaltener og har et kokepunktområde over 343°C . To av de mest vanlige raffineringsstrømmer som betegnes svartoljer, er reduserte råoljer, normalt den del av råoljen som koker over 343°C og inneholder fra 1 til 15 vekt% asfaltener, og bunnfraksjoner fra vakuumkolonner, som normalt koker over 524°C og inneholder fra 1 til 20 vekt% asfaltener.

Oppkjøring av en avsvovlingsreaktor vil ofte omfatte gjennomblåsing, for-fuktning, reduksjon og sulfidering av katalysatoren. Dette er vanlig kommersiell praksis hvorunder

trykket i reaksjonssonen heves og temperaturen økes til et nivå som bevirker sulfidering. Fortrinnsvis utføres disse innledende trinn i henhold til beskrivelsen i US patent-skrift 3 642 613, idet de omfatter sirkulering av et hydrocarbon inneholdende en svovelholdig forbindelse som hydrogensulfid, alkylmercaptan eller alkylsulfider. Hydrocarbonet kan være et hvilket som helst lavviskøst hydrocarbon, f.eks. lettolje eller atmosfærisk gassolje. Alternativt kan sulfideringen foretas med en sirkulerende gasstrøm som inneholder hydrogensulfid eller andre flyktige svovelforbindelser. Sulfideringsoperasjonen gjennomføres fortrinnsvis ved en temperatur på 93 - 246°C. Reaksjonssonens temperatur heves til 246°C eller høyere for å lette sirkulasjonen av den tunge hydrocarbonstrøm. Mens denne olje går gjennom reaksjonssonen, økes reaksjonssonens temperatur ytterligere til mellom 288 og 343°C. Disse to trinn gjennomføres vanligvis samtidig for å redusere den nødvendige oppkjøringstid. Ved disse høye temperaturer kan svartoljen innkobles. Reaksjonssonen oppvarmes da til ønsket temperatur for den ønskede avsvovlingsgrad. Denne temperatur vil normalt være høyere enn 343°C. Den maksimale temperatur som bør brukes, er 454°C. Hvis intet annet er angitt, refererer de angitte temperaturer seg til maksimaltemperaturen som er målt i reaksjonssonen.

I henhold til ovenstående beskrivelse kan en foretrukken utførelse av oppkjøringsmetoden ifølge oppfinnelsen karakteriseres ved at man sirkulerer en hydrogenholdig strøm gjennom en reaksjonssone som inneholder et katalysatorskikt, mens trykket i reaksjonssonen økes til mellom 69 og 341 atmosfærer og temperaturen økes til mellom 93°C og 246°C, sulfiderer katalysatorskiktet ved sirkulering av det svovelholdige materiale gjennom reaksjonssonen, deretter sirkulerer en lett hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen og øker temperaturen i reaksjonssonen til over 246°C, deretter sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen i tilstrekkelig lang tid til at volumet i reaksjonssonen utskiftes minst to ganger og temperaturen i sonen økes til mellom 288°C og 343°C, og deretter innfører en føding av svartolje og øker temperaturen i reaksjonssonen til mellom 343°C og 454°C.

Ettersom den foreslåtte teori for det gunstige resultat som oppnåes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ikke avhenger av katalysatorens virkning i reaksjonssonen, kan oppfinnelsen anvendes ved alle fremgangsmåter som opererer med katalytisk hydrogenbehandling av svartolje-føding, uavhengig av katalysatorens sammensetning, såfremt prosessen samsvarer med de karakteristiske trekk som er nevnt. Fremgangsmåten kan anvendes både på reaksjonssoner med faste og bevegelige skikt og på alle svartolje-behandlingsprosesser, inklusive prosesser for hydrogenavsvovling, avmetallisering og hydrogenkracking. Med reaksjonssone menes her en enkel reaktor som inneholder ett eller flere skikt av katalysatorer, eller flere reaktorer som kjøres i serie eller parallelt. Som tidligere nevnt er fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke avgrenset til oppkjøring av en enhet som inneholder frisk eller ny-regenerert katalysator, men kan anvendes for nedkjøring og oppkjøring av enheter som inneholder brukt, men fremdeles brukbar katalysator. De innledende trinn, såsom sulfidering, er normalt ikke nødvendige, og ny oppkjøring består hovedsakelig av oppvarming av reaksjonssonen, fulgt av trinnvis sirkulering av de forskjellige oljefraksjoner ved de egnede temperaturer. Disse temperaturer er de samme som dem som anvendes ved oppkjøringsprosessen. Temperaturene gjennomløpes naturligvis i motsatt rekkefølge under nedkjøring.

Den foretrukne utførelse av nedkjøringsmetoden innebærer at man senker temperaturen i reaksjonssonen til mellom 288° og 343°C under sirkulering av svartoljefødingen, deretter sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen i tilstrekkelig lang tid til at volumet i sonen utskiftes minst to ganger og temperaturen i reaksjonssonen senkes til mellom 204° og 288°C , og deretter sirkulerer en lett hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen og senker temperaturen ytterligere.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved oppkjøring, henholdsvis nedkjøring av reaksjonssonen ved katalytisk hydrogenbehandling av svartolje, under sirkulering av en lett hydrocarbonstrøm samtidig som temperaturen i reaksjonssonen gradvis økes ved oppkjøring og gradvis senkes ved nedkjøring, idet man ved oppkjøring innfører svartoljen i reaksjonssonen etter sirkuleringen av den lette hydrocarbonstrøm og ved nedkjøring tar ut svartoljen fra reaksjonssonen før sirkuleringen av den lette hydrocarbonolje,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man ved oppkjøring spyler ut restene av den lette hydrocarbonstrøm, henholdsvis at man ved nedkjøring spyler ut restene av svartoljen, fra reaksjonssonen, ved at man, før man ved oppkjøring innfører svartoljen i reaktoren, henholdsvis før man ved nedkjøring innfører den lette hydrocarbonolje i reaktoren, sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen.

2. Fremgangsmåte ved oppkjøring ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man

- a) sirkulerer en lett hydrocarbonstrøm som inneholder svovelholdig materiale og hydrogen, gjennom et katalysatorskikt i en reaksjonssone ved en temperatur mellom 93° og 246°C og sulfiderer katalysatorskiktet,
- b) øker temperaturen i reaksjonssonen til over 246°C og deretter sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen og derved spyler den lette hydrocarbonstrøm ut av reaksjonssonen, og
- c) øker temperaturen i reaksjonssonen til mellom 288° og 343°C og deretter innfører en føding som omfatter svartolje.

3. Fremgangsmåte ved oppkjøring ifølge krav 1 og 2,

k a r a k t e r i s e r t v e d at man

- a) sirkulerer en hydrogenholdig strøm gjennom en reaksjonssone som inneholder et katalysatorskikt, mens trykket i reaksjonssonen økes til mellom 69 og 341

atmosfærer og temperaturen økes til mellom 93° og 246°C ,

- b) sulfiderer katalysatorskiktet ved sirkulering av det svovelholdige materiale gjennom reaksjonssonen,
- c) sirkulerer en lett hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen og øker temperaturen i reaksjonssonen til over 246°C ,
- d) sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen i tilstrekkelig lang tid til at volumet i reaksjonssonen utskiftes minst to ganger og temperaturen i sonen økes til mellom 288° og 343°C , og
- e) innfører en føding av svartolje og øker temperaturen i reaksjonssonen til mellom 343° og 454°C .

4. Fremgangsmåte ved nedkjøring ifølge krav 1,

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

- a) senker temperaturen i reaksjonssonen til mellom 288° og 343°C under sirkulering av svartoljefødingen,
- b) sirkulerer en tung hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen i tilstrekkelig lang tid til at volumet i sonen utskiftes minst to ganger og temperaturen i reaksjonssonen senkes til mellom 204° og 288°C , og
- c) sirkulerer en lett hydrocarbonstrøm gjennom reaksjonssonen og senker temperaturen ytterligere.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t s o m d e n l e t t e h y d r o - c a r b o n s t r ø m a n v e n d e s a t m o s f æ r i s k g a s s o l j e , l e t t - d e s t i l l a t e l l e r l e t t o l j e .

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t s o m d e n t u n g e h y d r o - c a r b o n s t r ø m a n v e n d e s e n v a k u u m - g a s s o l j e .