Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8501209**

Nederland (19) **NL**

(54) **Direct gekoppelde tweetrapswerkwijze voor de hydroverwerking van een zware koolwaterstofhoudende toevoer.**

(51) Int.Cl⁴.: C10G 65/12.

(71) Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8501209.

(22) Ingediend 26 april 1985.

(32) Voorrang vanaf 29 juni 1984.

(33) Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

(31) Nummer van de voorrangsaanvrage: 625937 .

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 januari 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Direct gekoppelde tweetrapswerkwijze voor de hydroverwerking van een zware koolwaterstofhoudende toevoer

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op werkwijzen voor de hydro-omzetting van zware koolwaterstofhoudende aardoliefracties. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een direct gekoppelde tweetrapswerkwijze voor de hydrothermisch en hydrokatalytische omzetting van aardolieresiduen met een verbeterd rendement voor ontmetallisering en remming van nadelige kooksvorming in de eerste trap.

In toenemende mate ontdekken aardolieraffinadeurs de noodzaak bij hun bewerkingen gebruik te maken van ruwe toevoeren met zwaardere of armere kwaliteit. Aangezien die noodzaak toeneemt, groeit eveneens de noodzaak om fracties van deze armere toevoeren, die bij hogere temperaturen koken, in het bijzonder die temperaturen boven 540°C, en die toenemende hoger gehalten ongewenste metalen, zwavel en kooksvormende voorprodukten bevatten, te verwerken. Deze verontreinigingen belemmeren aanzienlijk de hydroverwerking van deze zwaardere fracties volgens gebruikelijke hydroverwerkingsmethoden. Deze verontreinigingen zijn in ruwe aardoliën en andere zware aardoliekoolwaterstofstromen, zoals aardoliekoolwaterstofresiduen en koolwaterstofstromen afkomstig van de verwerking van kool en atmosferische of vacuum destillaties, in ruime mate aanwezig. Tot de meest gebruikelijke metaalverontreinigingen, die in deze koolwaterstoffracties worden aangetroffen, behoren nikkel, vanadium en ijzer. De verschillende metalen zetten zich zelf op katalysatoren voor de hydrokraking af, hetgeen tot vergiftiging of deactivering van deze katalysatoren leidt. Bovendien kunnen metalen en asfaltenen en kooksvoorprodukten poriënverstopping van katalysatorbedden veroorzaken en de levensduur van de katalysator verminderen. Bovendien hebben asfaltenen ook de neiging de gevoeligheid van koolwaterstoffen voor ontzwavelingsprocessen te verminderen. Dergelijke gedeactiveerde of verstopte katalysatorbedden moeten voortijdig vervangen worden.

Ook zijn bij twee trapsprocessen soortgelijk aan deze, thermische hydrobehandelingskatalysatoren zeer onderhevig aan de nadelige vorming van kooks op verschillende bestanddelen van de reactor. In het bijzonder werd gevonden, dat kooks in aanzienlijke mate opbouwt op de wanden van de reactor en dat deze kooksopbouw, indien niet gecontroleerd, eventueel de reactor zal verstoppen, waarbij tijdrovend en kostbaar

herstel noodzakelijk wordt. Het is het oogmerk van de onderhavige uitvinding deze problemen te overwinnen door toepassing van een direct gekoppelde werkwijze in twee trappen, waarbij de werking van de hydrothermische reactor van de eerste trap ontmetallisering en enige hydroomzetting teweegbrengt en nadelige kooksvorming binnen de reactor, in het bijzonder op de reactorwanden, onderdrukt. De behandelde afvoerstroom van de eerste trap wordt vervolgens direct gekoppeld naar een hydrokatalytische reactor van de tweede trap geleid, waar de afvoerstroom hydroverwerkt wordt onder vorming van hoge opbrengsten brandstof voor vervoermiddelen.

Stand der techniek

Verschillende werkwijzen voor de omzetting van zware koolwaterstofhoudende fracties, in het bijzonder omzettingsprocessen in veel trappen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.366.047, 4.110.192, 4.017.379, 3.365.389, 3.293.169, 3.288.703, 3.050.459, 2.987.467, 2.956.002 en 2.707.705.

Samenvatting van de uitvinding

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een direct gekoppelde werkwijze in twee trappen voor de hydroverwerking van een zware koolwaterstofhoudende toevoer tot brandstoffen voor vervoermiddelen, die beneden 343°C koken, verschaft. Ten minste 30 volumeprocent van de toevoer kookt boven 540°C en de toevoer bevat meer dan 100 gewichtsdelen per miljoen totale metaalverontreinigingen.

De werkwijze bestaat uit het toevoeren van een mengsel, dat de toevoer en gedispergeerde katalysatordeeltjes bevat, waarbij de deeltjes een voldoende katalytische activiteit hebben om de nadelige kooksvorming onder beginnende verkooksingsomstandigheden te onderdrukken en ontmetallisering teweegbrengen, aan een hydrothermische zone van de eerste trap bij aanwezigheid van waterstof. Het mengsel van toevoer en katalysatordeeltjes wordt in opwaartse richting in hoofdzaak in propstroom in de hydrothermische zone ingevoerd onder omstandigheden, die voldoende zijn om de toevoer in hoofdzaak te ontmetalliseren en een aanzienlijke hoeveelheid koolwaterstoffen er in, die boven 540°C koken om te zetten tot koolwaterstoffen, die beneden 540°C koken.

In hoofdzaak alle of ten minste een aanzienlijk deel van de afvoerstromen van de hydrothermische zone van de eerste trap wordt snel direct en bij voorkeur stroomopwaarts op een direct gekoppelde wijze naar de katalytische reactiezone van de tweede trap bij een verlaagde temperatuur met betrekking tot de hydrothermische zone van de eerste trap, geleid. De afvoerstroom wordt in contact gebracht met hydrover-

werkingskatalysatoren onder hydroverwerkingsomstandigheden en de afvoerstroom van deze katalytische reactiezone van de tweede trap wordt gewonnen.

Ook worden de katalytische contactdeeltjes in de koolwaterstofhoudende toevoer gedispergeerd, wordt waterstof toegevoegd en wordt de verkregen dispersie tot een temperatuur in het traject van 400°C tot 482°C verhit. De verhitte dispersie wordt vervolgens opwaarts in de hydrothermische zone van de eerste trap in een in hoofdzaak propstroom ingevoerd en de verwerking verloopt zoals hiervoor samengevat.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

De onderhavige uitvinding is gericht op een werkwijze voor de hydroverwerking van zware koolwaterstofhoudende toevoeren, waarvan een aanzienlijk deel boven 540°C kookt, onder vorming van hoge rendementen brandstoffen voor vervoermiddelen, die benenden 343°C koken. De werkwijze is een direct gekoppelde tweetrapswerkwijze, waarvan de eerste trap een hydrothermische behandelingszone omvat, waarin de toevoer in hoofdzaak ontmetalliseerd wordt, terwijl tegelijkertijd nadelige kooksvorming binnen de reactor van de eerste trap, in het bijzonder op de reactorwanden, verminderd of onderdrukt wordt. Eveneens wordt verwacht, dat enige hydrogenering in de hydrothermische zone van de eerste trap kan plaats hebben. De hydrothermisch behandelde toevoer wordt vervolgens direct en zonder aanzienlijk verlies van partiële waterstofdruk in een hydrokatalytische behandelingszone geleid, waarin de afvoerstroom van de hydrothermische zone katalytisch behandeld wordt onder vorming van een afvoerstroom, die geschikt is voor verdere behandeling tot brandstoffen voor vervoermiddelen.

De toevoer, die bijzonder gebruik binnen de omvang van de onderhavige uitvinding vindt, is elke zware koolwaterstofhoudende toevoer, waarvan ten minste 30 volumeprocent, bij voorkeur 50 volumeprocent, boven 540°C kookt en die meer dan 100 gewichtsdelen per miljoen totale metaalverontreinigingen bevat. Tot voorbeelden van gebruikelijke toevoeren behoren ruwe aardolie, getopte ruwe aardolie, gereduceerde ruwe oliën, aardolieresiduen van atmosferische of vacuum destillaties, vacuum gasoliën, met oplosmiddel ontasfalteerde teren en oliën en zware koolwaterstofhoudende vloeistoffen met inbegrip van residuen afkomstig van kool, bitumen of koolteerpek.

De zware koolwaterstofhoudende toevoeren, die bij de onderhavige uitvinding bijzonder toepassing vinden, bevatten zeer grote en ongewenste hoeveelheden metaalverontreinigingen. Terwijl verschillende metalen of oplosbare metaalverbindingen in de toevoer aanwezig kunnen

zijn, behoren tot de meest verzwakkende nikkel, vanadium en ijzer. Deze metaalverontreinigingen veroorzaken dat de hydroverwerkingskatalysatoren snel achteruitgaan, alsmede een nadelig beïnvloedende selectiviteit. Afhankelijk van het metaal kunnen de verontreinigingen de katalysatorporiën binnendringen (nikkel en vanadium) of de poriën in de katalysatordeeltjes verstoppen (ijzer). Het resultaat is deactivering van de katalysator en/of verstopping of een toename in de drukval in de reactor met vast bed.

Thermische hydroverwerking van de zware toevoeren van de onderhavige uitvinding geeft eveneens aanleiding tot aanzienlijke en nadelige hoeveelheden schadelijke kooksvorming, in het bijzonder op de oppervlakken van de reactor, en meer in het bijzonder op de wanden van de reactieketel. Gebleken is, dat door toepassing van de katalytische contactdeeltjes van de onderhavige uitvinding de kooksvorming in een thermische reactor, in het bijzonder op de wanden, aanzienlijk vermindert en dat de gevormde kooks op de deeltjes zelf wordt afgezet in tegenstelling tot op de reactorwanden en daarbij van de reactor verwijderd worden. Indien niet verwijderd zal de kooks opbouwen en eventueel de reactor verstoppen. De precipitatie van asfaltenen en andere kooksvoorprodukten wordt eveneens aanzienlijk verminderd door toepassing van de katalysatordeeltjes in de thermische trap.

Bij de voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding worden katalysatordeeltjes met de zware koolwaterstofhoudende toevoer gemengd onder vorming van een suspensie, bij voorkeur een dispersie of gelijkmatige verdeling van deeltjes in de toevoer, die naar de thermische reactor van de eerste trap wordt toegevoerd. De katalysatordeeltjes zijn in het mengsel aanwezig in een concentratie met betrekking tot de toevoer van ongeveer 0,01 tot 10,0 gewichtsprocent, bij voorkeur 0,1 tot 2,0 gewichtsprocent. Geschikte katalysatordeeltjes kunnen elk fijn poreus of niet poreus vast deeltjesvormig produkt zijn met een voldoende katalytische activiteit om de nadelige kooksvorming onder de beginnende verkooksingsomstandigheden te onderdrukken en een aanzienlijk ontmetallisering te weeg te brengen. Gewoonlijk zullen de vaste deeltjes hun katalytische activiteit verkrijgen van de opname van metalen of metaal bevattende verbindingen erin. De deeltjes dienen ook fijn verdeeld te zijn, met een maximum diameter van ongeveer 0,42 mm en bij voorkeur kleiner dan 0,15 mm en een gemiddelde diameter van 5 micrometer tot 50 micrometer. Tot voorbeelden van geschikte katalysatordeeltjes behoren anorganische afvalprodukten, in het bijzonder het residu van de aluminiumverwerking, beter bekend als "rode slib", dat een aan-

zienlijke hoeveelheid ijzer als ingesloten metaal bevat; fijne bestanddelen van verbruikte katalysator; van kool afkomstige vaste stoffen zoals koolas; alfa-Fe_2O_3 en andere metaal bevattende, in het bijzonder ijzerbevattende, fijn gedispergeerde of gemalen vaste deeltjes.

Het deeltjesvormige toevoermengsel wordt in de hydrothermische zone van de eerste trap ingevoerd. Waterstof wordt eveneens ingevoerd, in gelijkstroom of in tegenstroom, met de stroom van de toevoer- deeltjessuspensie en kan uit verse waterstof, gerecirculeerd gas of een mengsel daarvan bestaan. Vervolgens wordt het reagensmengsel verhit tot een temperatuur tussen 400°C en 482°C, bij voorkeur 427°C en 450°C. De toevoer kan opwaarts of neerwaarts in de hydrothermische reactiezone stromen, maar het verdient de voorkeur, dat de stroom opwaarts is. Bij voorkeur is de hydrothermische zone zodanig gevormd, dat propstroomomstandigheden benaderd worden.

Tot andere reactieomstandigheden in de hydrothermische zone behoren een verblijftijd van 0,01 tot 3 uren, bij voorkeur 0,5 tot 1,5 uren, een druk in het traject van 3500 tot 68.000 kPa, bij voorkeur 10.000 tot 34.000 kPa en het meest bij voorkeur 10.000 tot 20.000 kPa en een waterstofgassnelheid van 355 tot 3550 liter per liter toevoermengsel en bij voorkeur 380 tot 1780 liter per liter toevoermengsel. Onder deze omstandigheden wordt de toevoer in hoofdzaak ontmetalliseerd en wordt een aanzienlijk hoeveelheid van de koolwaterstoffen in de toevoer, die boven 540°C koken, omgezet tot koolwaterstoffen, die beneden 540°C koken. Bij de voorkeursuitvoeringsvorm is de hoeveelheid koolwaterstoffen, die boven 540°C koken, omgezet tot die, die beneden 540°C koken, ten minste 80 procent, meer bij voorkeur 85 procent tot 95 procent.

De afvoerstroom van de hydrothermische reactorzone wordt direct en snel (door een koelzone) in de katalytische reactiezone van de tweede trap geleid. Bij de onderhavige uitvinding zijn de twee primaire trappen of zones direct gekoppeld, hetgeen verwijst naar het verbindend verband tussen deze zones. In dit direct gekoppelde systeem wordt de druk tussen de hydrothermische zone en de hydrokatalytische zone zodanig gehandhaafd, dat er nagenoeg geen verlies van partiële waterstofdruk is. In een direct gekoppeld systeem is er bij voorkeur ook geen scheiding van vaste stoffen tot stand gebracht op de toevoer naarmate deze van de ene zone naar de andere zone gaat en er is niet meer koeling en opnieuw verhitting dan noodzakelijk. Het verdient echter de voorkeur de afvoerstroom van de eerste trap te koelen door deze door een koelzone te leiden voorafgaande aan de tweede trap. Deze koeling

beïnvloedt niet de direct gekoppelde aard van het systeem. De koelzone zal gewoonlijk een warmteuitwisselaar of een soortgelijk orgaan bevatten, waarbij de afvoerstroom van de hydrothermische reactorzone gekoeld wordt tot een temperatuur van ten minste 8,5 tot 111°C beneden die van de temperatuur van de hydrothermische zone. Enige koeling kan ook desgewenst bewerkstelligd worden door de toevoeging van verse, koude waterstof. Het kan eveneens gewenst zijn de afvoerstroom aan snelle verdamping bij hoge druk tussen de trappen te onderwerpen. Bij deze methode wordt de afvoerstroom van de eerste trap in een ketel voor snelle verdamping gevoerd, die onder de reactieomstandigheden bedreven wordt. Afgescheiden dampen worden verwijderd en de bodemprodukten van de snelle verdamping worden naar de koelzone geleid om de temperatuur van de afvoerstroom van de eerste trap te verlagen. Extra waterstof kan worden toegevoegd. Opnieuw wordt, wanneer de snelle verdamping toch wordt uitgevoerd zonder aanzienlijk verlies van waterstofdruk door het systeem, de direct gekoppelde aard van het systeem gehandhaafd.

De katalytische reactiezone is bij voorkeur van het vaste bed type, maar een wervelend of bewegend bed kan ook gebruikt worden. Terwijl het de voorkeur verdient, dat het mengsel opwaarts naar de reactiezone gaat om de katalysatorverontreiniging door het vaste deeltjesvormige produkt te verminderen, kan het mengsel ook neerwaarts geleid worden.

De in de hydrokatalytische zone gebruikte katalysator kan elk van de bekende, in de handel verkrijgbare hydroverwerkingskatalysatoren zijn. Een geschikte katalysator voor gebruik in de hydrokatalytische reactiezone bevat een hydrogeneringscomponent, die op een geschikte vuurvaste basis is aangebracht. Tot geschikte bases behoren siliciumdioxide, aluminiumoxide, of een samenstelling van twee of meer vuurvaste oxiden zoals siliciumdioxide-aluminiumoxide, siliciumdioxide-magnesiumoxide, siliciumdioxide-zirkoonoxide, aluminiumoxide-booroxide, siliciumdioxide-titaanoxide, siliciumdioxide-zirkoonoxide-titaandioxide, met zuur behandelde kleiën en dergelijke. Zure metaalfosfaten, zoals aluminiumfosfaat, kunnen eveneens gebruikt worden. Tot de vuurvaste bases, die de voorkeur verdienen, behoren aluminiumoxide en samenstellingen van siliciumdioxide en aluminiumoxide. Geschikte hydrogeneringscomponenten worden gekozen uit metalen van groep VI-B, metalen van groep VIII en de oxiden of mengsels daarvan. Bijzonder geschikt zijn kobaltmolybdeen, nikkel-molybdeen of nikkel-wolfraam op siliciumdioxide-aluminiumoxidedragers.

In de hydrokatalytische reactiezone hebben hydrogenering en kraking gelijktijdig plaats en de verbindingen met het hogere molecuulge-

wicht worden tot verbindingen met een lager molecuulgewicht omgezet. Het produkt zal ook aanzienlijk ontzwaveld, gedenitrificeerd en gedeoxygeneerd worden.

Bij de procesparameters van de hydrokatalytische zone verdient het de voorkeur de temperatuur beneden 427°C te handhaven, bij voorkeur in het traject van 343°C tot 427°C en meer bij voorkeur tussen 343°C en 400°C om katalysatorverontreiniging te voorkomen. Tot andere hydrokatalytische omstandigheden behoren een druk van 3500 kPa tot 68.000 kPa, bij voorkeur 10.000 kPa tot 34.000 kPa, een hoeveelheid waterstof van 355 tot 3550 liter per liter toevoermengsel, bij voorkeur 380 tot 1780 liter per liter toevoermengsel en een ruimtesnelheid van de toevoer vloeistof per uur in het traject van 0,1 tot 2, bij voorkeur 0,2 tot 0,5.

Bij voorkeur wordt de gehele afvoerstroom van de hydrothermische zone naar de hydrokatalytische zone geleid. Aangezien echter kleine hoeveelheden water en lichte gassen (C_1 tot C_4) in de hydrothermische zone worden geproduceerd, kan de katalysator in de tweede trap worden blootgesteld aan een enigszins lagere partiële waterstofdruk, dan wanneer deze produkten afwezig waren. Aangezien hogere partiële waterstofdrukken de levensduur van de katalysator verhogen en de direct gekoppelde aard van het systeem instandhouden, kan het gewenst zijn bij een commercieel bedrijf een deel van het water en de lichte gassen te verwijderen, voordat de stroom de hydrokatalytische trap binnentreedt. Bovendien kan de tussentrapsverwijdering van koolmonoxide en andere zuurstofbevattende gassen het waterstofverbruik in de hydrokatalytische trap verminderen ten gevolge van de reductie van kooloxiden.

De produktafvoerstroom van de hydrokatalytische reactiezone kan in een gasvormige fractie en een fractie van vaste stoffen en vloeistoffen gescheiden worden. De gasvormige fractie bevat lichte oliën, die beneden ongeveer 66°C tot 132°C koken en normaliter gasvormige bestanddelen delen zoals waterstof, koolmonoxide, kooldioxide, water en de C_1 tot C_4 koolwaterstoffen. Bij voorkeur wordt de waterstof van de andere gasvormige bestanddelen gescheiden en naar de hydrothermische of hydrokatalytische trappen in kringloop geleid. De fractie van vaste stoffen en vloeistoffen kan naar een scheidingszone voor vaste stoffen geleid worden, waarin de onoplosbare vaste stoffen van de vloeistof worden gescheiden volgens gebruikelijke methoden, bijvoorbeeld hydrocyclonen, filters, centrifugescheiders, verkooksingsinrichtingen en op zwaartekracht werkende sedimentatie-inrichtingen of elke combinatie van deze methoden.

De werkwijze van de onderhavige uitvinding brengt uiterst zuivere, normaliter vloeibare produkten voort, die geschikt zijn voor gebruik als brandstoffen voor vervoermiddelen, waarvan een aanzienlijk gedeelte beneden 343°C kookt. De normaliter vloeibare produkten, dat wil zeggen, alle produktfracties, die boven C_4 koken, hebben een dichtheid in het traject van in de natuur voorkomende aardolievoorraden. Bovendien zal bij het produkt ten minste 80 procent zwavel en ten minste 30 procent stikstof verwijderd zijn. De werkwijze kan geregeld worden om het type vloeibare produkten, die in een bijzonder kookpuntstraject gewenst zijn, te produceren. Ook kunnen die produkten, die in het traject van vervoermiddelbrandstof koken, een additionele kwaliteitsverhoging of zuivering vereisen voorafgaande aan het gebruik als een brandstof voor vervoermiddelen.

Het volgende voorbeeld licht de synergistische effecten van de onderhavige uitvinding toe en wordt gegeven om een specifieke uitvoeringsvorm van de praktijk van de onderhavige uitvinding toe te lichten en dient niet als een beperking van de omvang van die uitinding geïnterpreteerd te worden.

Voorbeeld

Een suspensie, bestaande uit 99,75 gewichtsprocent van een Hondo atmosferisch residu en 0,25 gewichtsprocent mineraal afval, werd achtereenvolgens door een thermische hydrobehandelingszone van de eerste trap en een katalytische hydrobehandelingszone van de tweede trap geleid. Het atmosferische residu was een fractie, die boven 343°C kookt, met de volgende eigenschappen:

toevoer ID	Hondo atm. residu
N, gew.%	0,84
S, gew.%	5,92
destillatie (D-1160), LV %	
> 343°C	4,4
343-540°C	43,6
< 540°C	52,0
Ramsbottom koolstof, gew.%	11,9
metalen, dpm	
Ni	109
V	284
Fe	8

Het minerale afvalprodukt was een bijprodukt van de aluminiumraffinage en bezat de eigenschappen:

metaal, gew. %	
Fe	26,7
Al	7,0
Ti	5,0
Ca	9,8
Si	2,3

deeltjesgrootte	micrometer
mediaan	7
5/95	1/40

fysische eigenschappen	
poriënvolume, cm^3/g	0,43
specifiek oppervlak, m^2/g	50
gemiddelde diameter van de microporiën, nm	27,6

Waterstofgas werd in de thermische zone ingevoerd met een snelheid van 1780 m^3/m^3 suspensie. De suspensie had een verblijftijd van onge-

veer 1 uur in de thermische zone, die op een druk van 16.300 kPa, een temperatuur van 454°C en een ruimtesnelheid van de suspensie per uur van 1,0 betrokken op de toevoersuspensie, werd gehouden. Het afvoermengsel van gassen, vloeistoffen en vaste stoffen werd naar de tweede trap geleid, die op 393°C en eveneens op 16.300 kPa werd gehandhaafd. De tweede trap bevatte een vast bed van een hydroverwerkingskatalysator, die een halve vulling kobalt/molybdeen op aluminiumoxide en een halve vulling nikkel/molybdeen op aluminiumoxide bevatte. De ruimtesnelheid in de katalytische hydrobehandelingsreactor werd op 0,4/h, betrokken op de toevoersuspensie, gehandhaafd. Uit analyses van de afvoerstroom van de katalytische hydrobehandelingsreactor werden de volgende resultaten berekend:

	omzetting, %
>540/<540(1)	91
>343/<343(1)	60
N	55
S	98
Ramsbottom koolstof	95
Ni	88
V	99
Fe	--
H2 verbruikt, Nm^3/hl residu	33,8

(1) LV % volgens D-1160

C O N C L U S I E S

1. Direct gekoppelde tweetrapswerkwijze voor de hydroverwerking van een zware koolwaterstofhoudende toevoer, waarvan ten minste 30 volumeprocent boven 540°C kookt en met meer dan 100 gewichtsdelen per miljoen totale metaalverontreinigingen onder vorming van hoge opbrengsten brandstoffen voor transportmiddelen, die beneden 343°C koken, met het kenmerk, dat men

(a) deze toevoer en gedispergeerde katalysatordeeltjes met een voldoende katalytische activiteit om de nadelige kooksvorming onder verkooksingsomstandigheden en ontmetalliseringsactiviteit te onderdrukken, bij aanwezigheid van waterstof in een hydrothermische zone van de eerste trap invoert, waarbij deze toevoer en contactdeeltjes in de hydrothermische zone worden ingevoerd onder omstandigheden, die voldoende zijn om de toevoer in hoofdzaak te ontmetalliseren en een aanzienlijke hoeveelheid koolwaterstoffen in deze toevoer, die boven 540°C koken om te zetten tot koolwaterstoffen, die beneden 540°C koken,

(b) een aanzienlijk deel van de afvoerstroom van de hydrothermische zone van de eerste trap snel en zonder aanzienlijke vermindering van druk door het systeem direct in een katalytische reactiezone van de tweede leidt bij een verlaagde temperatuur met betrekking tot de hydrothermische zone van de eerste trap en de afvoerstroom onder hydroverwerkingsomstandigheden met inbegrip van een temperatuur binnen het traject van 343°C tot 427°C met een hydroverwerkingskatalysator in contact brengt en

(c) de afvoerstroom van de katalysatische reactorzone wint.

2. Direct gekoppelde tweetrapswerkwijze voor de hydroverwerking van een zware koolwaterstofhoudende toevoer, waarvan ten minste 30 volumeprocent boven 540°C gekookt en met meer dan 100 gewichtsdelen per miljoen totale verontreinigingen onder vorming van hoge opbrengsten brandstoffen voor vervoermiddelen, die beneden 343°C koken, met het kenmerk, dat men

(a) bij aanwezigheid van waterstof een suspensie vormt, door in de toevoer katalysatordeeltjes met een katalytische activiteit, die voldoende is om de nadelige kooksvorming onder verkooksingsomstandigheden en ontmetalliseringsactiviteit te onderdrukken, dispergeert,

(b) deze suspensie in een hydrothermische zone invoert onder omstandigheden, die voldoende zijn om de toevoer in hoofdzaak te ontmetalliseren en een aanzienlijke hoeveelheid koolwaterstoffen in de toevoer, die boven 540°C koken om te zetten tot koolwaterstoffen, die beneden 540°C koken,

(c) een aanzienlijk deel van de afvoerstroom van de hydrothermische zone van de eerste trap snel en zonder aanzienlijke vermindering van druk door het systeem direct in een katalytische reactiezone van de tweede trap leidt bij een verlaagde temperatuur met betrekking tot de hydrothermische zone van de eerste trap en de afvoerstroom onder hydroverwerkingsomstandigheden met hydroverwerkingskatalysator, met inbegrip van een temperatuur in het traject van 343°C tot 427°C in contact brengt en

(d) de afvoerstroom uit de katalytische reactiezone wint.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat nagenoeg de gehele afvoerstroom van de hydrothermische zone van de eerste trap in de katalytische reactiezone van de tweede trap wordt geleid.

4. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 2, met het kenmerk, dat men de temperatuur van de hydrothermische zone van de eerste trap binnen een traject van 400°C tot 482°C houdt.

5. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 4, met het kenmerk, dat de temperatuur van de zone van de tweede trap tussen 8,5 en 111 C° lager is dan die van de zone van de eerste trap.

6. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 5, met het kenmerk, dat men het mengsel van toevoer en katalysatordeeltjes in de hydrothermische zone op een opwaartse wijze, in hoofdzaak als propstroom, en de afvoerstroom van de eerste trap in de hydrokatalysatische zone op een opwaartse wijze invoert.

7. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat de hoeveelheid koolwaterstoffen in de toevoer, die boven 540°C koken, die wordt omgezet tot koolwaterstof, die beneden 540°C koken, ten minste 80 procent bedraagt.

8. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat de metaalverontreinigingen in de toevoer nikkel, vanadium en ijzer bevatten.

9. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat men als zware koolwaterstofhoudende toevoer ruwe aardolie, getopte ruwe aardolie, gereduceerde ruwe oliën, aardolieresiduen van atmosferische of vacuümdestillaties, vacuümgasoliën, met oplosmiddel ontasfalteerde teren en oliën en zware koolwaterstofhoudende vloeistoffen, met inbegrip van residuen afkomstig van kool, bitumen of koolteerpek, toepast.

10. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 9, met het kenmerk, dat de contactdeeltjes niet koolstofhoudend zijn.

11. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 10, met het kenmerk, dat de katalytische activiteit van de contactdeeltjes afkomstig is van in de

deeltjes opgenomen metalen.

12. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 11, met het kenmerk, dat de concentratie van de deeltjes in de toevoer 0,01 tot 10,0 gewichtsprocent is.

13. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 12, met het kenmerk, dat men de katalysator in de katalytische reactiezone van de tweede trap binnen de reactiezone in een dragerbed handhaaft.

14. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 13, met het kenmerk, dat men de werkwijze uitvoert bij een partiële waterstofdruk, die van 3500 tot 68.000 kPa wordt gehandhaafd.

15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat men de partiële waterstofdruk tussen 10.000 en 34.000 kPa handhaaft.

16. Werkwijze volgens conclusies 1 tot 15, met het kenmerk, dat men als een aanzienlijk deel van de hydroverwerkingskatalysator in de katalytische reactiezone een hydrokraakkatalysator toepast, die ten minste één hydrogeneringsbestanddeel gekozen uit groep VI of groep VIII van het periodiek systeem bevat en die op een vuurvaste basis is aangebracht.

---ooo---