



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.06.1972 (P.155977)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 12g,11/02

MKP B01j 11/02

Twórcy wynalazku: Laurence Oliver Stine, Algie James Conner

Uprawniony z patentu: Universal Oil Products Company, Des Plaines,
Illinois (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób regeneracji katalizatora fluidalnego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regeneracji katalizatora fluidalnego stosowanego w obróbce węglowodorów, zwłaszcza w procesie fluidalnego krakingu katalitycznego, w którym zużyty katalizator zanieczyszczony koksem kieruje się w sposób

ciągły do oddzielnej strefy regeneracji i po zregenerowaniu z powrotem zawraca do reaktora. Znanych jest dużo ciągłych procesów cyklicznych jak np. fluidalny proces krakowania, odwodorniania, katalitycznego krakingu, w których przesyła się fluidalny katalizator do innej strefy, gdzie usuwa się osady węglowe poprzez ich przynajmniej częściowe spalenie w środowisku zawierającym tlen. Po tym zabiegu usuwa się stałe cząstki katalizatora fluidalnego ze strefy regeneracyjnej i w

całości lub częściowo wprowadza z powrotem do strefy reakcyjnej. Jednym z ważniejszych tego typu procesów jest fluidalny kraking katalityczny, w czasie którego następuje konwersja stosunkowo wysoko wrzających węglowodorów na olej opałowy zawierający węglowodory o niższej temperaturze wrzenia niż w krakowanym surowcu, benzynę lub inne lżejsze frakcje węglowodorów. Proces taki prowadzi się na złożu fluidalnym odpowiedniego katalizatora i w

odpowiednich dla danej konwersji warunkach. Wpływający strumień gazów poreakcyjnych przechodzi do strefy odzysku produktów, w której uwzględniono również fazę przedmuchiwania zużytego katalizatora parą, w celu odzyskania węglo-

2

wodorów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora. Wolny od zaadsorbowanych węglowodorów katalizator wprowadza się do fluidalnej strefy regeneracyjnej, gdzie osadzony koks, nie dający się porwać strumieniowi pary desorbującej, kontaktuje się z gazem zawierającym tlen, np. z powietrzem, w warunkach pozwalających na jego prawie całkowite spalenie.

Zwykle regenerację katalizatora przeprowadza się w jednej warstwie o dużym zagęszczeniu złoża fluidalnego, zlokalizowanej w dolnej części strefy regeneracyjnej, przy czym, aby zabezpieczyć przed wydostawaniem się cząstek katalizatora z obrębu tej warstwy, w rozszerzonej części regeneratora umieszcza się nad nią cyklony, które wychwytyują unoszone przez strumień gazu cząstki katalizatora.

Parametry procesu regeneracji katalizatora fluidalnego w znanym stanie techniki przedstawiają się w ogólnych zarysach następująco: szybkość gazu regeneracyjnego wynosi 45,72 — 182,88 cm/sek., przy czym najdogodniejsza jest szybkość rzędu 45,72 — 91,44 cm/sek. Czas pobytu katalizatora w obrębie strefy regeneracyjnej wynosi 2—5 minut, najkorzystniej 2—3 minut, a czas pobytu gazu regeneracyjnego 10—20 sekund.

W znanych procesach regeneracyjnych katalizatorów fluidalnych przyjął się zwyczaj kontrolowania strumienia gazu zawierającego tlen i wprowadzanego do strefy regeneracyjnej, który decyduje o zaprogramowanej, określonej różnicy temperatur

między przestrzenią wylotową gazu uwolnionego od katalizatora i warstwą o dużym zagęszczeniu ziaren katalizatora w strefie regeneracyjnej, w celu zmniejszenia w nim do minimum nadmiaru tlenu, a przez to uzyskania możliwości kontrolowania i limitowania ilości dopalanego CO do CO₂ w górnej partii strefy regeneracyjnej, w której uwalnia się gaz wylotowy od resztek katalizatora. W wyniku stosowania tego rodzaju praktyki niewielkie ilości tlenu uchodziły z gazem odlotowym, zwykle w granicach 0,1—1%. Przykład stosowania tego rodzaju praktyki opisano w opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr nr 3 161 583 i 3 206 393. Według tych opisów spaliny zawierające CO były kierowane bezpośrednio do atmosfery lub do kotła CO, w których CO użytkowano jako paliwo do wytwarzania pary. W innych opisach, np. w opisie St. Zjedn. Ameryki nr 3 363 993, opisano proces, w którym gaz odlotowy stosuje się jako paliwo w podgrzewaczach do wstępnego ogrzewania surowca załadowanego do strefy reakcyjnej w procesie fluidalnego krakingu katalitycznego.

Chociaż sprawność cyklonów lub innych urządzeń oddzielających stałe cząstki katalizatora jest zwykle bardzo wysoka, to jednak nie można uniknąć niewielkich strat katalizatora w strefie regeneracji. W miarę prowadzenia procesu te niewielkie ilości, skumulowane, dają znaczny ubytek katalizatora. Straty ilościowe w regeneratorze powiększają straty jakościowe w reaktorze, na jakie jest narażony katalizator na skutek zanieczyszczeń, wysokiej temperatury i oddziaływania pary.

Z tego powodu, aby można było utrzymać aktywność katalizatora na pożądanym poziomie, należy uzupełniać go świeżym katalizatorem. Dienne porcje świeżego katalizatora uzupełniającego wynoszą 0,5—2,0% w stosunku do całego złoża katalitycznego, przeciętnie około 1%. W procesach, które wymagają dużej ilości katalizatora, a tym samym proporcjonalnie i dużych porcji uzupełniających, rzutuje to na ekonomikę procesu, gdyż zwykle wyżej opisane katalizatory są bardzo kosztowne. Dlatego szuka się rozwiązań prowadzących do zmniejszenia początkowej ilości stosowanego katalizatora, a przez to zredukowania kosztów związanych z uzupełnianiem katalizatora.

Ponieważ większa część katalizatora znajduje się w strefie regeneracyjnej, dąży się do stworzenia takich warunków, które sprzyjałyby szybszemu procesowi spalania koksu osadzonego na zużytym katalizatorze. Czynniki sprzyjające szybszemu spalaniu koksu jest wyższa temperatura i wyższe ciśnienie cząstkowe tlenu. Dlatego w najnowszych technologiach dąży się do utrzymywania w regeneratorach wyższych temperatur i wyższych ciśnień. I tak np. podczas gdy początkowo stosowało się ciśnienie rzędu 0,7—1,75 kG/cm² i temperaturę w zakresie 593—621°C, obecnie raczej stosuje się ciśnienie 2,1—2,8 kG/cm², temperaturę zaś 621—677°C.

Ciśnienie i temperaturę można jednakże zwiększać do pewnych granic, bo jakkolwiek dzięki temu uzyskano w pewnym stopniu pożądaną bilans materiałowy katalizatora, to z drugiej strony fakt, że koszty urządzeń pracujących pod wyższymi ciśnieniami są wyższe i z powodu dłuższego okresu prze-

bywania katalizatora w wysokich temperaturach, panujących w regeneratorze, dezaktywacja katalizatora jest większa, wpływając hamująco na optymalizację takich parametrów jak temperatura i ciśnienie. Również szybkość graniczna, powyżej której katalizator nie może być, w niższej położonym obszarze strefy regeneracyjnej, utrzymywany w postaci warstwy o dużym zagęszczeniu, nie sprzyjała próbom wprowadzenia zbyt wysokich temperatur i ciśnień.

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 494 858 i 3 563 i 911 opisano sposoby, w których zmniejsza się ilość początkową katalizatora i jego porcje uzupełniające innym sposobem, a mianowicie przez wprowadzenie etapów pracy w regeneratorze.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 494 858 opisano proces regeneracji w przeciuprądzie, w którym zużyty katalizator jest częściowo regenerowany w pierwszym złożu fluidalnym przez częściowo zużyty gaz regeneracyjny, następnie w przewodzie wznosnym do transportu fluidalnego w strefie regeneracyjnej poddawany jest regeneracji przy użyciu świeżego gazu regeneracyjnego, w końcu przesyłany do drugiego złoża fluidalnego, w którym ewentualnie po raz drugi może być poddawany regeneracji za pomocą częściowo zużytego gazu regeneracyjnego. W technice tej stosowano powierzchnię szybkość gazu rzędu 76,18—91,44 cm/sec i temperatury w zakresie 593—635°C. W opisie tym nie wspomina się o dopalaniu CO do CO₂, ale prawie o całkowitym usunięciu osadów węgla z katalizatora. Osiągnięto regenerację do pozostałości osadu poniżej 2%, a spodziewano się, że możliwym jest uzyskanie zregenerowanego katalizatora o zawartości 1% koksu. Prawie całkowicie zregenerowany katalizator można jeszcze w oddzielnej strefie przedmuchać parą lub gazem odlotowym, w celu uwolnienia go od zaabsorbowanych gazów zawierających dużą ilość tlenu.

Z zastrzeżeń opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 563 911 wynika, że proces regeneracji katalizatora prowadzi się w dwóch etapach: najpierw zużyty katalizator regeneruje się częściowo w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego pierwszym strumieniem gazu zawierającego tlen, a następnie w drugiej warstwie o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego drugim strumieniem gazu zawierającym tlen. Ponad obiema warstwami o dużym zagęszczeniu znajduje się wspólna warstwa o małym zagęszczeniu złoża katalitycznego. Korzystna szybkość powierzchniowa gazu mieści się w granicach 60,96—137,18 cm/sec., a korzystna temperatura 607—732°C.

Aby tylko niewielkie ilości CO mogły ulec dopaleniu do CO₂, konieczne jest kontrolowanie ilości gazu zawierającego tlen na zasadzie kontrolowania temperatury różnicowej gazu wylotowego i ostającego złoża katalitycznego. W przykładach opisu udowodniono, że stosując szybkość powierzchniową gazu w granicach 76,18—137,18 cm/sec., można uzyskać pewne zmniejszenie ilości stosowanego katalizatora w sposobie kilkietapowym, w porównaniu do sposobu jest jednakże to, że katalizator można

korzystnie zregenerować tylko do pewnych granic zawartości osadu węglowego.

Celem wynalazku jest ulepszenie procesu regeneracji katalizatora w taki sposób, aby zarówno szybkości jak i stężenia tlenu były wyższe niż stosowane w dotychczasowym stanie techniki.

Cel ten osiągnięto przez wpuszczanie takiej ilości gazu, która sprzyjałaby zasadniczo całkowitemu spalaniu CO i kontrolowaniu, aby świeży gaz regeneracyjny spełniał warunki zapewniające niewielką ilość dopalania CO do CO₂, większe stężenie tlenu, wyższą temperaturę i wyższy stopień spalania koksu. W procesie według wynalazku szybkość przesyłania katalizatora z pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego do przewodu wznosnego do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu a następnie do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu jest wyższa niż w dotychczas stosowanych sposobach.

Wyższe stężenie tlenu i większa szybkość powierzchniowa gazu wpływają na zmianę układu bilansu materiałowego katalizatora w przeciwnym niż uprzednio kierunku. Stwierdzono, że dzięki wyższemu stężeniu tlenu i większej szybkości powierzchniowej gazu możliwe jest zredukowanie ilości katalizatora początkowego, ilości katalizatora uzupełniającego, poza tym lepsza jest regeneracja i stabilność katalizatora. Spalanie CO eliminuje problem zanieczyszczania atmosfery, potrzebę instalowania kotła CO, a także wpływa na zmniejszenie zapotrzebowania na ciepło potrzebne do wstępnego ogrzewania.

Istota wynalazku polega na tym, że zużyty katalizator i świeży gaz regeneracyjny wprowadza się do pierwszej warstwy fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora w strefie regeneracji, utrzymywanej w temperaturze 621—745°C, w której następuje częściowa regeneracja zużytego katalizatora i częściowe zużycie gazu regeneracyjnego, następnie częściowo zregenerowany katalizator i częściowo zużyty gaz regeneracyjny wprowadza się do przewodu wznosnego do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora w strefie regeneracji, utrzymywanym w temperaturze 649—760°C, w którym kontynuuje się regenerację częściowo zregenerowanego katalizatora, po czym zregenerowany katalizator oddziela się od gazu regeneracyjnego i wprowadza do drugiej warstwy fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora, z której zawraca się go do strefy reakcyjnej.

Przykłady wykonania wynalazku dla lepszego zrozumienia, przedstawiono schematycznie na rysunku, w którym fig 1, fig 2 i fig 3 ilustrują alternatywne urządzenia, nadające się do przeprowadzenia sposobu według wynalazku. Szczególnie interesującą jest fig. 3, gdyż wskazuje w jaki sposób stary regenerator może być dostosowany do obecnego wynalazku.

Jest rzeczą zrozumiałą, że ze względu na przejrzystość schematu pominięto takie szczegóły, jak zawory, linie upustu i dyspersji pary, oprzyrządowanie i inne elementy instalacji i układu kontrolnego.

Fig. 1 przedstawia aparat regeneracyjny 100, w

skład którego wchodzi następujące elementy zasadnicze: pierwsza warstwa o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 1, pionowy przewód wznosny do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora 2, urządzenia rozdzielcze katalizatora do gazu regeneracyjnego 3 i 4, przestrzeń odpylająca 5 i druga warstwa o dużym zagęszczeniu 6. Pierwsza warstwa o dużym zagęszczeniu jest zlokalizowana na dole figury i połączona z przewodem wznosnym 2 poprzez strefę przejściową 28. Urządzenie rozdzielcze katalizatora 3 jest podłączone do wylotu 7, przewodu pionowego 2. Oddzielony gaz regeneracyjny opuszczający urządzenie rozdzielcze 3 przechodzi do przestrzeni odpylającej 5, a następnie do urządzenia rozdzielającego 4, skąd przewodem 26 uchodzi do komory wylotowej 27. Gaz regeneracyjny opuszcza komorę 27 i strefę regeneracji 100 wylotem 8 i 8'. Oddzielony katalizator za pomocą elementów rozdzielających 3 i 4 jest przesyłany do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu 6. Zużyty katalizator wprowadza się z reaktora do pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu regeneratora przewodem 9 zaopatrzonym we wskaźnik poziomu 10, zamontowany w strefie przejściowej 28, znajdującej się między pierwszą warstwą o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 1 i przewodem wznosnym 2. Świeży gaz regeneracyjny doprowadza się do warstwy o dużym zagęszczeniu linią zasilającą 11 poprzez urządzenie rozdzielcze 12 ułatwiające lepszą dyspersję gazu w warstwie 1. Typowym urządzeniem rozdzielczym może być perforowana płyta metalowa lub perforowana rurka. Obydwa te typy urządzeń rozdzielczych są dobrze znane w technice. Utlenianie osadu węglowego ma miejsce w warstwie 1, gaz regenerujący i sfluidyzowany katalizator są przesyłane poprzez strefę przejściową 28 do pionowego przewodu 2, gdzie z kolei utlenia się CO. Otwór wlotowy do pionowego przewodu 2 znajduje się w górze blisko wierzchołka. Wylot 7 znajduje się na dole, a otwór wylotowy 7 umożliwiający gazowi regenerującemu i katalizatorowi opuszczenie przewodu pionowego 2 może być w postaci pojedynczego lub kilku otworów umiejscowionych jak najbliżej wierzchołka przewodu pionowego 2. Urządzenia rozdzielające 3 gaz regenerujący od katalizatora są podłączone do wylotu 7 przewodu pionowego 2. Urządzenia rozdzielające 3, zwykle typowe cyklony, są stosowane do doprowadzenia do końca czynności rozdziału cząstek katalizatora porwanych przez gaz regeneracyjny, opuszczający przewód wznosny 2. Chociaż na fig. 1 przedstawiono tylko jeden cyklon podłączony do przewodu wznosnego 2, nie znaczy to, że nie może być takich cyklonów więcej, np. 1—4 cyklonów.

Porwany katalizator i gaz regeneracyjny przechodzą wylotem 7 do urządzenia rozdzielającego 3, z którego gaz regeneracyjny, zasadniczo wolny od katalizatora, przechodzi wylotem 13, podczas gdy katalizator poprzez rękaw zsypowy 14 jest przesyłany do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 6. Urządzenie rozdzielające 3 może być wyeliminowane, a gaz regenerujący i katalizator mogą być przesyłane wylotem 7 bezpośrednio do przestrzeni odpylającej 5. W przestrze-

ni odpylającej 5 rozdziela katalizatora od gazu może być doprowadzony do końca, ale nie jest on tak skuteczny jak rozdział w cyklonie 3. Urządzenie rozdzielające 4, w tym również typowy cyklon, jest zaopatrzone w otwór wlotowy 16, przez który przedostają się z przestrzeni odpylającej 5 gazy regeneracyjne i porwany przez gazy katalizator. Oddzielony od katalizatora gaz regeneracyjny opuszcza urządzenie rozdzielające 4 wylotem 26 i przechodzi do komory uzupełniającej 27, a stamtąd wylotami 8 i 8' wydostaje się ze strefy regeneracyjnej na zewnątrz. Oddzielony katalizator spada zsympem rękawowym 17 w dół ku drugiej warstwie o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 6, której górny poziom oznaczono cyfrą 15. Na fig. 1 pokazano tylko jedno urządzenie rozdzielcze 4, ale można stosować więcej takich urządzeń. Zewnętrzne paliwo np. gaz opałowy lub strumień ciekłych węglowodorów doprowadza się do przewodu wznosnego 2 przewodem 20 zaopatrzonym na końcu w urządzenie rozdzielające paliwo 21. Paliwo to spala się przy rozruchu procesu lub w celu podwyższenia temperatury w obrębie warstwy o małym zagęszczeniu w przewodzie wznosnym 2 do progu inicjacji utleniania CO lub w razie potrzeby podwyższenia temperatury cząstek katalizatora przechodzącego poprzez przewód.

Przewodem 18 poprzez dystrybutor 19 wpuszcza się dodatkowo do przewodu wznosnego 2 drugi strumień świeżego gazu regeneracyjnego w celu uzupełnienia potrzebnej ilości tlenu niezbędnego do podtrzymania spalania zewnętrznego gazu opałowego.

Transportowany w dół zsympami rękawowymi 14 i 17 katalizator wyladowuje się w drugiej warstwie o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 6.

Ta druga warstwa 6 jest tak usytuowana w stosunku do pierwszej warstwy 1, aby można było utrzymać potrzebny poziom regenerowanego katalizatora, gdy następuje spadek ciśnienia hydrostatycznego w kanale upustowym 22, zaworze regulacyjnym 23 i w każdym innym oprzyrządowaniu obudowanym na przewodzie wylotowym 22.

Mimo, że na fig. 1 pokazano, że druga warstwa o dużym zagęszczeniu 6 złoża katalitycznego jest zlokalizowana bezpośrednio nad pierwszą warstwą złoża katalitycznego 1, nie jest to warunkiem koniecznym, między warstwami 6 i 1 może być pewien odstęp.

Warunkiem niezbędnym jest to, aby utrzymać odpowiedni poziom regulujący wahania ciśnienia. Poza tym poziom 15 katalizatora w warstwie 6 winien być tak regulowany, aby katalizator przebywał w obrębie tej warstwy zaprogramowaną ilość czasu.

Należy zaznaczyć, że w obrębie warstwy 6 nie jest konieczne urządzenie do przedmuchiwania katalizatora parą lub gazami, jak to zaznaczono na fig. 1, 2 i 3. Określenie druga warstwa o dużym zagęszczeniu, użyte w niniejszym opisie, oznacza zregenerowany katalizator utrzymywany w dużym zagęszczeniu ziaren dla zapewnienia odpowiedniego ciśnienia hydrostatycznego, a tym samym poziomu i szczelności w tej części regeneratora, z której odprowadza się zregenerowany katalizator do strefy reakcyjnej.

Katalizator w złożu 6 przesuwają się w dół i ewentualnie opuszcza regeneratore przewodem 22. Szybkość usuwania zregenerowanego katalizatora ze złoża 6 reguluje się przy pomocy zaworu 23. Typowym takim zaworem może być zasuw uruchamiana przez sprzężenie ją z czujnikiem temperatury w reaktorze lub regulatore poziomu.

Medium do przedmuchiwania zregenerowanego katalizatora w celu uwolnienia go od gazu regeneracyjnego zaadsorbowanego i wypełniającego przestrzeń międzycząsteczkową wpuszcza się do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 6 przewodem 24, poprzez dystrybutor rurowy 25. Do tego celu stosuje się zwykle parę przegrzaną.

W wynalazku przewidziano, że w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu winno być więcej katalizatora niż w drugiej szczególnie wtedy, gdy katalizator w drugiej warstwie 6 przedmuchuje się parą. Objętość tej warstwy winna być tak obliczona, aby czas przebywania katalizatora w drugiej warstwie był mniejszy niż 1 minuta, korzystnie mniejszy od 30 sekund.

Na fig. 2 pokazano regeneratore 200, nadający się do przeprowadzenia sposobu według wynalazku. Jego zasadniczymi elementami składowymi są: pierwsza warstwa o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 201, pionowy przewód wznosny do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu 202, strefa przejściowa 228, urządzenia oddzielające katalizator od gazu 203, 203' i 204, przestrzeń odpylająca 205 i druga warstwa o dużym zagęszczeniu 206.

Pierwsza warstwa o dużym zagęszczeniu znajduje się w dolnym obszarze fig. 2 i jest połączona z przewodem wznosnym 202 strefą przejściową 228.

Urządzenia rozdzielające katalizator od gazu regenerującego 203 i 203' są zabudowane przy wylocie 207 i 207' pionowego przewodu 202.

Odseparowany gaz regeneracyjny, opuszcza separator 203 i 203' wylotami 213 i 213', przelatuje do przestrzeni odpylającej 205, następnie do separatora 204, a w końcu opuszcza strefę regeneracyjną przewodem 208. Oddzielony katalizator spada zsympami rękawowymi 214, 214' 217 z separatorów 203, 203' i 204 do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 206.

Zużyty katalizator wprowadza się przewodem wlotowym 209 do pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 201, którego poziom zaznaczono cyfrą 210. Poziom warstwę o dużym zagęszczeniu znajduje się w strefie przejściowej 228. Świeży gaz regeneracyjny, w celu lepszej dyspresji w złożu warstwy o dużym zagęszczeniu, wprowadza się do tej warstwy przewodem 211 poprzez urządzenie rozdzielcze 212. Typowym takim urządzeniem rozdzielczym, znanym w technice, jest np. perforowana płytka metalowa lub korzystnie perforowany przewód rurowy. W złożu warstwy 201 osad węglowy utlenia się, a gaz regeneracyjny i fluidalny katalizator są usuwane ze złoża 201 poprzez strefę przejściową 228 do pionowego przewodu 202, gdzie CO dalej utlenia się do CO₂.

Pionowy przewód wznosny 202 ma wlot u dołu, a wyloty 207 i 207' blisko wierzchołka. Wyloty 207 i 207' są dlatego zlokalizowane w górnych partiach

przewodu pionowego 202 aby łatwiej było gazom regeneracyjnym i katalizatorowi opuszczać przewód wznosny 202.

Jak pokazano na fig. 2 urządzenia rozdzielające 203 i 203', zwykle w postaci cyklonów, podłączone do otworów wylotowych 207 i 207' pionowego przewodu 202 rozdzielają porwane przez regenerujący gaz, opuszczający pionowy przewód 202 cząstki katalizatora tak dokładnie, że w przestrzeni odpylającej 205 znajduje się już gaz regenerujący zawierający bardzo niewielką ilość katalizatora. Porwane cząstki katalizatora wraz z gazem regeneracyjnym przechodzą z przewodu wznosnego 202 poprzez wyloty 207 i 207' do urządzeń rozdzielających 203 i 203' skąd gaz regeneracyjny całkowicie oczyszczony od katalizatora wychodzi wylotami 213 i 213', a katalizator zsypani 214 i 214' spada w kierunku warstwy 206 o powierzchni granicznej 215.

Korzystne jest, gdy zsypy 214 i 214' są podłączone do drugiej warstwy 206, poniżej powierzchni granicznej 215.

Jak wspomniano w opisie fig. 1, urządzenia rozdzielające 203 i 203' mogą być wyeliminowane, a gaz regenerujący wraz z katalizatorem może bezpośrednio wylotami 207 i 207' wydostawać się do przestrzeni odpylającej 205.

Rozdział katalizatora od gazu regeneracyjnego, jakkolwiek mniej dokładny, niż to ma miejsca w cyklonach 203 i 203', może być dokonany również w przestrzeni odpylającej 205.

Urządzenie rozdzielające 204, także w postaci typowego cyklonu, posiada wlot 216, przez który z przestrzeni odpylającej 205 przedostaje się gaz regeneracyjny wraz z porwanymi cząstkami katalizatora. W cyklonie tym następuje rozdział gazu regeneracyjnego od katalizatora. Oczyszczony gaz regeneracyjny wydostaje się z cyklonu i jednocześnie ze strefy regeneracyjnej wylotem 208. Oddzielone cząstki katalizatora spadają zsypaniem 217 w kierunku warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 206.

Paliwo zewnętrzne, np. paliwo gazowe lub strumień ciekłych węglowodorów jest dostarczane do pionowego przewodu 220 dystrybutorem 222. Dzięki temu paliwu wzrasta temperatura strefy regeneracyjnej powyżej progu początkowego rozruchu lub też wzrasta temperatura w obrębie pionowego przewodu 2, do tego stopnia, że zapoczątkowuje utlenianie CO lub też wzrasta temperatura cząsteczek katalizatora przechodzących poprzez przewód.

Dla podtrzymania spalania zewnętrznego paliwa, poprzez przewód 218, dystrybutorem 219, tak samo jak to pokazano na fig. 1, wprowadza się do pionowego przewodu 2 dodatkowo drugi strumień świeżego gazu regeneracyjnego, zawierającego tlen.

Katalizator zsypani 214, 214' i 217' spada w dół do warstwy złoża 206.

Warstwa złoża katalitycznego 206 jest tak zlokalizowana w stosunku do warstwy 201, ażeby mogła zachować niezbędny poziom ciśnienia hydrostatycznego w momencie jego zachwiania na skutek spadku ciśnienia w przewodzie wylotowym regenerowanego katalizatora 222, w zaworze regulacyjnym 223 i w każdym innym oprzyrządowaniu na linii 222. Obie warstwy o dużym zagęszczeniu nie konieczne

muszą być zlokalizowane bezpośrednio jedna nad drugą, mogą być rozmieszczone w pewnej odległości pionowej. Warunkiem niezależnym od lokalizacji warstwy o dużym zagęszczeniu, który musi ona spełniać, jest to, aby poziom 215 tej warstwy był kontrolowany w sposób zapewniający zaprogramowany czas pobytu katalizatora w obrębie tej warstwy.

Katalizator w złożu 206 przesuwają się w dół i ewentualnie opuszcza regeneratorskim przewodem 222. Przewód zaopatrzony jest w zawór regulacyjny 223 przeznaczony do regulacji ilości usuwanego zregenerowanego katalizatora ze złoża 206. Typowym takim zaworem jest zasuw działająca na zasadzie czujnika temperatury w reaktorze lub na zasadzie kontroli poziomu.

W celu uwolnienia katalizatora od zaadsorbowanych i wypełniających wolne przestrzenie cząsteczek gazu regenerującego do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu 206 przewodem 224 i 224' dystrybutorem 225 i 225' wpuszcza się czynnik desorbujący, zazwyczaj przegrzaną parę wodną.

Jak już wspomniano, w sposobie według wynalazku większa ilość katalizatora w strefie regeneracji będzie występować w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu, a mniejsza część katalizatora w drugiej warstwie o dużym zagęszczeniu. Tak więc, jeżeli para wodna zostanie zastosowana do drugiej warstwy, objętość tej warstwy winna być tak dobrana, aby czas pobytu katalizatora w obrębie warstwy o dużym zagęszczeniu wynosił mniej niż 1 minutę, korzystnie mniej niż 30 sekund.

Na fig. 3 przedstawiono jeszcze inny aparat 300, odpowiedni do przeprowadzenia sposobu według wynalazku.

W szczególności na fig. 3 pokazano możliwości dokonania pewnych modyfikacji w znanych regeneratorskich, przystosowując je tak, aby były użyteczne w sposobie według wynalazku.

Podstawowe zmiany w konstrukcji regeneratora zmieniają do zaopatrzenia go w elementy, które wspólnie utworzą układ złożony z pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu złoża katalitycznego 301, przewodu wznosnego do transportu fluidalnego warstwy o małym zagęszczeniu 302, z drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu 306 i towarzyszących oprzyrządowań dla przewodu 302 i złoża 306.

Poszczególne elementy pokazane na fig. 3 spełniają takie same zadanie, jak to opisano wyżej, omawiając fig. 1 i fig. 2.

W skrócie przedstawia się to następująco: zużyty katalizator wprowadza się przewodem zasilającym 309 do pierwszej warstwy katalizatora 301, przy czym granica tej warstwy 310 przypada w obrębie strefy przejściowej 328, między pierwszą warstwą 301, a przewodem wznosnym 302. Świeży gaz regeneracyjny doprowadza się do warstwy 301 przewodem zasilającym 311 poprzez urządzenie rozdzielcze 312. W warstwie 301 utlenia się koks osadzony na katalizatorze, po czym poprzez strefę przejściową 328 przechodzi do przewodu wznosnego 302 gaz regeneracyjny wraz ze sfluidyzowanym katalizatorem, gdzie następuje reakcja utleniania CO.

Płynne paliwo dostarcza się do przewodu wznosnego 302 przewodem 320 poprzez dystrybutor 321,

a przewodem 318 poprzez dystrybutor 319 wchodzi do przewodu wznosnego 302 dodatkowy strumień świeżego gazu regeneracyjnego.

Porwane cząstki katalizatora wraz z gazem regeneracyjnym wychodzą z przewodu wznosnego 302 wylotem 307 do przestrzeni odpylającej 305. Wylot 307 jest korzystnie umieszczony w taki sposób, że porwany katalizator wraz z gazem regeneracyjnym jest odpychany w dół dla zmniejszenia efektu unoszenia katalizatora do przestrzeni odpylającej 305.

Urządzenie rozdzielające 304, zwykle typowy cyklon, posiada wlot 316, poprzez który przedostaje się z przestrzeni odpylającej 305 gaz regeneracyjny i porwany przez niego katalizator. W zasadzie gaz opuszczający wylotem 308 urządzenie rozdzielające 304 i strefę regeneracyjną 303 jest prawie całkowicie oczyszczony od katalizatora. Wychwyty katalizator zsympem 317 spada do drugiej warstwy 306. Granica faz 315 oznacza granicę między drugą warstwą o dużym zagęszczeniu 306 i przestrzenią odpylającą 305.

Katalizator w złożu 306 przesuwają się w dół i opuszcza złożę i strefę regeneracji przewodem 322. Ilość usuwanego katalizatora jest regulowana zaworem 323 działającym na zasadzie pomiaru temperatury w reaktorze lub kontroli poziomu drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu.

Dla uwolnienia katalizatora od zaadsorbowanego gazu regeneracyjnego doprowadza się do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu 325 przewodem 324 poprzez dystrybutor 325 medium desorbujące.

Regenerowanymi sposobem według wynalazku katalizatorami mogą być między innymi znane w technice katalizatory fluidalnego krakingu katalitycznego, zwłaszcza bardzo aktywny katalizator zawierający zeolit. Zeolity korzystnie jest stosować ze względu na ich odporność na deaktywację pod wpływem działania wysokich temperatur, pary wodnej i metali zawartych w surowcu.

Również korzystnymi są katalizatory amorficzne ze względu na krótki okres czasu przebywania w aparatach chemicznych, co sprzyja przedłużeniu żywotności katalizatora.

Jakość surowca stosowanego w krakingu katalitycznym nie jest bez znaczenia. Zanieczyszczenia surowca typu węgla Conradsona i metali takich jak nikiel, żelazo, wanad mają wpływ na proces regeneracji, selektywność katalizatora, aktywność katalizatora i wielkość porcji uzupełniającej zapas katalizatora, niezbędnej do utrzymania stałej aktywności.

Wysoka zawartość węgla w surowcu oznaczana analitycznie na zawartość węgla Conradsona wpływa na zmniejszenie pojemności instalacji, które są z kolei ograniczone pojemnością regeneratorów. Ponadto od wzrostu zawartości węgla uzależniony jest wzrost temperatury w regeneratorze. Metale znajdujące się w surowcu osiadają na katalizatorze i nie tylko mają wpływ na zmianę selektywności w kierunku wytwarzania mniejszej ilości benzyny, a więcej koksu i gazu lekkiego, ale również przyczyniają się do deaktywacji katalizatora.

Ze względu na szkodliwe działanie węgla Conradsona i metali, w obecnych procesach krakingowych stosuje się surowiec zasadniczo wolny od tych

substancji lub zawierający je w ograniczonych ilościach.

Dla usunięcia węgla Conradsona i metali przed wprowadzeniem surowca do reaktora krakingowego poddaje się go wstępnym operacjom takim, jak destylacja, odasfaltowanie, dostosowanie lepkości i koksowanie. Typowym korzystnym surowcem dla krakingu katalitycznego jest próżniowy olej gazowy wrzący w granicach 204–538°C lub wyżej w zależności od zawartości węgla Conradsona i metali.

Określenie „surowiec” odnosi się również do zawróconych frakcji benzyny, lekkich i ciężkich frakcji oleju płynnego, które wydzielają się ze strumienia wypływających węglowodorów, opuszczających strefę reakcyjną, w głównej kolumnie destylacyjnej.

Sposób według wynalazku eliminuje wszystkie te trudności i dzięki ulepszonemu kontaktowi gazu z ciałem stałym oraz krótszemu czasowi pobytu katalizatora w aparacie reakcyjnym i mniejszej ogólnej ilości katalizatora można stosować do krakingu frakcje cięższe niż dotychczas stosowano, ładować do reaktora bardziej zanieczyszczony surowiec przy tej samej ilości powietrza i możliwości spalania koksu i przy tej samej uzupełniającej porcji katalizatora.

Te i inne zalety wynalazku przedstawiono w niżej podanym przykładzie typowego procesu fluidalnego krakingu katalitycznego, ze zwróceniem szczególnej uwagi na strefę regeneracji katalizatora.

W typowym cyklu procesowym, subtelnie rozdzielony zregenerowany katalizator opuszczający strefę regeneracji styka się z surowcem w dolnej części przewodu wznosnego strefy reakcyjnej. W wyniku tego kontaktu następuje konwersja surowca na lżejsze frakcje produktu i na koks osadzający się na katalizatorze. Z przewodu wznosnego wpływa do komory rozdzielczej strumień węglowodorów, gdzie dokonuje się dalsza konwersja.

Pary węglowodorów wraz z porwanym katalizatorem przechodzą przez jeden lub więcej cyklonów, które oddzielają zużyty katalizator od strumienia pary. Oczyszczone z katalizatora pary węglowodorów przechodzą do strefy frakcyjnej zwanej w technice głównym oddziałem destylacyjnym, gdzie następuje rozdział na typowe frakcje, takie jak gazy lekkie, benzyna, oleje lekkie, oleje ciężkie i oleje płynne. Różne frakcje są zwracane do przewodu wznosnego reaktora i poddawane obróbce ze świeżym wsadem surowca. Typowe frakcje, takie jak gazy lekkie i benzyna są w dalszym ciągu procesu rozdzielane i poddawane procesowi zateżnienia w głównej kolumnie. Niektóre z nich są odbierane jako produkty końcowe.

Zużyty katalizator przechodzi do dolnej części komory rozdzielczej i ewentualnie jest przesyłany do urządzenia desorbującego, w którym za pomocą pary wodnej przepuszczanej przez katalizator w przeciwnym kierunku przedmuchuje się go w celu usunięcia zaadsorbowanych i znajdujących się w przestrzeniach międzycząsteczkowych węglowodorów.

Zużyty katalizator opuszcza strefę desorpcyjną i razem z gazem regenerującym przechodzi do strefy regeneracji, w której na skutek spalania koksu

otrzymuje się zregenerowany katalizator zawierający mniejszą niż poprzednio ilość koksu oraz spaliny składające się z tlenku węgla, dwutlenku węgla, wody, azotu i ewentualnie z niewielkich ilości tlenu.

Typowy zużyty katalizator zawiera 0,5—1% wagowych lub więcej koksu, podczas gdy świeżo zregenerowany katalizator zawiera mniej niż 0,5%, przeważnie 0,2—0,4% wagowych koksu.

Typowym gazem regeneracyjnym jest powietrze, niekiedy wzbogacone lub zubożone w tlen. Spaliny oddzielone od porwanych cząstek katalizatora w cyklonach zamontowanych w obrębie strefy regeneracji przechodzą przeważnie ze strefy regeneracji do kotła tlenku węgla, gdzie ciepło uzyskane ze spalania tlenku węgla jest wykorzystywana do wytwarzania pary. Zregenerowany katalizator oddzielony od spalin zawracany jest do niżej położonej części strefy regeneracyjnej, gdzie przechodzi w warstwie o dużym zagęszczeniu katalizatora w różne stadia procesowe. Zregenerowany katalizator opuszcza tę warstwę i jak wspomniano uprzednio, kontaktuje się z surowcem w strefie reakcyjnej.

Zregenerowany katalizator przed kontaktem z surowcem nie zostaje zazwyczaj uwolniony od gazu spalinowego w strefie desorpcji.

W typowej strefie regeneracyjnej zużyty katalizator utrzymywany jest w dolnym obszarze strefy regeneracyjnej w jednej lub więcej warstwach o dużym zagęszczeniu poprzez ograniczanie szybkości powierzchniowej wpuszczanego gazu regeneracyjnego. Szybkość gazu regeneracyjnego jest ograniczona w stopniu umożliwiającym przejście katalizatora z warstwy o dużym zagęszczeniu do cyklonów.

Typowymi szybkościami gazu regeneracyjnego są szybkości niższe od 91,44 cm/sek., przeważnie w granicach 45,72—76,20 cm/sek.

Z całego zapasu katalizatora krążącego w cyklu katalitycznego krakingu fluidalnego większa część znajduje się w strefie regeneracyjnej. Obecne tendencje przemysłowe dążą do skrócenia czasu kontaktu w strefie reakcyjnej, aby większa ilość katalizatora mogła znaleźć się w strefie regeneracyjnej.

W typowej strefie regeneracyjnej określa się zapas katalizatora na podstawie ilości surowca użytego do katalitycznego krakingu katalitycznego, który w dalszym ciągu opisu oznacza się skrótem FCC lub na podstawie szybkości powierzchniowej gazu regeneracyjnego, najczęściej zaś na podstawie wydajności koksu uzyskanej z przemiany określonej ilości surowca. Na podstawie wydajności koksu oblicza się również ilość gazu potrzebnego do regeneracji. Szybkość gazu ogranicza przekrój poprzeczny strefy regeneracyjnej.

Znając gęstość i wysokość złoża katalitycznego można ustalić ilość katalizatora przebywającego w strefie regeneracyjnej i w całym cyklu produkcyjnym procesu FCC. Czas pobytu katalizatora w strefie reakcyjnej wynosi 2—5 minut, korzystnie 2—3 minut.

Na podstawie powyższego opisu, jako punktu odniesienia można sposób według wynalazku scharakteryzować jako proces, w którym zużyty katalizator usunięty ze strefy reakcyjnej i zawierający na swej powierzchni osad koksu jest poddawany re-

generacji w strefie regeneracyjnej zawierającej pierwszą warstwę o dużym zagęszczeniu fluidalnego katalizatora, przewód wznosny do transportu fluidalnego warstwy o małym zagęszczeniu oraz drugą warstwę o dużym zagęszczeniu, przy czym w procesie regeneracji ewentualnie może być uwzględniony etap spalania tlenku węgla.

Zużyty katalizator przechodzi do pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu razem ze świeżym gazem regeneracyjnym, gdzie utlenia się koks, wytwarzając gaz regeneracyjny zawierający tlenek węgla. Gaz regeneracyjny wraz z porwanym katalizatorem przedostaje się do przewodu wznosnego w którym ma miejsce dalsze spalanie koksu.

Po wyjściu z przewodu wznosnego oddziela się katalizator od gazu regeneracyjnego i przesyła go do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu katalizatora. Zależnie od zastosowanych parametrów procesu, tlenek węgla można spalać w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu albo w pionowym przewodzie wznosnym warstwy o małym zagęszczeniu lub też w obydwu warstwach.

Korzystnie jest, gdy koks spala się w warstwie o dużym zagęszczeniu a tlenek węgla w warstwie o małym zagęszczeniu.

Ponieważ w wynalazku nie zamierza się zatrzymywać katalizatora w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu, szybkość gazu regeneracyjnego nie jest ograniczona do wielkości granicznej.

W pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu szybkość powierzchniowa gazu osiąga wartość 91,44—304,8 cm/sek., tak, że katalizator może z łatwością być uniesiony z pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu do pionowego przewodu wznosnego, w którym szybkość gazu może zmieniać swą wartość w granicach 304,8—762 cm/sek.

W związku z tym, że szybkość gazu nie tylko jest ograniczona wielkością krytyczną, ale jest 2—3 razy większa od wielkości krytycznej, nie jest trudno osiągnąć redukcję zapasu katalizatora do ilości krańcowo różniącej się od stosowanej w znanym stanie techniki.

Jak już wyżej wspomniano, ilość katalizatora przebywającego w strefie regeneracyjnej zależy bezpośrednio od szybkości powierzchniowych gazu regeneracyjnego. Cały zapas katalizatora w sposobie jego regeneracji według wynalazku stanowi 40—60% zapasu w stosunku do pojedynczego lub wieloetapowego procesu regeneracji prowadzonego według znanego stanu techniki. W procesie FCC prowadzonym w instalacji o średnim przerobie zużywa się w znanym stanie techniki około 150 ton katalizatora. Stosując sposób według wynalazku, w takiej samej instalacji i w tym samym procesie FCC można zaoszczędzić w początkowo stosowanej partii katalizatora około 75 ton.

Konsekwentnie ulegają zmniejszeniu również porcje uzupełniające katalizatora, wprowadzane dla uzupełnienia jego strat i podtrzymania aktywności, ponieważ stanowią one pewien procent ogólnego zapasu katalizatora.

Przeciwnie rzecz się ma, jeśli chodzi o jakość surowca. W sposobie według wynalazku w porównaniu do procesów konwencjonalnych procesu FCC można stosować frakcje cięższe i bardziej zanie-

czyszczone bez stosowania większych porcji uzupełniających katalizatora.

Surowiec reakcyjny nie musi ograniczać się do frakcji czystego próżniowego oleju gazowego ani do ograniczonych ilości zanieczyszczeń takich jak węgiel Conradsona, metale i związki azotowe. Surowiec o wyższym ciężarze cząsteczkowym, z większymi ilościami zanieczyszczeń jest lepiej tolerowany, bez ponoszenia dodatkowych niekorzystnych konsekwencji ekonomicznych. Ponieważ tego rodzaju surowiec nie wymaga wstępnych procesów przygotowawczych, stąd dodatkowe korzyści.

Dalszymi korzyściami wynikającymi ze stosowania dużych szybkości gazu regeneracyjnego jest lepszy kontakt między ciałem stałym a gazem i krótszy czas przebywania w strefie regeneracyjnej zarówno katalizatora jak i gazu.

Większe szybkości gazu sprzyjają bardziej burzliwemu przepływowi, a to powoduje lepsze wymieszanie reagentów, co prowadzi do bardziej efektywnej regeneracji.

Lepszy kontakt ciała stałego-gazu, wyższe ciśnienie cząstkowe tlenu i wyższa temperatura są to czynniki powodujące spalanie większej ilości koksu, a ponieważ koks może być usunięty w krótszym okresie czasu, ulega skróceniu czas przebywania katalizatora w strefie regeneracyjnej. Czas pobytu katalizatora w strefie regeneracji został skrócony z 2–5 minut do poniżej 2 minut, a czas pobytu gazu 20 sekund do poniżej 10 sekund.

Krótszy okres narażania katalizatora na działanie wyższych temperatur wpływa na przedłużenie czasu aktywności katalizatora, a to z kolei na zmniejszenie porcji uzupełniającej pulę katalizatora.

Z punktu widzenia oszczędności wynalazek ma jeszcze inną zaletę, a mianowicie krótszy pobyt katalizatora w strefie reakcyjnej pozwala wyeliminować czynność uwalniania zregenerowanego katalizatora od komponentów gazu spalinowego. Obecnie operacje desorpcji stosuje się tylko w stosunku do zużytego katalizatora.

Zużyty katalizator przed przesłaniem go do strefy regeneracyjnej, uwalnia się od zaadsorbowanych i znajdujących się w przestrzeniach międzycząsteczkowych katalizatora węglowodorów w celu odzyskania cennej benzyny i frakcji lekkich węglowodorów, które inaczej uległyby spaleniowi w strefie regeneracyjnej.

Mimo, że znane jest działanie deaktywujące pary wodnej na katalizator jako medium desorbujące stosuje się przeważnie parę wodną, oczywiście w niewielkich ilościach. Krótki czas pobytu i niższa temperatura w strefie reakcyjnej sprawdza do minimum proces deaktywacji.

Pomimo faktu, że składniki gazów spalinowych przedostają się wraz ze zregenerowanym katalizatorem do strefy reakcyjnej i stają się częścią składową strumienia produktu, nie praktykuje się desorpcji za pomocą pary katalizatora już zregenerowanego, a to ze względu na uniknięcie przedłużenia czasu pobytu katalizatora w strefie regeneracyjnej jak i na pokąźną ilość katalizatora znajdującego się w pojedynczej warstwie o dużym zagęszczeniu.

Wystawianie takiej ilości katalizatora na dzia-

łanie pary wodnej przez dłuższy okres czasu wpłynęłoby na zwiększenie stopnia deaktywacji katalizatora. Parę wodną dlatego preferuje się bardziej jako medium desorpcji, ponieważ może być skondensowana zanim dojdzie do oddziały odzysku produktów rozpadu.

Niżej zamieszczony przykład i bardziej szczegółowy opis bliżej precyzują korzyści wynikające z zastosowania sposobu według wynalazku.

Przypuśćmy, że odciek ze strefy reakcyjnej procesu FCC zawiera nie tylko węglowodory ale parę wodną z odparowania węglowodorów z powierzchni zużytego katalizatora i gazy spalinowe w ilości 0,453–1,359 kg/453 kg katalizatora krążącego w obiegu w procesie FCC.

W typowym procesie FCC o umiarkowanej zdolności przerobowej krąży w strefie reakcyjnej 1 359 000 kg/godz. katalizatora, a wraz z nim 2038,5 kg/godz. gazów spalinowych. To znaczy, że na zasadniczą jednostkę objętościową odcieku z reaktora będzie przypadało około 1611 m³/godz. lub 38664 m³/dobę składników gazów spalinowych, mierzonych w temperaturze 0°C i przy ciśnieniu 1 atm.

Cała ilość odcieku ze strefy reakcyjnej kieruje się do głównej kolumny rektyfikacyjnej. Ze szczytu kolumny odbiera się gaz i niestabilizowaną benzynę, jako produkt główny i uboczny. Produkty rozpadu procesu krakowania zawierające gazy spalinowe, lekką frakcję gazów węglowodorowych, parę i benzynę kieruje się najpierw do ogólnego kondensatora głównej kolumny rektyfikacyjnej, gdzie zachodzi kondensacja pary wodnej i benzyny, a następnie do odbiornika destylatu.

Dla odzyskania i oddzielenia frakcji lekkiej i ustabilizowanej benzyny, przesyła się z odbiornika gaz i niestabilizowaną benzynę do instalacji zatażającej, składającej się głównie z kompresora, kolumny adsorpcyjnej i kolumny rektyfikacyjnej wraz z oprzyrządowaniem.

Aby odzyskać lekką frakcję węglowodorów należy strumień gazu zawierający gazy spalinowe przed skierowaniem na kolumnę absorbcyjną, poddać ciśnieniu 10,5–17,5 kG/cm². Węglowodory lekkie, głównie C₃ i C₄ zostają zaadsorbowane przez strumień ciekłych, cięższych węglowodorów, zostawiając jako produkt z ostatniej kolumny absorpcyjnej, niezaabsorbowany gaz zawierający gazy spalinowe.

Wyniki typowej analizy wolnego gazu opuszczającego ostatnią kolumnę absorbcyjną, przedstawiają się następująco.

Tablica 1

Skład gazu z absorbera	Ilość w % molewowych
dwutlenek węgla	3,8
tlen+argon	0,3
azot	22,8
tlenek węgla	4,5
wodór	8,9
metan	23,6
etylen	11,8
etan	12,5
propylen	4,8
propan	1,4

izobutylen+buten-1	0,7
cis buten-2	0,4
trans buten-2	0,5
izobutan	1,7
n-butan	0,5
izopentan	0,7
n-pentan	0,2
Ogólna suma olefin C ₅ i C ₆	0,9
	100,0

Jak wynika z analizy, składniki porwanego przez katalizator gazu spalinowego: azot, tlenek węgla i dwutlenek węgla stanowią w przybliżeniu trzecią część produktów rozpadu, dokładnie 31,1%.

W wynalazku, z powodu krótkiego czasu pobytu katalizatora można stosować do odparowywania zanieczyszczeń katalizatora parę wodną, przy czym większa część tych zanieczyszczeń zostaje usunięta z regeneratora, zanim zdąży się stać składową strumienia produktów rozpadu. Dochodzą więc oszczędności z tytułu mniejszych gabarytów aparatów, takich jak sprężarki, absorbery i inne potrzebne do obróbki gazów, ponieważ nie potrzeba już dodatkowo obrabiać gazów pochodzących ze spalin zaabsorbowanych na katalizatorze i medium desorpcyjnego w postaci gazów obojętnych.

Gaz z absorbera jest zwykle stosowany ze względu na wysoką kaloryczność, jako paliwo.

W sposobie według wynalazku spalanie koksu ma miejsce albo w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu albo warstwie o małym zagęszczeniu w przewodzie wznosnym albo w obydwu tych warstwach.

Regenerację katalizatora można przeprowadzić w ten sposób, że koks spala się całkowicie na CO₂ lub też całkowicie spalaniu koksu towarzyszy półspalanie CO, powstałego z utleniania koksu do CO₂, przy czym to półspalanie może zachodzić albo w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu, albo w warstwie o małym zagęszczeniu, albo w obydwu tych warstwach. Korzystnie jest, gdy większość koksu spala się w pierwszej warstwie a większa część CO dopala się w warstwie o małym zagęszczeniu, a to z powodu czasu, w którym katalizator wystawiony jest na działanie wysokiej temperatury.

Temperatury w miejscu spalania CO są wyższe niż w miejscu spalania koksu, dlatego pożądane jest, aby katalizator przebywał krócej w warstwie o małym zagęszczeniu niż w warstwie o dużym zagęszczeniu, a tym samym, ponieważ czas przebywania katalizatora w warstwie o małym zagęszczeniu jest bardzo krótki, temperatura może dzięki spalaniu CO osiągać wyższe wartości z korzyścią dla procesu.

Jeśli wymagane jest całkowite niespalanie się katalizatora lub jego spalanie w niewielkim stopniu, należy utrzymywać temperaturę w granicach 621—677°C. Przy temperaturach rzędu 677—693°C CO w obecności tlenu zaczyna się spalać.

Celem całkowitego spalania CO z odpowiednią szybkością należy utrzymywać temperaturę 691—760°C oraz zastosować nadmiar tlenu.

Korzyści wynikające z całkowitego spalania CO w obrębie strefy regeneracyjnej mają znaczenie

praktyczne i ekonomiczne, ponieważ rozwiązany został problem zanieczyszczenia powietrza bez potrzeby stosowania kotła CO. W świetle ograniczających przepisów obowiązujących we wszystkich krajach fakt ten nabiera wyjątkowego znaczenia.

Ponadto zaletą wynalazku jest również to, że ciepło wywiązujące się w czasie spalania CO można wykorzystać w tym samym procesie regeneracji. Ciepło spalania CO przekazywane katalizatorowi w bardzo krótkim czasie jego przebywania w pionowym przewodzie komunikacyjnym powoduje większy przyrost temperatury, a dzięki temu zbędne jest wstępne ogrzewanie surowca.

W znanym stanie techniki w strefie reakcyjnej przed skontaktowaniem surowca ze zregenerowanym katalizatorem dla dostarczenia dodatkowej ilości ciepła podgrzewało się wstępnie surowiec do temperatury 204—371°C.

Założone w wynalazku ciśnienia są niskie, począwszy od atmosferycznego do 3,5 kG/cm², korzystnie 1,05—2,8 kG/cm². Niższe ciśnienia można stosować bez narażania się na straty w wydajności spalania węgla, a to z powodu lepszego kontaktu gaz-ciało stałe, wynikającego z zastosowania większych szybkości przepływu gazu i szybszego spalania koksu dzięki zastosowaniu wyższych temperatur i większego stężenia tlenu. Z tej przyczyny wynalazek odwraca obecne tendencje przemysłu stosowania wysokich ciśnień w kierunku stosowania niskich ciśnień, co powoduje duże oszczędności. Przy niskich ciśnieniach nie istnieje potrzeba stosowania drogich aparatów wysokosprawnych dmuchaw i sprężarek.

Pod określeniem „zużyty katalizator” należy rozumieć katalizator, który usuwa się ze strefy reakcyjnej z powodu jego mniejszej aktywności spowodowanej osadem koksu.

Zużyty katalizator przechodzący do pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu zawiera od kilku dziesiątych do 5% wagowych osadu węglowego, a w typowych procesach FCC 0,5—1,5% wagowych.

Zregenerowany katalizator oznacza katalizator, z którego powierzchni nie da się już więcej usunąć osadu węglowego. Zregenerowany katalizator przeważnie zawiera mniej niż 0,5% wagowych koksu, a może zawierać 0,05% wagowych lub jeszcze mniej, zależnie od warunków regeneracyjnych i stopnia konwersji w obrębie strefy reakcyjnej.

Częściowo zregenerowany katalizator oznacza katalizator, z którego powierzchni usunięto przynajmniej część osadzonego koksu.

Gaz regeneracyjny w niniejszym opisie oznacza w ogólnym sensie gaz, który styka się z katalizatorem lub już zetknął się z nim w obrębie strefy regeneracyjnej.

Określenie świeży gaz regeneracyjny odnosi się do gazu zawierającego tlen np. powietrze ewentualnie wzbogacone lub zubożone w tlen, wchodzącego do pierwszej warstwy o dużym zagęszczeniu dla spalania koksu na użytym katalizatorze.

Za częściowo zużyty gaz regeneracyjny uważa się gaz, który już zetknął się z katalizatorem w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu, w rezultacie czego zawiera mniejszą ilość wolnego tlenu. Typowy częściowo zużyty gaz regeneracyjny zawiera

wodę, azot, tlen, tlenek węgla i ewentualnie dwutlenek węgla.

Za zużyty gaz regeneracyjny uważa się gaz, który zasadniczo nie zawiera tlenu węgla, natomiast w skład jego wchodzi od kilku dziesiątych do 15% molowych wolnego tlenu, dwutlenku węgla, azot i woda.

Jedno lub więcej urządzeń do oddzielania regeneracyjnego gazu od porwanych przastek regenerowanego katalizatora stanowią dobrze znane w technice cyklony. Można stosować pojedynczy cyklon, ale zwykle dla osiągnięcia odpowiedniego efektu stosuje się więcej cyklonów połączonych równolegle lub szeregowo.

Przykład. Przeprowadzono proces krakowania próżniowego oleju gazowego, na sicie molekularnym dostępnym w handlu, jako katalizatorze, po czym raz w znany sposób a drugi raz sposobem według wynalazku poprowadzono regenerację katalizatora powietrzem. Parametry obydwu procesów jak i wyniki zestawione dla porównania w tablicy 2. Katalizator przed wejściem do regeneratora przedmuchano parą wodną. Koks zawierał 10,1% wagowych wodoru, a koks na zużytym katalizatorze 0,9% wagowych. Strefa regeneracji zawierała pojedynczą warstwę o dużym zagęszczeniu fluidalnego katalizatora, zlokalizowaną w dolnej części regeneratora. Ponad tą warstwą znajdowała się rozszerzona część przestrzeni odpylającej. Spaliny ze strefy regeneracyjnej spalono w kotłach CO.

W sposobie konwencjonalnym próbkę gazu spalinowego pobrano do analizy przed kotłem CO, a w sposobie według wynalazku CO zostało całkowicie spalone w obszarze warstwy o małym zagęszczeniu katalizatora w przewodzie wznosnym. Próbkę gazu pobrano przed wylotem gazu spalinowego do atmosfery.

Tablica 2

	Regeneracja katalizatora	
	sposobem konwencjonalnym	sposobem według wynalazku
Temperatura w °C warstwa o dużym zagęszczeniu	643	677
warstwa o małym zagęszczeniu	641	—
przewód wznosny	—	741
spaliny	674	738
druga warstwa o dużym zagęszczeniu	—	727
ciśnienie w kG/cm ²	1,7	1,4
ilość czystego suchego powietrza wprowadzana do regeneratora w kg/godz.	105,39	105,00
ilość suchego powietrza/ilości koksu w kg/kg	5,0	6,6

cd. tablicy 2

5	wydajność koksu w surowcu przy 75% konwersji w % wagowych	6,61	5,05
10	ilość koksu na zregenerowanym katalizatorze w % wagowych	0,2	0,02
10	rozmiar aparatów średnica w cm	762,0	487,7
15	czas pobytu gazu w sek.	15,5	5,5
15	czas pobytu katalizatora w minutach	3	0,9
20	prędkość powierzchniowa gazu w cm/sek. w warstwie o dużym zagęszczeniu	73,2	152,4
20	analiza spalin w % objętościowych:		
	CO ₂	9,2	14,9
	argon	1,1	1,0
	N ₂	79,2	82,3
	CO	10,2	0x)
25	O ₂	0,2	1,8
	CH ₄	0,1	0
30	odparowywanie zanieczyszczeń gazowych zregenerowanego katalizatora	nie było	miało miejsce
35	wstępne podgrzewanie surowca do temperatury w °C	211	136
35	ogólna ilość katalizatora w tonach	60	35

*) Aktualny odczyt wynosi 270 ppm objętościowych.

Z porównania sposobu konwencjonalnego ze sposobem według wynalazku widać przede wszystkim, że w sposobie według wynalazku zastosowano wyższe temperatury i większe stężenie tlenu.

Stężenie tlenu w świeżym gazie regeneracyjnym jest jednakowe, ale stężenie tlenu w spalinach w wynalazku jest wyższe 1,8% objętościowych w porównaniu do 0,2% objętościowych w sposobie konwencjonalnym.

Ten stan rzeczy da się wytłumaczyć następująco: wyższe temperatury w strefie regeneracyjnej przyczyniły się do zmniejszenia ilości krążącego katalizatora, a przez to do mniejszej wydajności tworzenia się koksu, przy tym samym stopniu konwersji z 6,61% wagowych do 5,05% wagowych. Wpłynęło to na wzrost wydajności produktu ciekłego w strefie reakcyjnej.

Z powodu spalania większej ilości koksu, dzięki wyższej temperaturze i większemu stężeniu tlenu, większej szybkości powierzchniowej gazu i niższej wydajności wytwarzania koksu, w wynalazku nie tylko zużyto mniej powietrza przy niższym ciśnieniu w porównaniu do sposobu konwencjonalnego, ale lepiej regeneruje się katalizator, to znaczy na jego powierzchni po regeneracji mniej znajduje się koksu, a gaz spalinowy zasadniczo nie zawiera CO.

Tak więc na skutek spalania CO w strefie regeneracyjnej wyeliminowany został problem zanieczyszczenia atmosfery, zbędnym stał się kocioł CO jako część składowa aparatury, a jednocześnie wstępne ogrzewanie surowca wymaga zastosowania niższej temperatury o około 57°C.

Ponadto ogólna ilość stosowanego katalizatora jest około 40% mniejsza w wynalazku w porównaniu do sposobu konwencjonalnego, a przez to i rozmiary aparatów odpowiednio mniejsze.

Chociaż w tablicy nie zostało pokazane, to również w konsekwencji mniejszej ilości katalizatora i krótszego czasu pobytu katalizatora przewidziano mniejszą porcję uzupełniającą ubytek katalizatora.

Jak widać z tablicy 2, katalizator poddaje się desorpcji tylko w wynalazku, w konwencjonalnym sposobie nie odparowuje się katalizatora. Mimo, że nie pokazano tego w tablicy, ale korzyści z zastosowania desorpcji są oczywiste, zwłaszcza w związku z wymiarami urządzeń w instalacji do zatężania gazu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób regeneracji katalizatora fluidalnego zanieczyszczonego koksem, usuwanego ze strefy reakcyjnej, **znamienny tym**, że zużyty katalizator i świeży gaz regeneracyjny wprowadza się do pierwszej warstwy fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora w strefie regeneracji, utrzymywanej w temperaturze 621—745°C, w której następuje częściowa regeneracja zużytego katalizatora i częściowe zużycie gazu regeneracyjnego, następnie częściowo zregenerowany katalizator i częściowo zużyty gaz regeneracyjny wprowadza się do przewodu wznosnego do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora w strefie regeneracji, utrzymywanym w temperaturze 649—760°C, w którym kontynuuje się regenerację częściowo zregenerowanego katalizatora, po czym zregenerowany katalizator oddziela się od gazu regeneracyjnego i wprowadza do drugiej warstwy

fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora, z której zawraca się go do strefy reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że częściowo zużyty gaz regeneracyjny desorbuje się ze zregenerowanego katalizatora w drugiej warstwie fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zużyty katalizator pozostawia się w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu ziarna mniej niż 2 minuty.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że całkowity czas przebywania gazu regeneracyjnego w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu katalizatora i przewodzie wznosnym do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu katalizatora reguluje się poniżej 10 sekund.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszej warstwie o dużym zagęszczeniu katalizatora utrzymuje się prędkość powierzchniową gazu w zakresie 0,91—3,05 m/sek.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w przewodzie wznosnym do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu utrzymuje się prędkość powierzchniową gazu w zakresie 3,05—7,62 m/sek.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do przewodu wznosnego do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu wprowadza się gaz zawierający tlen razem z częściowo zregenerowanym zużytym katalizatorem i częściowo zużytym gazem regeneracyjnym, w takim stosunku gazu zawierającego tlen do częściowo zużytego gazu regeneracyjnego aby przekształcić większość CO w przewodzie wznosnym w CO₂ w temperaturze panującej w przewodzie.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ze zregenerowanego katalizatora wprowadzanego do drugiej warstwy o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora desorbuje się zużyte gazy regeneracyjne przez skontaktowanie katalizatora z przegrzaną parą wodną przed zawróceniem zregenerowanego katalizatora do strefy reakcyjnej.

