



- C (45) Patentti myönnetty
Patent granted 21.09.1989
(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 10 G 67/06 // C 10 G 47/20

SUOMI-FINLAND

(FI)	(21) Patentihakemus - Patentansökning	841586
	(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	19.04.84
Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen	(24) Alkupäivä - Giltighetsdag	19.04.84
	(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.10.84
	(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.89
	(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
	(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	22.04.83
	USA(US) 487797 Toteennäytetty-Styrkt	

(71) UOP Inc., Ten UOP Plaza - Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Ill., USA(US)

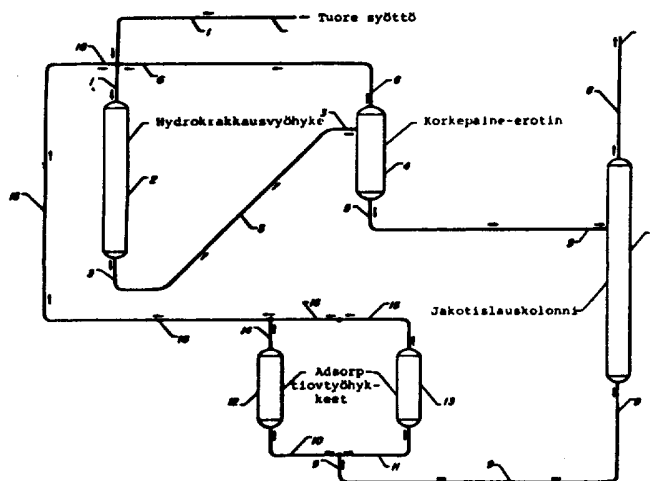
(72) Paul Richard Lamb, Lake Bluff, Ill.,
Steve Theodore Bakas, Chicago Ridge, Ill., USA(US)
Brian Myrray Wood, Sasolburg, Etelä-Afrikan tasavalta-Republiken Sydafrika(ZA)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Katalyyttinen hydrokrakkausmenetelmä - Katalytiskt hydrocrackningsförfarande

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää, jolla hydrokrakataan hiilivety-syöttöraaka-aine, jolla on taipumus muodostaa polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, likaamatta liiallisesti prosessointiyksikköä. Hydrokrakkausmenetelmässä saatetaan hiilivety-syöttöraaka-aine kosketukseen kiteisen zeoliittihydrokrakkauskatalyytin kanssa, saatetaan ainakin osa saadusta konvertoitumattomasta hiilivetyöljystä, joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, kosketukseen adsorptioaineen kanssa, joka pidättää selektiivisesti polynukleaarisia yhdisteitä, ja kierrätetään konvertoitumaton hiilivetyöljy, jonka polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus on alentunut, hydrokrakkausvyöhykkeeseen.



(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande för hydrodrackning av en kolvatecharge med benägenhet att bilda aromatiska polyringföreningar utan överstor nedsmutning av processenheten. Hydrokrackningsförfarandet innefattar bringande av kolvatechargen i kontakt med en kristallin zeolithhydrokrackningskatalysator, bringande av åtminstone en del av den erhållna oomvandlade kolväteolja, som innehåller aromatiska polyringföreningar, i kontakt med ett adsorptionsmedel, som selektivt kvarhåller aromatiska polyringföreningar, och återförande av ommvandlad kolväteolja med en reducerad koncentration av aromatiska polyringföreningar till hydrokrackningszonen.

Katalyyttinen hydrokrakkausmenetelmä

Tämä keksintö koskee yleisesti alaa, jossa hiilivetytypitoisia syöttöraaka-aineita hydrokrakataan katalyyttisesti alempana kiehuvaaksi hiilivetytuotteeksi. Keksintö koskee suoremmin menetelmää hiilivety syöttöraaka-aineiden hydrokrakkaamiseksi, joilla on taipumus muodostaa polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä hydroprosessoinnin aikana. Keksinnön erityisenä kohteena on sellaisten hiilivetyjen hydrokrakkaus, jotka sisältävät polynukleaarisen aromaattisen yhdisteen edeltäjäyhdisteitä, liikaamatta liiallisesti prosessointiyksikköä.

US-patentissa 3 619 407 esitetään vaatimukset prosessille, jolla estetään laitteiston likaantuminen hydrokrakkausprosessi-yksikössä, ja jossa jäähdytetään osittain hydrokrakkausvyöhykkeestä tuleva poistovirta siinä olevien normaalisti nestemäisten hiilivetyjen pienehkön määrän kondensoitumisen aikaansaamiseksi, jolloin muodostuu runsaasti polynukleaarista aromaattia sisältävä osittaiskondensaatti, ja poistetaan vuotovirta osittaiskondensaatista. Mainituissa US-patentissa 3 619 407 vahvistetaan kuten alalla aikaisemmin, että yllä mainittu likaantumisongelma voidaan myös ratkaista saattamalla kierrätysöljy (hydrokrakkausvyöhykkeen poistovirran raskas osa) tai sen oleellinen osa normaalipaineiseen tislaukseen tai tyhjiötislaukseen raskaan pohjajakeen erottamiseksi pois, joka sisältää polynukleaarisia aromaatteja (PNA tai bentskoroneeneja). Tämä johtaa kuitenkin pääomakustannusten huomattavaan kasvuun samoin kuin kohonneisiin käyttökuluihin, jotka liittyvät suureen lämpökuormaan, jota vaaditaan tislaamaan yläjakeena n. 90-99% kierrätysöljystä.

US-patentissa 3 619 407 selostetussa ongelman ratkaisussa vältetään kalliita tislauskuormia ja se perustuu kierrätysöljyn osan väliottoon systeemistä ja sen johtamiseen muihin käyttöihin. Tämä ratkaisu on kuitenkin epämieluisa monelta kannalta. Ensimmäisen vuotovirran koon on oltava huomattava ainakin ajon päätös-

vaiheessa bentskoroneenipitoisuuden pitämiseksi koko systeemissä riittävän matalilla tasoilla, jotta liukoisuusrajoja ei ylitettäisi. Tämä tuo mukanaan haluttujen matalalla kiehuvien tuotteiden oleellisesti pienentyneen saannon. Toiseksi koska bentskoroneenien pitoisuus hydroraffinoidussa syöttöraaka-aineessa kasvaa yleensä oleellisesti hydrokrakkausajon aikana (tuloksena ankaruuden kasvusta hydroraffinointilaitteessa), vuotovirran koko, joka vaaditaan ylläpitämään haluttuja bentskoroneenitasoja hydrokrakkaussysteemissä, vaihtelee huomattavasti ajon kuluessa, mikä tuo mukanaan vaihtelevat kokonais-syöttönopeudet reaktoriin ja siitä seuraavat prosessin ohjaus-ongelmat. US-patentissa 3 619 407 selostetussa prosessissa vaaditaan myös korkeapaineeseen luokiteltua astiaa osittais-kondensaationeesteen keräämiseen ja siihen soveltuvaa putkitusta ja tasosäätimiä kondensoituneen nesteen poistamiseksi systeemistä. Kun kondensoitunut neste kerran on poistettu, on päästävä ympäristön kannalta turvallisella tavalla eroon huomattavasta määrästä raskaita hiilivetyjä, joissa on epäpuh- tautena bentskoroneeneja. Tällainen hävittäminen ei yleensä ole vähäinen kustannus.

Alalla on aikaisemmin neuvottu, että polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä voidaan selektiivisesti adsorboida sopivasti valittuihin adsorptioaineisiin. Klassillisia adsorptioaineita, jotka osoittavat suurta adsorptiokykyä polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden suhteen, ovat alumiinioksidi ja piidioksidigeeli. Muita polynukleaarisen aromaattisen yhdisteen adsorptioaineita ovat selluloosa-asetaatti, synteettinen magnesiumsilikaatti, makrohuokoinen magnesiumsilikaatti, makrohuokoinen polystyreenigeeli ja grafitoitu nokimusta. Kaikki yllä mainitut adsorptioaineet on mainittu kirjassa, jonka ovat kirjoittaneet Milton L. Lee et al. otsikolla "Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds" ja julkaissut Academic Press, New York 1981.

GB-patentissa 2 066 287 on mainittu adsorbentin käyttö koksiesiasteiden poistamiseksi uudellen kierrätetystä virrasta hydrokrakkausmenetelmässä, jossa käytetään amorfista katalyyttiä. Hyvin tunnetut hydrokrakkausmenetelmät, joissa käytetään amorfista katalyyttiä, eivät koskaan joutuneet vastakkain polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden muodostumiseen liittyvän ongelman kanssa, jotka yhdisteet ylittävät liukoisuutensa katalyyttisen vyöhykkeen poistovirrassa ja saostuvat alavirran putkistoon ja lämmönvaihtajiin, koska amorfiset katalyytit omaavat luontaisesti riittävän hydrauskyvyn, joka estää polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden alkumuodostumisen. Uusien zeoliittejä sisältävien hydrokrakkauskatalyyttien, jotka omaavat luontaisesti merkittävästi pienemmän hydrauskyvyn, tulemisen ja käyttämisen myötä havaittiin ei-toivottava polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden muodostuminen.

Tämän keksinnön eräs toteutusmuoto on katalyyttinen hydrokrakkausprosessi, jossa

- (a) saatetaan hiilivetysyöttöraaka-aine, jolla on taipumus muodostaa polynukleaarisia aromaattisia (PNA) yhdisteitä, hydrokrakkausvyöhykkeessä kosketukseen lisätyn vedyn ja metalliedisteisen kiteisen zeoliittihydrokrakkauskatalyytin kanssa hydrokrakkausolosuhteissa, jotka riittävät antamaan oleellisen konversion alempana kiehuviksi hydrokrakatuiksi tuotteiksi, mutta säilyttävät huomattavan määrän konvertoitumatonta hiilivetyöljyä ja myöskin saavat aikaan polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden muodostumista epäpuhtauksina,
- (b) erotetaan konvertoitumaton hiilivetyöljy, joka sisältää osan polynukleaarisista aromaattisista yhdisteistä, saadusta hiilivetypoistovirrasta, ja
- (c) kierrätetään erotus osan konvertoitumaton hiilivetyöljy hydrokrakkausvyöhykkeeseen.

Prosessille on tunnusmerkillistä, että

- (i) hiilivetypoistovirta hydrokrakkausvyöhykkeestä kondensoidaan ja erotetaan alempana kiehuvaaksi hydrokrakatuksi hiilivetytuotteeksi ja konvertoitumattomaksi hiilivetyöljyksi, joka kiehuu korkeammalla kuin noin 340 °C ja sisältää jäännösmääriä polynukleaarisia, aromaattisia yhdisteitä;
- (ii) vähintään osa polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä sisältävästä konvertoitumattomasta hiilivetyöljystä saatetaan kosketuksiin adsorbentin kanssa, joka pidättää selektiivisesti polynukleaariset aromaattiset yhdisteet; ja
- (iii) kierrätetään konvertoitumaton, vaiheesta (ii) saatu hiilivetyöljy, jossa on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus, hydrokrakkausvyöhykkeeseen.

Muut tämän keksinnön toteutusmuodot kattavat lisäyksiyskohtia, kuten syöttöraaka-aineiden, katalyyttien, adsorptioaineiden tyyppejä ja edullisia käyttöolosuhteita, kuten lämpötilan ja paineet, jotka kaikki kuvataan jäljempänä kaikkien näiden keksinnön eri puolten seuraavassa selostuksessa.

Piirros esittää kaavamaisesti erästä tämän keksinnön toteutusmuotoa. Tarkemmin sanoen esitetään systeemi, joka käsittelee adsorptiovyöhykkeen polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden (PNA) poiston aikaansaamiseksi kierrätysvirrasta hydrokrakkausprosessiysikössä. Edellä kuvatun piirroksen on tarkoitettu kuvaavan kaavamaisesti tätä keksintöä eikä rajoittavan sitä.

Nyt on havaittu, että konvertoitumattoman öljyn koko kierrätys voidaan pitää rajoittamattoman kauan edellä kuvatussa hydrokrakkausprosessin yksikössä ilman, että kohdataan edellä mainittuja likaantumis- tai saostumisongelmia ja nostamatta tislaukskuormia tai poistamatta pientä vuotovirtaa runsaasti bentsokoroneenia sisältävää osittaiskondensaattia reaktorin poistovirrasta, kuten US-patentissa 3 619 407, saattamalla ainakin osa konvertoi-

tumattomasta hiilivetyöljy- tai kierrätysvirrasta, joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, kosketukseen adsorptioaineen kanssa, joka pidättää selektiivisesti polynukleaariset aromaattiset yhdisteet. Tämän keksinnön mukaisesti olennaisesti kaikki polynukleaariset aromaattiset yhdisteet voidaan poistaa kierrätyshiilivetyvirrasta; mikä minimoi voimakkaasti likaavan materiaalin väkevyyden.

Kuten yllä mainittiin, alalla on aikaisemmin kuvattu adsorptioaineita, jotka ovat selektiivisiä polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden suhteen, mutta arvellaan, että alalla ei ole aikaisemmin todettu, että on hyödyllistä liittää adsorptioaineita hydrokrakkausprosessiin, kuten tässä keksinnössä on kuvattu. Lisäksi uskotaan, että alalla on aikaisemmin epäonnistuttu neuvomaan adsorptioaineiden käyttöä polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden selektiiviseen poistoon nestemäisestä hiilivetykierrätysvirrasta hydrokrakkausprosessissa.

Joissakin tapauksissa, joissa likaavien aineiden pitoisuus on pieni, vain osa kierrätyshiilivetyöljystä saattaa olla tarpeen saattaa kosketukseen adsorptioaineen kanssa likaavien aineiden pitämiseksi väkevyytasoilla, jotka ovat alle sen, joka edistää saostumista ja sitä seuraavaa iskostumista lämmönvaihtimen pinnoille.

Laajasti ottaen mitä tahansa mineraaliöljyraaka-aineita voidaan käyttää tämän keksinnön hydrokrakkausprosessissa, joka öljy sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä tai niiden edeltäjäyhdisteitä riittävän määrän johtaakseen niiden kertymisen tasolle, jotka ovat niiden liukoisuusrajan yläpuolella prosessivirroissa. Vakavimmat likaantumisongelmat kohdataan, kun käytetään kiteistä zeoliittikatalyyttiä, kuten jäljempänä esitetään. Eräissä tapauksissa niinkin pienet likaavan aineen pitoisuudet kuin yksi paino-osa miljoonassa (WPPM) voivat olla riittävät johtamaan tällaiseen epämieluisaan kertymiseen, vaikka yleensä vaaditaan yli n. 5 WPPM:n määrää. Ongelmalliset poly-

nukleaariset aromaattiset yhdisteet määritellään tässä miksi tahansa kondensoidun renkaan polysyklisiksi aromaattisiksi hiilivedyiksi, jotka sisältävät koroneeniytimen ja siihen kondensoituna vähintään yhden lisäbentsorenkaan.

Vaikka nämä aromaattiset yhdisteet ovat hyvin korkealla kiehuvia materiaaleja, ei ole otaksuttavaa, että niitä tavataan vain hiilivetyöljystä, jolla on samalla tavoin korkeat loppukiehumispisteet (määritettynä tavanomaisin ASTM-menetelmin). Koska näiden yhdisteiden liukoisuusrajan arvellaan olevan välillä n. 10-1000 WPPM, niiden läsnäololla hiilivetyöljyissä on vähäistä jos mitään vaikutusta loppukiehumispisteisiin määritettynä tavanomaisin menetelmin. Tästä johtuen voidaan havaita, että syöttöraaka-aineet, joiden loppukiehumispisteet ovat vain n. 360°C, voivat sisältää näitä ongelmallisia likaavia aineita.

Tälle keksinnölle sopivia hiilivetytsyöttöraaka-aineita ovat esimerkiksi kaasuöljy, tyhjökaasuöljy, kierrätysöljy ja niiden seokset.

Edullisia katalyyttejä käytettäväksi tässä keksinnössä ovat yleensä mitkä tahansa kiteiset zeoliittiset krakkausperusaineet, joille on kerrostettu pienekö määrä ryhmän VIII metallia olevaa hydrauskomponenttia. Lisähydrauskomponentteja voidaan valita ryhmästä VI B liitettäväksi zeoliittiperusaineeseen. Zeoliittisista krakkausperusaineista käytetään alalla toisinaan nimitystä molekyyliseulat ja ne koostuvat tavallisesti piidioksidista, alumiinioksidista ja yhdestä tai useammasta vaihdettavasta kationista, kuten natriumista, vedystä, magnesiumista, kalsiumista, harvinaisista maametalleista jne. Niille on edelleen luonteenomaista kidekerrokset, joilla on suhteellisen yhtenäinen halkaisija välillä n. 4-14 Å. On edullista käyttää zeoliitteja, joilla on suhteellisen korkea piidioksidi/alumiinioksidimoolisuhde välillä n. 3-12 ja vielä edullisemmin välillä n. 4-8. Sopivia luonnosta tavattavia zeoliitteja ovat esimerkiksi

mordeniitti, stilbiitti, heulandiitti, ferrieriitti, dachiar-diitti, kabatsiitti, erioniitti ja faujasiitti. Sopivia synteettisiä zeoliitteja ovat esimerkiksi B-, X-, Y- ja L-kide-tyypit tai yllä mainittujen luonnon zeoliittien synteettiset muodot, esim. synteettinen faujasiitti ja mordeniitti. Edullisia zeoliitteja ovat ne, joiden kidehuokoshalkaisijat ovat n. 8-12 Å ja joiden piidioksidi/alumiinioksidi-moolisuhde on n. 4-6. Paras esimerkki zeoliitista, joka osuu tähän edulliseen ryhmään, on synteettinen Y-molekyyliseula.

Luonnossa esiintyvät zeoliitit tavataan normaalisti natriummuodossa, maa-alkalimetallimuodossa tai sekamuodoissa.

Synteettiset zeoliitit valmistetaan lähes aina ensin natriummuotoon. Joka tapauksessa käytettäväksi krakkauksen perusaineena on edullista, että suurin osa tai kaikki alkuperäiset zeoliittiset yksiarvoiset metallit ionivaihdetaan moniarvoisella metallilla ja/tai ammoniumsuolalla, minkä jälkeen niitä kuumennetaan zeoliittiin liittyneiden ammoniumionien hajottamiseksi, jolloin niiden paikalle jää vetyioneja ja/tai vaihtopaikkoja, joista itse asiassa kationit on poistettu poistamalla edelleen vettä. Tämän luonteisia vety- tai "kationipoistettuja" Y-zeoliitteja kuvataan tarkemmin US-patentissa 3 130 006.

Moniarvoisia metalli-vety-sekazeoliitteja voidaan valmistaa ionivaihtamalla ensin ammoniumsuolalla, vaihtamalla sitten osittain takaisin moniarvoisen metallin suolalla ja sen jälkeen kalsinoimalla. Joissakin tapauksissa, kuten synteettisen mordeniitin kyseessä ollen vetymuodot voidaan valmistaa alkali-metallizeoliittien suoralla happokäsittelyllä. Edullisia krakkausaloja ovat ne, joista puuttuu ainakin n. 10% ja edullisesti vähintään 20% metallikationia laskettuna alkuperäisestä ioninvaihtokapasiteetista. Erityisen toivottava ja stabiili zeoliittien luokka ovat ne, joissa vähintään n. 20% ioninvaihtokapasiteetista on tyydytetty vetyioneilla.

Aktiiviset metallit, joita on käytetty tämän keksinnön katalyyteissä hydrauskomponentteina, ovat ryhmän VIII metalleja, ts. rauta, koboltti, nikkeli, rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina. Näiden metallien lisäksi muita edistimiä voidaan myös käyttää niiden yhteydessä mukaanluettuna ryhmän VI B metallit, esim. molybdeeni ja wolframi. Hydraavan metallin määrä katalyytissä voi vaihdella laajoissa rajoissa. Laajasti ottaen mitä tahansa määrää välillä n. 0,05-30 paino-% voidaan käyttää. Jalometallien kyseessä ollen on normaalisti edullista käyttää n. 0,05-2 paino-%. Edullinen menetelmä hydraavan metallin lisäämiseksi on saattaa zeoliittiperusmateriaali kosketukseen halutun metallin sopivan yhdisteen vesiliuoksen kanssa, jossa metalli on läsnä kationisessa muodossa. Valitun hydraavan metallin tai metallien lisäyksen jälkeen tuloksena oleva katalyyttijauhe sen jälkeen muodostetaan, kuivataan, rakeistetaan, haluttaessa lisättyjen voiteluaineiden, sideaineiden tms. kanssa ja kalsinoidaan ilmassa 371-650°C:n lämpötiloissa katalyytin aktivoimiseksi ja ammoniumionien hajottamiseksi. Vaihtoehtoisesti zeoliittikomponentti voidaan ensin rakeistaa ja sen jälkeen lisätä hydraava komponentti ja aktivoida kalsinoimalla. Edellä mainittuja katalyytteja voidaan käyttää laimentamattomassa muodossa tai jauhettu zeoliittikatalyytti voidaan sekoittaa ja rakeistaa uudelleen suhteellisesti vähemmän aktiivisten katalyyttien, laimentimien tai sideaineiden, kuten alumiinioksidin, piidioksidigeelin, piidioksidi-alumiinioksidisekageelien, aktivoitujen savien yms. kanssa suhteissa, jotka vaihtelevat välillä 5-90 paino-%. Tällaisia laimentimia voidaan käyttää sellaisenaan tai ne voivat sisältää pienehkön määrän lisättyä hydraavaa metallia, kuten ryhmän VI B ja/tai ryhmän VIII metallia.

Tämän keksinnön mukaisesti osa konvertoitumattomasta hiilivetyöljystä, joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, saatetaan kosketukseen sopivan adsorptioaineen kanssa, joka pidättää selektiivisesti polynukleaariset aromaattiset yhdisteet.

Sopivat adsorptioaineet voidaan valita materiaaleista, jotka täyttävät primäärisen polynukleaarisen aromaattisen yhdisteen selektiivisyysvaatimuksen ja jotka ovat muuten vaivattomia käyttää. Sopivia adsorptioaineita ovat esimerkiksi molekyyli-seulat, piidioksidigeeli, aktiivihili, aktivoitu alumiinioksididi, piidioksididi-alumiinioksidigeeli ja savet. Todetaan luonnollisesti, että annetussa tapauksessa määrätty adsorptioaine voi antaa paremmat tulokset kuin toiset.

Valittu adsorptioaine saatetaan adsorptiovyöhykkeessä kosketukseen hiilivedyn kanssa, joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä. Adsorptioaine voidaan asentaa adsorptiovyöhykkeeseen millä tahansa sopivalla tavalla. Edullinen menetelmä adsorptioaineen asentamiseksi on kiinteäkerroksinen järjestely. Adsorptioaine voidaan asentaa yhteen tai useampaan astiaan ja joko sarja- tai rinnakkaisvirtaukseen. Hiilivetyjen virtaus adsorptiovyöhykkeen läpi on edullista suorittaa rinnakkain niin, että kun yksi adsorptiokerros tai -kammio on kulutettu loppuun polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden kerääntymisellä sen pinnalle, kulutettu vyöhyke voidaan ohittaa samalla, kun jatketaan keskeytymätöntä toimintaa rinnakkaisen vyöhykkeen läpi. Adsorptioaineen kulutettu vyöhyke voidaan sitten regeneroida tai kulutettu adsorptioaine voidaan korvata uudella toivomuksesta riippuen.

Adsorptiovyöhykettä pidetään n. 70-4140 kPa:n ja edullisesti n. 170-3450 kPa:n paineessa, n. 10-315°C:n ja edullisesti n. 38-260°C:n lämpötilassa ja nesteen tilavuusvirtausnopeus tunnissa on n. 0,1-500, edullisesti n. 0,5-400. Hiilivetyjen virtaus adsorptiovyöhykkeen läpi voidaan toteuttaa ylöspäin, alaspäin tai säteittäisesti. Adsorptiovyöhykkeen lämpötila ja paine on edullista valita hiilivetyjen pitämiseksi nestefaasissa. Tuloksena oleva konvertoitumaton hiilivetyöljy, jolla on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus, kierrätetään sitten hydrokrakkausvyöhykkeeseen jatkokäsittelyä varten ja myöhemmin konvertoitavaksi alempana kiehuviksi hiilivedyiksi.

Nyt viitataan liitteenä olevaan piirokseen keksinnön esittämiseksi ja kuvailemiseksi yksityiskohtaisemmin. Piirroksessa tuore syöttöhiilivety syötetään hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2 putken 1 kautta. Alla kuvattu kaasumainen vetyvirta syötetään hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2 putkien 6 ja 1 kautta. Kierrätyshiilivetyöljyä, jolla on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus ja jota kuvataan jäljempänä syötetään hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2 putkien 16 ja 1 kautta. Tuoreen syöttöhiilivedyn, kierrätyshiilivetyöljyn ja kaasumaisen vedyn annetaan reagoida hydrokrakkausvyöhykkeessä 2 olosuhteissa, jotka ovat riittävät konvertoimaan ainakin osan tuoreesta syöttöhiilivedystä alempana kiehuviksi hiilivedyiksi. Hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2 on pakattu yksi tai useampia kerroksia yllä kuvattua zeoliittista hydrokrakkauskatalyyttiä. Sopivat hydrokrakkausolosuhteet hydrokrakkausvyöhykkeelle 2 saattavat vaihdella seuraavissa rajoissa:

Hydrokrakkausolosuhteet

	<u>Laaaja-alue</u>	<u>Edullinen alue</u>
Lämpötila	230-450°C	260-413°C
Paine	3450-27600 kPa	6900-20700 kPa
Tilavuusvirtausnopeus tunnissa	0,2-20	0,5-10
Vedyn kierrätys	353-3530 m ³ /m ³	353-1764 m ³ /m ³

Hydrokrakkausvyöhykkeen 2 poistovirta poistetaan putken 3 kautta ja jäähdytetään normaalisti nestemäisten hiilivetyjen kondensoimiseksi lämmönvaihtovälineellä, jota ei ole esitetty. Kondensoitu hydrokrakkausvyöhykkeen poistovirta syötetään korkeapaine-erottimeen 4 putken 3 kautta. Kaasumainen, runsaasti vetyä sisältävä virta poistetaan korkeapaine-erottimesta 4 putken 6 kautta ja kierrätetään hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2 putkien 6 ja 1 kautta.

Kondensoidut, normaalisti nestemäiset hiilivedyt poistetaan korkeapaine-erottimesta 4 putken 5 kautta ja siirretään jakotislauskolonniin 7. Jakotislauskolonnissa 7 haluttu hiilivetytuote

erotetaan ja otetaan talteen putken 8 kautta. Raskas hiilivetyjäte, jonka kiehumisalue on suurempi kuin hiilivetytuotteella ja joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, erotetaan jakotislauskolonnissa 7 ja poistetaan putken 9 kautta kierrätysvirtana. Hiilivetykierrätysvirta siirretään putkien 9 ja 11 kautta adsorptiovyöhykkeeseen 13, joka sisältää sopivaa adsorptioainetta polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden hivenmäärien poistamiseksi hiilivetykierrätysvirrasta. Erityisen edullisia adsorptioaineita kuvataan yllä. Hiilivetykierrätysvirta, jolla on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus, siirretään adsorptiovyöhykkeestä 13 putkien 15, 16 ja 1 kautta hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2. Vaihtoehtoisesti hiilivetykierrätysvirta siirretään putkien 9 ja 10 kautta adsorptiovyöhykkeeseen 12. Hiilivetykierrätysvirta, jolla on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus, siirretään adsorptiovyöhykkeestä 12 putkien 14, 16 ja 1 kautta hydrokrakkausvyöhykkeeseen 2. Adsorptiovyöhykkeiden rakennetta mitä tulee tämän keksinnön käyttökelpoisuuden maksimointiin, on selostettu ja kuvattu yllä.

Seuraava kuvaileva toteutusmuoto esitetään tämän keksinnön prosessin kuvailemiseksi eikä sen ole tarkoitettu kohtuuttomasti rajoittavan keksinnön yleisesti laajaa suojapiiriä sellaisena, kuin se on esitetty liitteinä olevissa patenttivaatimuksissa.

Tämä kuvaus esittää tämän keksinnön edullista toteutusmuotoa.

Valittu syöttöraaka-aine on raskas tyhjökaasuöljy. Tämän syöttöraaka-aineen ominaispaine on 20° API, alkukiehumispiste 260°C , 50%:n kiehumispiste 480°C ja 90%:n kiehumispiste yli n. 566°C . Syöttöraaka-aine sisältää 2,7 paino-% rikkiä ja 0,2 paino-% typpeä.

Hydrokrakkausvyöhykkeeseen syötetään virta, jonka määrä on $6360 \text{ m}^3/\text{d}$ tuoretta syöttöä, johon on sekoitettu vetyä $1765 \text{ m}^3/\text{n}$ määrä/ m^3 syöttöraaka-ainetta ja $2400 \text{ m}^3/\text{d}$ kierrätyshiilivetyvirtaa, jota kuvataan jäljempänä.

Syöttöraaka-aine, nestemäinen hiilivetykierräte ja vety saate-
taan sitten kosketukseen kahden kiinteän katalyyttikerroksen
kanssa hydrokrakkausvyöhykkeessä. Ensimmäinen katalyyttikerros
koostuu piidioksidi-alumiinioksiditukiaineesta, joka sisältää
nikkeliä ja wolframia ja jota käytetään nesteen tilavuusvirtaus-
nopeudella n. 0,5 ja katalyytin keskilämpötilassa n. 385°C.
Toinen katalyyttikerros koostuu alumiinioksidi-zeoliitti Y-tuki-
aineesta, joka sisältää nikkeliä ja wolframia ja jota käytetään
nesteen tilavuusvirtausnopeudella n. 1 tunnissa ja katalyytin
keskilämpötilassa n. 350°C. Molempia katalyyttikerroksia käy-
tetään n. 16 530 kPa:n paineessa. Runsaasti vetyä sisältävä
kaasuvirta poistetaan korkeapaine-erottimesta ja kierrätetään
yhdessä tuoreen täydennysvedyn kanssa hydrokrakkausvyöhykkeeseen.
Korkeapaine-erottimesta tulevat nestemäiset hiilivedyt panoste-
taan jakotislauskolonniin, jossa alle n. 340°C:ssa kiehuvat hiili-
vedyt erotetaan ja poistetaan tuotteena. Tuotesaantojen yhteen-
veto esitetään taulukossa.

<u>Taulukko</u>	<u>Tuotesaantojen yhteenveto</u>
<u>Syöttöraaka-aine</u>	<u>Paino-%</u>
Tuore syöttö	100
Vety	<u>3</u>
Yhteensä	103
<u>Tuotteet</u>	<u>Paino-%</u>
Ammoniakki	0,2
Rikkivety	2,9
Kevyet kaasumaiset hiilivedyt	6,0
Kevyt & raskas polttoöljy	45,8
Keroseeni	17,7
Kevyt dieselöljy	11,5
Raskas dieselöljy	<u>18,9</u>
Yhteensä	103,0

Hiilivedyt, jotka kiehuvat yli n. 343°C:n lämpötilassa, pois-
tetaan jakotislauskolonnista ja niistä käytetään jäljempänä
nimitystä kierrätyshiilivety. Tämän kierrätyshiilivedyn havai-

taan sisältävän n. 150 WPPM polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä ja se saatetaan alaspäin virtaavassa muodossa kosketukseen aktiivihiihiadsorptioaineen kiinteään kerroksen kanssa olosuhteissa, joihin kuuluu nesteen tilavuusvirtausnopeus n. 3 tunnissa, n. 80°C:n lämpötila ja n. 1550 kPa:n paine. Kun kierrätys-hiilivety on saatettu kosketukseen adsorptioaineen kanssa, polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus on pienentynyt n. 97 prosentilla ja saatu vähän epäpuhtauksia sisältävä kierrätys-hiilivety syötetään sitten yhdessä tuoreen syöttöraaka-aineen ja vedyn kanssa hydrokrakkausvyöhykkeeseen, kuten yllä mainittiin.

Patenttivaatimukset

1. Katalyyttinen hydrokrakkausmenetelmä, joka käsittää seuraavat vaiheet:

(a) saatetaan hiilivetyisyöttöraaka-aine, jolla on taipumus muodostaa polynukleaarisia aromaattisia (PNA) yhdisteitä, hydrokrakkausvyöhykkeessä kosketukseen lisätyn vedyn ja metalliedisteisen kiteisen zeoliittihydrokrakkauskatalyytin kanssa hydrokrakkausolosuhteissa, jotka riittävät antamaan oleellisen konversion alempana kiehuviksi hydrokrakatuiksi tuotteiksi, mutta säilyttävät huomattavan määrän konvertoitumatonta hiilivetyöljyä ja myöskin saavat aikaan polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden muodostumista epäpuhtauksina,

(b) erotetaan konvertoitumaton hiilivetyöljy, joka sisältää osan polynukleaarisisista aromaattisista yhdisteistä, saadusta hiilivetypoistovirrasta, ja

(c) kierrätetään erotus osan konvertoitumaton hiilivetyöljy hydrokrakkausvyöhykkeeseen, tunnettu siitä, että

(i) hiilivetypoistovirta hydrokrakkausvyöhykkeestä kondensoidaan ja erotetaan alempana kiehuvaaksi hydrokrakatuksi hiilivetytuotteeksi ja konvertoitumattomaksi hiilivetyöljyksi, joka kiehuu korkeammalla kuin noin 340 °C ja sisältää jäännösmääriä polynukleaarisia, aromaattisia yhdisteitä;

(ii) vähintään osa polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä sisältävästä konvertoitumattomasta hiilivetyöljystä saatetaan kosketuksiin adsorbentin kanssa, joka pidättää selektiivisesti polynukleaariset aromaattiset yhdisteet; ja

(iii) kierrätetään konvertoitumaton, vaiheesta (ii) saatu hiilivetyöljy, jossa on pienentynyt polynukleaaristen aromaattisten yhdisteiden pitoisuus, hydrokrakkausvyöhykkeeseen.

2. Patenttivaatimukseen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu hiilivetyisyöttöraaka-aine koostuu tyhjo-kaasuöljystä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottua hydrokrakkausvyöhykettä pidetään n. 6 900 - 20 700 kPa:n paineessa.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottua hydrokrakkausvyöhykettä pidetään n. 260-413 °C:n lämpötilassa.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu metalliedisteinen kiteinen zeoliittihydrokrakkauskatalyytti koostuu synteettisestä faujasiitista.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu metalliedisteinen kiteinen zeoliittihydrokrakkauskatalyytti sisältää nikkeliä ja wolframia.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu adsorptioaine on piidioksidigeeli, aktiivihili, aktivoitu alumiinioksidi, piidioksidi-alumiinioksidigeeli, savi, molekyyliseula tai niiden seos.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että sanottu konvertoitumaton hiilivetyöljy, joka sisältää polynukleaarisia aromaattisia yhdisteitä, saatetaan kosketukseen sanotun adsorptioaineen kanssa olosuhteissa, joihin kuuluu n. 170-3450 kPa:n paine, 38-260 °C:n lämpötila ja nesteen tilavuusvirtausnopeus n. 0,5-400 tunnissa.

Patentkrav

1. Katalytiskt hydrokrackningsförfarande omfattande följande steg:

(a) kolvätechargerämne, som har benägenhet att bilda polynukleära aromatiska (PNA) föreningar, bringas i hydrokrackningszon i kontakt med tillsatt väte och med en metallbefrämjad kristallin zeolithhydrokrackningskatalysator under hydrokrackningsbetingelser, vilka räcker till att ge en väsentlig

omvandling till nedre kokande hydrokrackade produkter, men bevarar en märkbar mängd av oomvandlad kolväteolja och också bildar polynukleära aromatiska föreningar som kontaminanter, (b) separeras den oomvandlade kolväteolja, som innehåller en del av de polynukleära aromatiska föreningarna, från erhållna kolväteutloppsströmmen, och

(c) återförs den oomvandlade kolväteoljan av separerade delen till hydrokrackningszonen, kännetecknat av att

(i) kolväteutloppsströmmen från hydrokrackningszonen kondenseras och separeras till en nedre kokande hydrokrackad kolväteprodukt och till en oomvandlad kolväteolja, som kokar högre än cirka 340 °C och innehåller restmängder av polynukleära aromatiska föreningar;

(ii) minst en del av den oomvandlade kolväteoljan innehållande polynukleära aromatiska föreningar bringas i kontakt med en adsorbent, som selektivt kvarhåller polynukleära aromatiska föreningar; och

(iii) återförs den oomvandlade, från steget (ii) erhållna kolväteoljan med en reducerad koncentration av polynukleära aromatiska föreningar, till hydrokrackningszonen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda kolvätechagerämne består av vakuumgasolja.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda hydrokrackningszon hålls under ett tryck av c. 6 900 - 20 700 kPa.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda hydrokrackningszon hålls under en temperatur av c. 260-413 °C.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda metallbefrämjad kristallin zeolithhydrokrackningskatalysator består av syntetisk faujasit.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda metallbefrämd kristallin zeolithhydrokrackningskatalysator innehåller nickel och wolfram.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda adsorbent är kiseldioxidgel, aktivkol, aktiverad aluminiumoxid, kiseldioxid-aluminiumoxidgel, lera, molekylsikt eller en blandning därav.

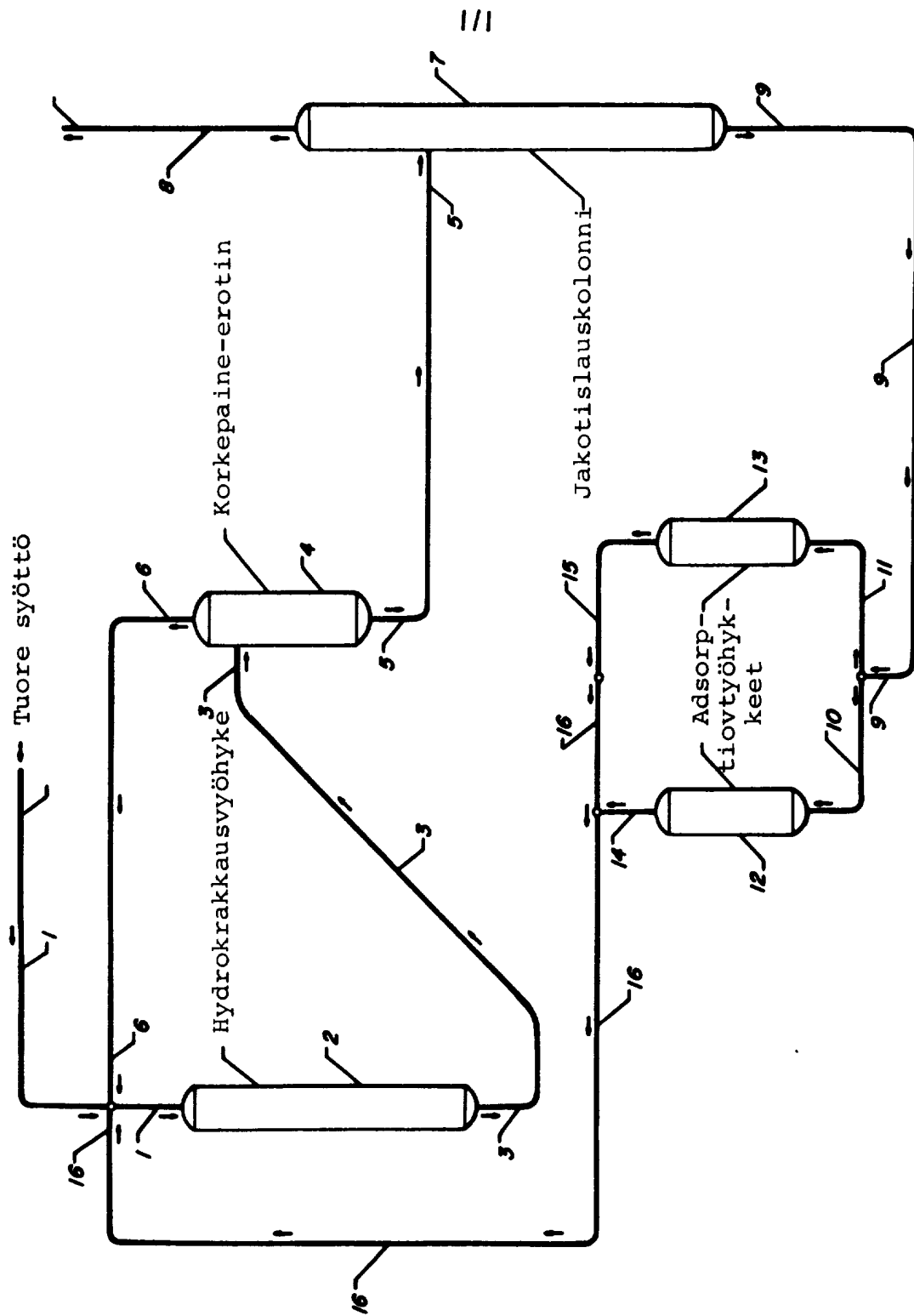
8. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att nämnda oomvandlade kolväteolja, som innehåller polynukleära aromatiska föreningar, bringas i kontakt med nämnda adsorbent under betingelser innefattande ett tryck av c. 170-3450 kPa, en temperatur av 38-260 °C och vätskans volymströmningshastighet av c. 0,5-400 per timme.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 066 287 (C 10 G 67/06).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 983 668 (208-95), 3 619 407 (C 07 C 15/00).

78727



78727