



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.12.74 (P. 176901)

Pierwszeństwo: 28.12.73 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1979

Int. Cl.² C10G 11/18
B01J 8/18

CZ. I. ELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób regenerowania katalizatora i urządzenie do regenerowania katalizatora

Przedmiotem, wynalazku jest sposób regenerowania katalizatora i urządzenie do regenerowania katalizatora.

Znany jest sposób regenerowania katalizatora fluidalnego z polskiego opisu patentowego nr 82 145, według którego zużyty katalizator razem ze świeżym gazem regeneracyjnym wprowadza się do pierwszej warstwy fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora w strefie regeneracji, gdzie koks osadzony na zużytym katalizatorze częściowo utlenia się, przy czym powstaje częściowo zużyty gaz regeneracyjny zawierający CO i częściowo zregenerowany katalizator zawierający resztkowy koks.

Następnie częściowo zregenerowany katalizator i częściowo zużyty gaz regeneracyjny wprowadza się do przewodu wznosnego, w celu przetransportowania warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora, w strefie regeneracji, w którym tlenek węgla utlenia się do dwutlenku węgla a do strefy regeneracji wprowadza się płynne paliwo w ilości wystarczającej do uzyskania, w trakcie utleniania, zregenerowanego katalizatora, ogrzanego do temperatury 677 do 700°C. Zregenerowany katalizator oddziela się od zużytego gazu regeneracyjnego i wprowadza do drugiej warstwy fluidalnej o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora, z której zawraca się go do strefy reakcyjnej.

2

W znanym urządzeniu do regenerowania zużytego katalizatora fluidalnego zużyty katalizator wprowadza się przez przewód wylotowy do pierwszej warstwy ziarnistego katalizatora mającego określony poziom, który tworzy przejściowy obszar znajdujący się między pierwszą warstwą katalizatora a rurą wznosną. Regulowany strumień świeżego gazu regeneracyjnego wprowadza się przez inny przewód do pierwszej warstwy ziarnistego katalizatora, przez urządzenie rozdzielające, które umożliwia lepsze rozproszenie świeżego gazu regeneracyjnego w warstwie katalizatora.

Utlenienie osadów węglistych aż do uzyskania resztkowej pozostałości koksu odbywa się, w znanym urządzeniu, w warstwie o dużym zagęszczeniu katalizatora, gdzie częściowo zużyty gaz regeneracyjny i fluidalny regenerowany katalizator przenieszone są z pierwszej warstwy katalizatora, przez obszar przejściowy do rury wznosnej, w której odbywa się utlenianie tlenku węgla z wytworzeniem zużytego gazu regeneracyjnego, w którym ciepło wytworzone podczas spalania tlenku węgla na dwutlenek węgla dostarczone jest do katalizatora.

Wadą znanego sposobu regenerowania zużytego katalizatora fluidalnego jest to, że regulacja temperatury w strefie regenerowania lub strefie spalania koksu jest bardzo trudna, co wpływa na obniżenie sprawności spalania tlenku węgla w części regenerującej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie niedogodności znanego sposobu regenerowania katalizatora przez opracowanie sposobu i konstrukcji urządzenia, za pomocą którego można by uzyskać wysoką sprawność regenerowania.

Istota wynalazku przejawia się w tym, że część zregenerowanego katalizatora o temperaturze 690 do 800°C kieruje się z powrotem do strefy utleniania koksu, w celu podwyższenia temperatury gęstego złoża katalizatora i aktywowania jego przyspieszonego utleniania, podczas gdy pozostałą ilość zregenerowanego w wysokiej temperaturze katalizatora doprowadza się do strefy reakcyjnej, gdzie gorący katalizator miesza się ze świeżym węglowodorem zasilającym.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku następuje szybka regeneracja zużytego katalizatora, przy czym tlenek węgla ulega całkowitemu spalaniu i przemianie na CO₂. Zregenerowany katalizator i świeży gaz regenerujący lub ciecz palną wprowadza się do strefy przemiany CO i utlenia się wraz z zawartością CO na CO₂, przy czym przynajmniej część uzyskanego w ten sposób ciepła przekazuje się do katalizatora. Katalizator i zużyty gaz regenerujący, zostają, przy opuszczeniu strefy przemiany CO, od siebie oddzielone, przy czym zregenerowany katalizator kierowany jest do kolektora. Część katalizatora kierowana jest przy tym ponownie do komory spalania, w celu podniesienia temperatury i zwiększenia szybkości utleniania koksu oraz szybkości utleniania CO. Pozostała część zregenerowanego katalizatora kierowana jest do strefy reakcji. Powrót zregenerowanego katalizatora do komory spalania zwiększa szybkość utleniania koksu i przemiany CO na CO₂ oraz umożliwia budowę mniejszych urządzeń. Temperaturę w komorze spalania reguluje się przez zastosowanie recyrkulacji zregenerowanego katalizatora z komory przemiany CO na CO₂ do komory spalania.

W celu umożliwienia przenoszenia katalizatora z komory przemiany CO na CO₂ i uzyskania temperatury w zakresie 690 do 800°C, utrzymuje się szybkość powierzchniową gazu w strefie utleniania koksu od 0,9 do 3 m/sek., podczas gdy szybkość gazu w strefie przemiany CO na CO₂ utrzymuje się w zakresie 3 do 7,5 m/sek. Czas przebywania katalizatora w urządzeniu wynosi poniżej 2 min., a czas przebywania gazu regenerującego poniżej 10 sek., przy czym zregenerowany katalizator zawiera około 0,01 do 0,15% ilości wagowej koksu.

Ciśnienie w urządzeniu podczas regenerowania katalizatora utrzymuje się w zakresie od 1 do 4,4 kG/cm² lub korzystniej 1,7 do 3,7 kG/cm². Część zregenerowanego katalizatora zgromadzona w zgęszczonej warstwie i zwrócona do strefy utleniającej koks stanowi 5 do 130% ilości zużytego katalizatora wchodzącego do strefy utleniania. Powrót gorącego zregenerowanego katalizatora do komory spalania zwiększa szybkość utleniania koksu i przemiany CO na CO₂, co umożliwia budowę mniejszych urządzeń. Rozdzielenie utleniania koksu od utleniania CO umożliwia uzyskanie zregenerowanego katalizatora o mniejszej pozostałości koksu, o wyższej jego aktywności oraz odzyskanie przynajmniej części ciepła, otrzymywanego podczas spalania CO, i zużycie go

w dalszym procesie.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że eliminuje się zanieczyszczanie środowiska przez CO bez potrzeby stosowania dodatkowego urządzenia do spalania CO, i odzyskuje się przynajmniej część ciepła, które zużywa się w dalszym procesie. Urządzenie do regenerowania katalizatora, wykonane według wynalazku, zawiera komorę spalania wyposażoną w pionowy przewód rurowy, połączony z poziomym przewodem rurowym doprowadzonym do komory przemiany CO na CO₂, która połączona jest przy tym z komorą spalania przewodem rurowym wyposażonym w zawór regulacyjny.

Urządzenie wykonane według wynalazku przedstawione jest na rysunku, na którym uwidoczniono komorę 1 do spalania gazu, komorę 2 przemiany CO na CO₂, przewód 3 i przewód 6 do powrotnego kierowania katalizatora. Przewód 7, połączony z boczną częścią komory 1, doprowadza do tej komory zużyty katalizator a przewód 10 połączony z dolną częścią komory 1 doprowadza świeży regenerujący gaz. Komora 1 wypełniona jest do górnej powierzchni 8 warstwą katalizatora 4, pod którym wewnątrz komory umieszczone jest urządzenie rozdzielcze 11 umożliwiające lepsze rozproszenie świeżego gazu doprowadzanego przewodem 10.

Utlenianie koksu zawartego w katalizatorze odbywa się w warstwie 4 katalizatora, gdzie powstaje częściowo zużyty gaz regenerujący oraz zregenerowany katalizator, przechodzący do przewodu 3. W przewodzie tym odbywa się zasadniczo pełna przemiana CO na CO₂, w wyniku czego powstaje zużyty gaz regenerujący. Przynajmniej część ciepła uzyskanego ze spalania CO przekazywana jest zregenerowanemu katalizatorowi. Przewód 3 z wewnętrzną przestrzenią 3C zawiera pionową część 3A oraz poziomą część 3B, które połączone są ze sobą pod kątem prostym. Wylot 9 komory 1 połączony jest z dolnym końcem pionowej części 3A przewodu 3. Mieszanina zużytego gazu regenerującego i zregenerowanego katalizatora kierowana jest z pionowej części 3A przewodu 3 do poziomej części 3B, skąd przez wylot 16 przechodzi do kolektora 2. Wylot 16 może zawierać jeden lub kilka otworów, przez które katalizator i gaz regenerujący kierowane są do kolektora 2.

Na górnym końcu pionowej części 3A umieszczono pokrywę 3D w sposób taki, że nad poziomą częścią 3B utworzono pewną przestrzeń. Przestrzeń tą wypełnia się katalizatorem i gazem tworząc „poduszkę gazową” uniemożliwiającą ścieranie się górnego końca pionowej części 3A w miejscu skierowania cząsteczek katalizatora z części pionowej do części poziomej przewodu 3. Do przestrzeni 3C przewodu 3 może być doprowadzony przez przewód 12 i rozdzielacz 13 czynnik palny, na przykład gaz opałowy lub strumień płynnego węglowodoru, doprowadzonego przez dodatkowy przewód 12 i rozdzielacz 13. Spalanie czynnika palnego niezbędne jest przy rozruchu urządzenia w celu podwyższenia temperatury w przestrzeni 3C do wysokości umożliwiającej utlenianie CO, lub podwyższenia temperatury cząsteczek katalizatora przechodzących przez przewód do wysokości niemożliwej do osiągnięcia

przy spalaniu tylko samego CO. Z tych samych względów możliwe jest dodanie czynnika palnego również i do komory 1, co jednak na rysunku nie jest pokazane.

Do przestrzeni 3C można również wprowadzić przez przewód 14 i rozdzielacz 15 dodatkową ilość świeżego gazu regenerującego. Gaz ten może również zawierać tlen podtrzymujący spalanie wprowadzonego dodatkowo świeżego gazu lub spalanie CO znajdującego się w przewodzie 3. Komora 2 zawierająca zregenerowany katalizator posiada przestrzeń 17 rozdzielającą zmieszane ze sobą składniki gazowe. Przestrzeń ta znajduje się w górnej części komory 2, gdzie umieszczone są separatory cyklonowe. Zgęszczona warstwa zregenerowanego katalizatora 5 ma powierzchnię w miejscu 26 dolnej części komory. Komora 2 podobna jest do powszechnie używanych regeneratorów jednozbiornikowych. W komorze tej możliwe jest przeprowadzenie procesu, według niniejszego wynalazku, przez zmianę znanego typu regeneratora na komorę odbierającą zregenerowany katalizator, dodanie komory spalania i przewodu przejściowego oraz elementów służących do zawracania zregenerowanego katalizatora. Do przestrzeni 17 doprowadzona jest pozioma część 3B przewodu 3. Wylot 16 przewodu 3 znajduje się w komorze 2 nad powierzchnią 26 warstwy 5, połączonej z separatorem katalizatora i gazu regenerującego, to jest z przestrzenią rozdzielającą lub połączonymi równolegle lub szeregowo separatorami cyklonowymi. W urządzeniu uwidocznionym na rysunku zastosowano połączenie przestrzeni 17 z cyklonowymi separatorami 19 i 23. Odchylona pod pewnym kątem płytka 18 powoduje kierowanie katalizatora i gazu z wylotu 16 w dół do zbiornika, podczas gdy zużyty gaz regenerujący przechodzi do cyklonowego separatora 19 przez otwór 20. Gaz z separatora 19 przechodzi do separatora 23 przewodem 22, a oddzielony katalizator przechodzi przez przewody 21 i 25 do warstwy 5. Zużyty gaz regenerujący wychodzi z separatora 23 i zbiornika 2 przewodem 24.

Taki układ umożliwia zastosowanie separatorów znajdujących się w istniejącym regeneratorze bez zmiany ich położenia, co upraszcza przeróbkę istniejącego regeneratora w celu wykorzystania procesu według niniejszego wynalazku.

Zastosowanie przewodu przejściowego 3 posiadającego części pionową 3A i poziomą 3B oraz wprowadzenie części poziomej 3B z boku urządzenia, umożliwia wykorzystanie istniejącego jednozbiornikowego urządzenia regeneracyjnego, bez zmiany jego położenia, jako komory zbierającej zregenerowany katalizator, co obniża koszty budowy.

Komora 2 jest tak umieszczona względem komory 1 spalania, że przynajmniej część gęstej warstwy katalizatora w komorze zbierającej położona jest powyżej gęstej warstwy katalizatora w komorze spalania. Zapewnia to przepływ gorącego, zregenerowanego katalizatora od komory zbierającej do komory spalania. Wymagane to, wraz ze stałym położeniem starego regeneratora jednozbiornikowego, określa kształt przewodu przejściowego, lub strefy spalania CO oraz jego wchodzenie z boku do komory zbierającej. Uzyskuje się w ten sposób

wymagane wzajemne położenie elementów bez konieczności zmiany położenia stosowanego obecnie jako komora zbierająca, starego regeneratora.

Znajdująca się w komorze 2 gęsta warstwa katalizatora służy do jego uszczelniania i zapewnienia jednokierunkowego przepływu zregenerowanego katalizatora z komory 2 do komory spalania 1 oraz do strefy reakcji. Zregenerowany katalizator może być oddzielony od gazu regenerującego przez czynnik rozdzielający przechodzący nad deflektorami w strefie 27 rozdzielacza. Czynnik rozdzielający na przykład przegrzaną parę doprowadza się do strefy 27 przez przewód 29.

Gorący zregenerowany katalizator przesuwany się w dół i wychodzi przez stożkową kształtkę 30, przewód 6 i zawór 31 do komory spalania 1 w celu regulacji jej temperatury a zatem szybkości utleniania koksu.

Zawór 31 jest zaworem zasuwowym, uruchamianym przez regulator temperatury w strefie utleniania koksu. Przewód 6 może być jeden lub kilka z zaworami lub bez zaworów, przy czym może to być inne dowolne urządzenie, zdolne do przepuszczania katalizatora z regulowaną szybkością z komory 2 do komory spalania 1.

Pozostała ilość katalizatora powraca z komory 2 do strefy reakcji przez przewód 32 i zasuwowy zawór 33.

„Zużytym katalizatorem” jest katalizator usunięty ze strefy reakcji ze względu na spowodowaną przez osady koksu zmniejszoną jego aktywność. Katalizator ten może zawierać do 5% wagowo koksu, zwykle 0,5 do 1,5% wagowo.

„Katalizatorem zregenerowanym” jest katalizator, z którego wypalono większość koksu. Regeneracja w procesie według niniejszego wynalazku umożliwia uzyskanie zawartości koksu 0,01 do 0,2% wagowo, lub nawet 0,01 do 0,1%.

„Gazem regenerującym” jest jakikolwiek gaz stykający się z katalizatorem podczas procesu regeneracji. Może to być gaz zawierający tlen, na przykład powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen, doprowadzone do regeneratora w celu utleniania koksu na zużytym katalizatorze.

„Częściowo zużytym gazem regenerującym” jest gaz, który zetknął się z katalizatorem i zawiera w związku z tym mniej wolnego tlenu, niż świeży gaz regenerujący. Częściowo zużyty gaz regenerujący zawiera zwykle wodę, azot, tlen, tlenek węgla i dwutlenek węgla.

„Pełne spalanie CO” oznacza, że zawartość CO w gazie wylotowym wynosi około 2000 ppm a na ogół jest niższa od 500 ppm.

„Zużytym gazem regenerującym” jest gaz regenerujący wychodzący po procesie regeneracji, zawierający mniej niż 2000 ppm tlenku węgla, dwutlenku węgla, azotu i wody oraz od kilku dziesiątych do 15% molowo wolnego tlenu. Zużyty gaz regenerujący zawiera na ogół mniej niż 500 ppm CO.

„Komora spalania” jest to strefa zawierająca jedną lub więcej gęstych warstw katalizatora, gdzie następuje utlenianie większej części koksu. „Strefą przemiany CO” jest strefa, gdzie następuje przemiana CO i uzyskuje się zużyty gaz regeneru-

jący. „Kolektor” jest to strefa w której znajduje się ułożony w jednej lub więcej gęstych warstwach zregenerowany katalizator, które to warstwy służą do uszczelniania oraz określania wielkości spadku ciśnienia. Część znajdującego się w tej strefie zregenerowanego katalizatora jest recyrkulowana do komory spalania a reszta powraca do strefy reakcji.

W procesie według niniejszego wynalazku następuje wydajna regeneracja zużytego katalizatora do bardzo niskiego poziomu szczątkowego koksu, przy czym wytworzony CO ulega całkowitemu spalaniu na CO₂. Zużyty katalizator jest wprowadzony do komory spalania w celu wytwarzania zregenerowanego katalizatora oraz częściowo zużytego gazu regenerującego. Zregenerowany katalizator oraz gaz regenerujący wchodzi następnie do strefy przemiany CO, gdzie odbywa się utlenianie CO a przynajmniej część uzyskanego przy tym ciepła zostaje przekazana katalizatorowi. Czas przebywania katalizatora w strefie przemiany CO jest wystarczająco krótki aby uniemożliwić dalsze utlenianie pozostałości koksu i dodatkowo wytwarzanie CO. Opuścił strefę przemiany CO katalizator i zużyty gaz regenerujący zostają rozdzielone a gorący, zregenerowany katalizator zostaje skierowany do kolektora. Jego część wraca ponownie do komory spalania w celu podniesienia jej temperatury a zatem zwiększenia szybkości utleniania koksu, pośrednio również szybkości utleniania w strefie przemiany CO. Pozostałość zregenerowanego katalizatora zostaje skierowana do strefy reakcji.

Podany niżej przykład przedstawia korzyści, wynikające z recyrkulacji gorącego, zregenerowanego katalizatora z kolektora do komory spalania, przy czym podane w przykładzie ilości dotyczą działania regeneratora FCC bez recyrkulacji oraz z recyrkulacją.

Zestawienie parametrów regeneracji

Recyrkulacja zregenerowanego katalizatora	Nie	Tak
Temperatura strefy reakcji	520	518
Przemiana w strefie reakcji, % objętościowo	74,0	76,5
Temperatury w procesie regeneracji, °C		
Komora spalania	629	674
Wlot do strefy przemiany CO	653	899
Wylot strefy przemiany CO	728	745
Kolektor	706	743
Zużyty gaz regenerujący	791	759
Szybkość powierzchniowa w komorze spalania, m/s	1,0	1,1
Gęstość warstwy w komorze spalania, kg/l	0,096	0,104
Zawartość węgla w zregenerowanym katalizatorze, % wagowo	0,14	0,04
Zużycie oleju przez płomień, l/godz.	26	0

Wyniki analizy zużytego gazu regenerującego		
CO, mol %	1520	60
CO ₂ , mol %	15,9	16,0
O ₂ , mol %	0,3	1,6

5 Jak wynika z przykładu, różnice temperatur są znaczne, przy czym temperatury wlotowe do komory spalania i strefy przemiany CO wzrosły o około 45%, temperatura wylotowa ze strefy przemiany CO wzrosła o 17°C, temperatura kolektora wzrosła o 37°C a temperatura gazu wylotowego zmalała o 32°C.

10 Wyższa temperatura komory spalania i wynikająca z niej większa szybkość utleniania koksu, spowodowały zmniejszenie ilości pozostałości węgla w zregenerowanym katalizatorze z 0,14% wagowo do 0,04% wagowo. Gęstość warstwy w komorze spalania wzrosła o około 8%.

15 Ze względu na szybsze utlenianie CO w strefie jego przemiany, spowodowane przez wyższą temperaturę, zawartość CO w gazie wylotowym spadła z 1520 na 60 ppm. Wyrazem mniejszego stężenia CO jest również mniejsza różnica temperatur między wylotem strefy przemiany CO a zużytym gazem regenerującym. Recyrkulacja zregenerowanego katalizatora spowodowała zwiększenie temperatury na tyle, że możliwa stała się rezygnacja z dodawania oleju do płomienia po rozpoczęciu recyrkulacji.

Zastrzeżenia patentowe

30 1. Sposób regenerowania katalizatora zanieczyszczonego koksem, usuwanego ze strefy reakcyjnej, przez utlenienie koksu osadzonego na katalizatorze, przy czym zużyty katalizator i świeży gaz regeneracyjny zawierający tlen wprowadza się do strefy utleniania koksu w temperaturze 675 do 760°, z której zregenerowany katalizator oraz zawierający tlenek węgla gaz regeneracyjny wprowadza się do strefy utleniania tlenku węgla, gdzie zawartość tlenku węgla w gazie jest utleniana poniżej 500 ppm, a temperatura zregenerowanego katalizatora podwyższona w zakresie 690 do 800°C, po czym zregenerowany gorący katalizator zostaje oddzielony od gazu regeneracyjnego i zgromadzony w postaci gęstego złoża, **znamienny tym**, że część zregenerowanego katalizatora o temperaturze 690 do 800°C kieruje się z powrotem do strefy utleniania koksu w celu podwyższenia temperatury gęstego złoża katalizatora i aktywowania jego przyspieszonego utleniania, podczas gdy pozostałą ilość zregenerowanego, o wysokiej temperaturze, katalizatora doprowadza się do strefy reakcyjnej, gdzie gorący katalizator miesza się ze świeżym węglowodorem zasilającym.

45 2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gaz regenerujący lub ciecz palną wprowadza się do strefy przemiany CO i utlenia się wraz z zawartością CO na CO₂.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część zregenerowanego katalizatora zgromadzona w zgęszczonej warstwie i zwrócona do strefy utleniającej koks stanowi 5 do 150% ilości zużytego katalizatora wchodzącego do strefy utleniania.

60 4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że temperaturę w komorze spalania reguluje się przez stosowanie recyrkulacji zregenerowanego kataliza-

tora z komory przemiany CO na CO₂ do komory spalania.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator w urządzeniu utrzymuje się w czasie poniżej 2 min., a gaz regeneracyjny w czasie poniżej 10 sek.

6. Urządzenie regenerowania katalizatora, składające się z komory zawierającej zużyty katalizator w postaci pierwszej warstwy fluidalnego złoża o dużym zagęszczeniu ziarnistego katalizatora, zaopatrzonej w przewód wznosny do transportu warstwy fluidalnej o małym zagęszczeniu katalizatora, komory zawierającej zregenerowany katalizator zaopatrzonej w zespół do oddzielania katalizatora

i gazu regeneracyjnego, w której zregenerowany katalizator tworzy drugą warstwę o dużym zagęszczeniu katalizatora, **znamiennie tym**, że komora spalania (1) wyposażona jest w przewód rurowy (3) z częścią pionową (3A) i częścią poziomą (3B) doprowadzoną do komory (2) przemiany CO na CO₂, połączonej z komorą spalania (1) przewodem rurowym (6) wyposażonym w zawór regulacyjny (31).

10 7. Urządzenie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że w wewnętrznej części (17) komory (2), poniżej powierzchni (26) warstwy (5) zregenerowanego katalizatora, umieszczono stożkową kształtkę (30) połączoną z przewodem (6).

