

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 129150



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 10 g 23/02
B 01 j 11/02

(52) Kl. 23b-1/05
12g-11/02

(21) Patentsøknad nr. 2351/70

(22) Inngitt 17.6.1970

(23) Løpedag 17.6.1970

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 21.12.1970

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 4.3.1974

(30) Prioritet begjært fra: 19.6.1969 USA,
nr. 834856

-
- (71)(73) TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, (a Corporation of Delaware),
135 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, USA.
- (72) William Ray Coons, Jr., 2116 Caroline Avenue, Port Arthur, Tex.,
Gerald Verdell Nelson, 3208 Moor Drive, Nederland, Tex. og
Glenn Cooper Wray, 1207 Ridgeway, Dyersburg, Tenn. alle: USA.
- (74) Bryns Patentkontor A/S
- (54) Fremgangsmåte for regenerering av et katalysatorsjikt
benyttet ved hydroavsvovling av restoljer.

Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåte for regenerering av katalysatorer som brukes for fremstilling av oljer med redusert svovelinhold fra restholdige petroleumoljer.

En fremgangsmåte for fremstilling av slike oljer er beskrevet i britisk patent 1.194.960. I korthet består denne fremgangsmåte i å føre restoljer over spesielle avsvovlingskatalysatorer med forhøyet temperatur og trykk under hydrogenatmosfære.

For å kompensere for katalysatordeaktivering som finner sted når anlegget er i drift, er det vanlig fremgangsmåte gradvis å øke reaktortemperaturen. Denne økning i temperatur følges

129150

imidlertid av en øket avsetningshastighet for forurensninger på katalysatoren og følgelig til hurtigere deaktivering av katalysatoren. Derfor må man med mellomrom stenge anlegget for å regenerere eller bytte ut katalysatoren når reaktortemperaturen er øket til den maksimale grense som anlegget tåler eller når det fremstilles uønsket store mengder lavtkokende fraksjoner. For å holde utgiftene nede bør katalysatoren regenereres in situ og brukes på nytt. Hittil har man antatt at vanlig teknikk alene var tilstrekkelig til å gjenopprette aktiviteten for avsvovlingskatalysatorer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte for regenerering av et katalysatorsjikt benyttet ved hydroavsvovling av restoljer med høyt karbon- og metallinnhold, hvilken katalysator omfatter 1-20 vekt-% av en gruppe VIII-metallforbindelse og 5-40 vekt-% av en gruppe VI-metallforbindelse og har et overflateareal på 250-400 m²/g, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at man fortløpende bringer nevnte katalysatorsjikt i kontakt med hydrogen og en destillatolje som koker i området 46° - 593°C og inneholder mindre enn 1,0 vekt-% "Conradson"-karbonrest ved et trykk på 0 - 210 kg/cm², en temperatur på 316° - 427°C og i en mengde på 0,1 - 20,0 vektdeler charge per time per vektdel katalysator; renser med hydrogen; avkjøler katalysatorsjiktet og spyler deretter med en inert gass; dampbehandler sjiktet og brenner det dampbehandlede sjikt med en luft-dampblanding ved en maksimal sjikttemperatur på under 427°C, men ved en tilstrekkelig høy temperatur til å fjerne olje og karbonholdige avsetninger fra sjiktet uten å sintre forurensende metaller på dette eller foranledige utstrakt reduksjon av katalysatorens overflateareal.

Man har funnet det gunstig å holde katalysatortemperaturen så lav som mulig, men høy nok til at man oppnår ønskede forbrenningsreaksjoner, idet lokale katalysator-pellet-temperaturer da blir minimale.

Katalysatorer som regenereres på denne måte og omfattende metallforbindelser fra gruppe VIII kan være i form av f.eks. oksyder eller sulfider av kobolt, jern eller nikkel, eller blandinger av disse, i forbindelse med metallforbindelser fra gruppe VI som f.eks. oksyder eller sulfider av molybden eller wolfram. Metallforbindelsene fra gruppe VIII foreligger i en mengde på

fortrinnsvis 2-10%, av katalysatormassen. Metallforbindelsene fra gruppe VI foreligger i mengder på fortrinnsvis 7-20% av katalysatormassen. De aktive hydrogeneringskomponenter bæres på ildfaste uorganiske oksyder som aluminiumoksyd, zirkoniumoksyd, magnesiumoksyd eller blandinger av slike i forbindelse med 2-30% silisiumoksyd. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lar seg spesielt anvende på katalysatorer som omfatter nikkel og wolfram, kobolt og molybden eller nikkel og molybden på ildfast bærer-materiale. Katalysatoren har som nevnt et overflateareal på 250 - 400 m²/g, og har fortrinnsvis et porevolum på 0,6 til 0,8 cm³/g.

Ved utførelse av foreliggende fremgangsmåte stanses rest-charge-strømmen til en reaktor, og man innfører en destillatolje-charge over katalysatoren. Denne destillatolje kan bestå av nafta, kerosen, dieseloljer, lette, middels eller tunge direkte-destillerte eller katalyse-sirkulerte gassoljer. Oljedestillatet føres over katalysatorsjiktet sammen med hydrogenet ved de nevnte temperatur- og trykkbetingelser i tilstrekkelig lang tid til at mesteparten av restoljene og avsetninger og forurensninger som er løst bundet til katalysatoren fjernes. Kontakttider på mellom 1 og 24 timer er tilstrekkelig for vask av katalysatoren, selv om lengre tid kan brukes. Man bør være omhyggelig slik at man unngår driftsforhold som kan føre til dannelse av ytterligere karbonholdige avsetninger på katalysatorsjiktet ved "forkoksing" eller polymerisering av oljedestillater.

Fremgangsmåtens neste trinn består i å spyle katalysatoren med hydrogen, avkjøle den til ca. 260°C, avlaste trykket og deretter gjennomspyle med inert gass som f.eks. nitrogen. Hydrogen-spylingen tjener til å fjerne oljedestillatet og andre stoffer som ellers ville brenne under luftforbrenningstrinnet, og nitrogen-spylingen fjerner hydrogenet.

Katalysatoren dampbehandles for å fjerne destillatolje og eventuelle andre avsetninger som opprinnelig befant seg løst bundet til katalysatoren eller som er overført fra sterkt bundet form til løst bundet form under påvirkning av oljedestillatet brukt ved katalysatorvaskingen. Slike avsetninger omfatter koks, polymerer, asfalholdige stoffer eller asfaltener som er oppløst i destillatoljen eller tiltrekkes fra katalysatoren ved fysisk omrøring og

129150

bevegelse av destillatoljen. Som det vil fremgå nedenfor er det gunstig å fjerne så mye olje og avsetninger som mulig før katalysatoren underkastes luftforbrenning. De beste betingelser for dampbehandling i henhold til oppfinnelsen er: Temperaturer på $204 - 427^{\circ}\text{C}$, trykk på $0 - 14 \text{ kg/cm}^2$ og $0,01 - 20,0 \text{ kg}$ damp pr. kg katalysator pr. time. Behandlingstider på mellom 1 og 48 timer er gunstige, men lengre perioder kan brukes om ønsket. Under dampbehandlingen kan man på kjent måte gjenvinne metallforurensningene, spesielt tungmetallene.

Etter at katalysatoren er dampbehandlet, gjennomføres en luftforbrenning for å fjerne mesteparten av katalysatorforurensningene i form av gassformige forbrenningsprodukter. For dette formål er det gunstig å bruke en blanding av damp og luft som bevirker overføring til forbrenningsprodukter. Luftforbrenningen bør startes ved 316°C ved inngående katalysatorsjikt, med en maksimumstemperatur langs forbrenningsfronten på 427°C og fortrinnsvis under 399°C . Man kan regulere forbrenningsfronten ved å regulere inngangstemperaturen og oksygenkonsentrasjonen i damp-luftblandingen. Inngangstemperaturen bør holdes over 204°C og fortrinnsvis over 260°C mens forbrenningen foregår. Under begynnelsen av avbrenningen, bør oksygenkonsentrasjonen ved reaktorinnløpet holdes under $1,0 \text{ mol-\%}$, og fortrinnsvis under $0,5 \text{ mol-\%}$. Etter at forbrenningsfronten har beveget seg gjennom sjiktet, økes katalysatorsjikts-inngangstemperaturen til 371°C og forbrenningsfronten bringes på nytt til å bevege seg gjennom sjiktet idet man holder maksimaltemperaturen under 427°C og fortrinnsvis under ca. 399°C .

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Tabell I

Forsøk med fødingsolje.

Charge nr:	1	2	3
Beskrivelse:	Sirkulasjons- gassolje	Atm. destillert råolje fra Lago Medio	Atm. destillert råolje fra Lago Medio
Spesifikk vekt °API ved 15,5°C	28,3	20,2	21,0
Svovel, vektprosent (røntgen)	0,18	1,85	1,74
Karbonrest, vektprosent (Conradson)	0,05	7,8	7,2
Uoppløst i n-pentan, vektprosent *	0,003	4,7	4,5
Kinematisk viskositet, CS ved 37,5°C	5,94	269,59	192,22
ved 99°C	1,83	18,12	15,50
Kokepunktområde, °C			
startkokepunkt	392	453	477
10 vol. %	508	632	586
50 vol. %	626	888	877
90 vol. %	718	--	--
sluttkokepunkt	760+	--	--
Metaller, PPM (røntgen)			
nikkel (Ni)	0,1	19,0	19,0
V	0,1	188,0	188,0
Fe	0,1	2,0	1,0

*) Uoppløselige stoffer i n-pentan for en olje er et mål på asfalteninnholdet.

129150

129150

Tabell II.Forsøk med frisk katalysator.

Type	Co-Mo på SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Ekstrudat-størrelse, mm	1,6
Spesifikk overflate, m ² /g	312
Porevolum, cm ³ /g	0,66
Knusestyrke, kg	5,8
Volumvekt, kg/m ³	690
C-innhold "Leco"	0,45
Svovelinhold "Leco"	0,95
Sammensetning, vektprosent:	
Ni x)	--
Co x)	2,1
Mo	11,0
SiO ₂ , vektprosent	3,9
Al ₂ O ₃ , "	resten

x) som oksyd.

Eksempel I.

De følgende eksempler viser de gunstige virkninger av den nye regenereringsprosess for gjenvinning av aktiviteten hos en katalysator som er brukt til hydrogenering av restholdige oljer.

En atmosfærisk redusert råolje (charge nr. 2 i tabell I) ble innført over kobolt-molybden på Al₂O₃-SiO₂-katalysatoren vist på tabell II under samme betingelser som anført for forsøk 1 i tabell III. Som vist oppviser katalysatoren gode avsvovlings- og hydrogenerings-krakkings-effekter (målt ved hjelp av API-spesifikk vekt) ved en katalysatorlevetid på 84 timer. Forsøket ble gjennomført til en total katalysatorlevetid på 314 timer, hvorefter forsøk 2 ble utført. Som vist hadde desulfurering (avsvovling) og hydrokrakkingseffekten for katalysatoren avtatt vesentlig under kjøringen med restholdige oljer.

Etter at katalysatorenheten var brukt i 1654 timer ble katalysatoren regenerert på følgende måte:

129150

- 1) Katalysatoren ble vasket med en gassolje (charge I i tabell I) i 25 timer ved 371°C , 0,5 vol. olje/vol. katalysator/time, 123 kg/cm^2 og 1300 l reaktorgass/l charge ($86,2\% \text{ H}_2$).
- 2) Reaktoren ble deretter spylt med hydrogen, trykket avlastet og man spylte med nitrogen. Katalysatoren ble deretter tatt ut. Mengden av svovel, karbon og forurensende metaller avsatt på katalysatoren utgjorde 49,6 vekt-% av den opprinnelige vekten for redusert katalysator. Av de 49,6% vektøkning utgjorde karbon 24,4 vekt-%, svovel 14,6% og forurensningsmetaller (Ni, V, Fe, Cr, etc.) 10,6%. Mengden forurensende metaller tilbake på katalysatoren utgjorde 100% av den mengde som var fjernet fra chargen og avsatt på katalysatoren. Brukt katalysator (uten ytterligere behandling) hadde et overflateareal på $46 \text{ m}^2/\text{g}$. Brukt katalysator hadde et overflateareal på $85 \text{ m}^2/\text{g}$ etter brenning eller kalsinering av en prøve i 2 timer i muffelovn ved 538°C for å fjerne karbonavsetninger.
- 3) Etter prøvetakning ble den brukte katalysator påny innført i reaktoren og regenerert slik:
 - a) Med en reaktorbadtemperatur på 316°C ble katalysatoren dampbehandlet i 34 timer ved et midlere forhold damp/katalysator ($\text{kg damp/kg/katalysator/time}$) på 0,49.
 - b) Katalysatoren ble deretter regenerert ved en reaktorbadtemperatur på 329°C i 52 timer ved et midlere dampforhold på 0,09 $\text{kg damp/kg katalysator/time}$ og et midlere luft/damp/forhold på 0,42. Under regenereringen nådde maksimalkatalysatorsjiktet en maksimaltemperatur på 402°C . Vektforholdet mellom luft og damp ble deretter øket til 2,93 i løpet av 4 ytterligere timer, og maksimaltemperaturen i katalysatorsjiktet nådde da 338°C .
 - c) Katalysatoren ble videre regenerert ved reaktorsjikttemperatur på 371°C i 9 timer, og maksimal katalysatortemperatur nådde 382°C .
- 4) Etter regenerering ble katalysatoren tatt ut, veiet og det ble tatt prøver. Vektøkningen for regenerert katalysator var bare 12,1% i forhold til opprinnelig vekt av redusert katalysator, sammenlignet med 49,6% vektøkning for uregenerert

129150

katalysator. Av de 12,1% vektøkning utgjorde 2,7 vekt-% svovel, 0,3% karbon og 9,1% forurensende metaller. Gassoljevaskingen og regenereringsprosessen fjernet 14% av metallene avsatt på katalysatoren. Den regenererte katalysators overflateareal var 126 m²/g, eller 40,4% av overflatearealet for frisk katalysator lik 312 m²/g. Som anført i avsnitt 2 ovenfor hadde brukt katalysator regenerert ved 540°C et overflateareal på bare 27,2% av frisk katalysator.

Etter at katalysatoren var regenerert, ble forsøk 3 og 4 gjennomført som vist i tabell III.

Tabell III.

Gassolje-vask, spyling med H_2 og N_2 , dampfjennomblåsing fulgt av regenerering med damp/luft ved $330^{\circ}C$ x) og $370^{\circ}C$ x), på katalysator anvendt til hydrogenering av atmosfærisk destillert råolje.

Forsøk	1	2	3	4
Reaktortemperatur $^{\circ}C$	417	416	416	414,5
Vol.charge/Vol.katalysator/time	0,49	0,51	0,51	0,48
Reaktortrykk, kg/cm ²	123	123	123	123
Gasscharge:				
Hastighet: liter/litercharge	1190	1200	1070	1255
Vol.% H_2	78,9	79,6	86,2	84,8
Flytende produkt:				
Spesifikk vekt, $^{\circ}API$ ved $15,5^{\circ}C$	27,6	26,2	27,9	26,0
Svovel, vektprosent	0,25	0,52	0,27	0,56
Føding:				
Spesifikk vekt $^{\circ}API$ ved $15,5^{\circ}C$	20,2	20,2	20,2	20,2
Svovel, vektprosent	1,85	1,85	1,85	1,85
Katalysator-levetid, totalt	84	314	1740	1978
Timer etter start eller regenerering	84	314	86	324
Antall regenereringer	0	0	1	1

Ovenstående tall viser at på basis av produktets egenvekt og svovelinnhold hadde regenerert katalysator omtrent like stor aktivitet som frisk katalysator i like lang tid.

x) reaktorsjikttemperatur.

129150

129150

Eksempel II.

Følgende eksempler viser virkningen av separat og kombinert (1) oljdestillatvask, (2) dampbehandling og (3) regenerering med damp-luftbehandling ved temperaturer under 427°C .

En atmosfærisk redusert råolje (charge nr. 2 fra tabell I) ble innført over kobolt-molybden/aluminium-silisiumoksyd-katalysatoren fra tabell II under de forhold som er angitt for forsøk 5 i tabell IV. Som vist oppviste katalysatoren god avsvovlingsaktivitet ved katalysatorlevetid på 52 timer. Etter kjøring til katalysatorlevetid på 172 timer, hadde desulfureringsvirkningen for katalysatoren avtatt som vist i forsøk 6. Forsøket ble fortsatt til en katalysatorlevetid på 2035 timer idet man kjørte med 371°C og 385°C . Som vist i forsøk 7 hadde avsvovlingsaktiviteten for katalysatoren avtatt vesentlig.

Deretter ble katalysatoren behandlet slik: En gassolje (charge 1 i tabell I) ble innført over brukt katalysator ved et forhold Vol.olje/Vol.katalysator/time på $0,56$, 123 kg/cm^2 , 386°C og $800 \text{ l gass/l charge}$ ($92,6 \text{ volum-\% H}_2$) i 24 timer. Forsøk 8 ble gjennomført på vasket katalysator. Som vist hadde gassoljevasken en marginal virkning til forbedring av katalysatoraktiviteten.

Forsøket ble fortsatt ved reaktortemperaturer fra 385 til 407°C til en katalysatorlevetid på 3189 timer og deretter gjennomførtes forsøk 9. Som man vil se var katalysator-aktiviteten vesentlig redusert (sammenlignet med forsøk 5). Katalysatoren ble deretter behandlet som følger:

- a) En gassolje (charge 1 i tabell I) ble innført over katalysatoren med et forhold Vol.olje/Vol.katalysator/time på $0,66$, 371°C , 123 kg/cm^2 og 658 l/l charge ($85,1 \text{ volum-\% H}_2$) i 12 timer. Deretter ble katalysatoren gjennomspyldt med hydrogen, avkjølt til 260°C , og deretter spyldt med nitrogen etter trykkavlastning av reaktoren.
- b) Katalysatoren ble deretter dampbehandlet i 36 timer ved 260°C og en dampfartighet på $0,71 \text{ kg damp/kg katalysator/time}$. Temperaturen ble øket til 371°C og katalysatoren ble videre dampbehandlet i 6 timer ved en fartighet på $1,60 \text{ kg damp/kg katalysator/time}$.

Etter dampbehandlingstrinnet gjennomførte man forsøk 10. Som man vil se virket dampbehandlingen marginalt gunstig til forbedring

av katalysatoraktiviteten.

Forsøket ble fortsatt til katalysatorlevetid 3457 timer og man kjørte da forsøk 11 på en annen charge av atmosfærisk destillert råolje (charge nr. 3 i tabell I). Som man vil se la avsvovlingsaktiviteten for katalysatoren på omkring samme nivå for de to charger. Katalysatoren ble deretter behandlet slik:

- a) En gassolje (charge 1 fra tabell I) ble innført over katalysatoren med en hastighet på 0,51 Vol.olje/Vol.katalysator/time, 373°C , 123 kg/cm^2 , 722 l/l charge, (79,3 volum-% H_2) i 24 timer. Deretter ble katalysatoren gjennomspyldt med hydrogen, avkjølt, spyldt med nitrogen og tatt ut. Katalysatorens vektøkning var lik 64,6% av vekten for frisk redusert katalysator opprinnelig satt i reaktoren. Av vektøkningen på 64,6% utgjorde 30,4% karbon, 14,6% svovel og de resterende 19,6% var forurensende metaller.
- b) Katalysatoren ble satt inn igjen i reaktoren og dampbehandlet i 131 timer ved 316°C og damphastighet på 2,33 kg damp/kg katalysator/time.

Man kjørte forsøk 12 72 timer etter dampbehandlingen. Dampbehandlingstrinnet var marginalt gunstig til forbedring av katalysatoraktiviteten. Forsøket ble fortsatt til en katalysatorlevetid på 3747 timer. Katalysatoren ble deretter regenerert som følger:

- a) En gassolje (charge 1 fra tabell I) ble innført på katalysatoren i 12 timer ved 0,51 Vol.olje/Vol.katalysator/time, 371°C , 123 kg/cm^2 og 962 l/l charge (82,7 volum-% H_2). Katalysatorenheten ble spyldt med nitrogen, trykkavlastet og man spylte med nitrogen. Katalysatoren ble dampbehandlet i 3 timer (2,4 kg damp/kg katalysator/time) og regenerert i 12 timer ved 316°C reaktortemperatur, ved midlere damphastighet på 1,04 kg damp/kg katalysator/time, og midlere forhold luft/damp (vektforhold) på 0,66. I løpet av denne regenereringsperiode nådde maksimal katalysatortemperatur opp i 346°C . Katalysatoren ble videre regenerert i 10 timer mens forholdet luft/damp ble øket til 1,30 og damphastigheten øket til 1,57. Maksimal katalysatorsjikttemperatur i løpet av sistnevnte periode var 321°C . Katalysatoren ble deretter regenerert i 46 ytterligere timer ved reaktortemperatur på 368°C og damphastighet på 1,43, og midlere forhold luft/damp på 0,42.

129150

Maksimal katalysatorsjikttemperatur var 382°C .

Etter regenerering gjennomførte man forsøk 13. Man vil se at regenereringen gjenvant katalysatoraktiviteten til nær opp til aktiviteten for frisk katalysator (forsøk 5), eller at man oppnådde ca. 93% av avsvovlingsvirkningen fra frisk katalysator. Forsøket ble fortsatt og forsøk 14 fant sted.

Data som viser virkningen av gassoljevask, "stripping" og dampbehandling separat forut for regenerering.

Forsøk	5	6	7	8	9
Reaktortemperatur, °C	373	372	386	385	372,5
Vol/Vol/time	0,51	0,50	0,51	0,49	0,50
Reaktortrykk, kg/cm ²	123	123	123	123	123
Reaktor-chargegass:					
Hastighet: liter/liter charge	1110	940	923	925	875
Volumprosent H ₂	83,6	86,1	92,6	91,7	85,3
Flytende produkt:					
Spesifikk vekt °API ved 15,5°C	23,9	23,5	22,6	22,8	21,2
Svovel, vektprosent	0,58	0,73	1,02	0,91	1,48
Charge:					
Spesifikk vekt °API ved 15,5°C	20,2	20,2	20,2	20,2	20,2
Svovel, vektprosent	1,85	1,85	1,85	1,85	1,85
Katalysatorlevetid, totalt	52	172	2035	2107	3189
Timer etter start, gassoljevask,					
dampbehandling eller regenerering	52	172	2035	72	1154
Type behandling like før forsøket	Ingen	Ingen	Ingen	Ingen	Gassoljevask Ingen

Tabell IV. (Fortsatt)

Data som viser virkningen av gassoljevask, "stripping" og dampbehandling separat forut for regenerering.

Forsøk	10	11	12	13	14
Reaktortemperatur, °C	371	373	371	373	370
Vol/Vol/time	0,46	0,48	0,46	0,52	0,50
Reaktortrykk, kg/cm ²	123	123	123	123	123
Reaktorchargegass:					
Hastighet: liter/liter charge	1030	794	1180	890	950
Volumprosent H ₂	84,8	79,3	82,7	82,0	81,0
Flytende produkt:					
Spesifikk vekt °API ved 15,5°C	21,7	22,5	22,5	24,1	23,8
Svovel, vektprosent	1,35	1,37	1,22	0,63	0,77
Charge:					
Spesifikk vekt °API ved 15,5°C	20,2	21,0	21,0	21,0	21,0
Svovel, vektprosent	1,85	1,74	1,74	1,74	1,74
Katalysatorlevetid, totalt	3259	3457	3553	3791	3937
Timer etter start, gassoljevask, dampbehandling eller regenerering	70	268	72	44	190
Type behandling like før forsøket	Dampbehandl.	Ingen	Dampbehandl.	Regen.	Ingen

Forsøket vist i eksempel II ble ført videre til total katalysatorlevetid på 4637 timer. Katalysatoren ble tatt ut og det ble tatt prøver, og deretter regenerert på lignende måte som etter 3747 timers drift. Fordelen med den foreslåtte regenereringsprosess for å gjøre tapet av katalysatoroverflateareal så lite som mulig, fremgår av følgende verdier. Overflatearealet for brukt katalysator ved bare $43 \text{ m}^2/\text{g}$, etter at karbonet var fjernet i muffel-ovnen ved 538°C . Etter å fjerne karbonavsetningene i forsøksanlegget ved $316 - 371^\circ\text{C}$ var imidlertid overflatearealet lik $93 \text{ m}^2/\text{g}$. Således var overflatearealet for katalysator regenerert ved lavere temperatur ca. dobbelt så høy som overflatearealet etter regenereringen ved 538°C . For videre å illustrere ulempen ved regenerering ved 538°C , ble en prøve av katalysator regenerert ved $316 - 371^\circ\text{C}$ videre oppvarmet i muffel-ovnen ved 538°C . Overflatearealet ble nedsatt fra $93 \text{ m}^2/\text{g}$ til $67 \text{ m}^2/\text{g}$, selv om det ikke ble fjernet noe mere karbonavsetning ved behandlingen ved 538°C . Selv om karbonavbrenningen ved 538°C er en meget uheldig metode for reduksjon av katalytisk overflateareal, vil oppvarming av en i alt vesentlig karbonfri katalysator, men inneholdende forurensende metaller, også medføre tap i overflatearealet. Det er velkjent på området at oppvarming av frisk katalysator (som ikke inneholder forurensende metaller) ved 538°C ikke fører til noe vesentlig tap i overflatearealet. Fremstilling av frisk katalysator som kjent på området omfatter vanligvis et tørketrinn mellom $93 - 427^\circ\text{C}$, fulgt av et kalsinerings-trinn ved omkring 538°C .

Som vist var deaktiveringshastigheten omtrent som for frisk katalysator. Således hadde regenereringsprosessen den ønskede virkning, og gjenvant aktiviteten til omkring aktiviteten for frisk katalysator og ga en aldringshastighet minst så god som for frisk katalysator.

I de angitte eksempler skal det bemerkes at katalysator-regenereringene ble gjennomført i elektriske reaktorer med termoelementer anbragt i katalysatorsjiktet. Forholdet mellom luft og damp var slik som nødvendig for regulering av forbrenningsfronten innenfor brukbare grenser. På tekniske reaktorer, hvor oppvarmingen skjer ved hjelp av oppvarmingsanordninger foran reaktoren, er det gunstig å regulere forbrenningsfronten ved å regulere inngangstemperaturen til reaktoren og regulere mol-% O_2 ved reaktorinnløpet.

129150

Det er foretrukket å starte forbrenningen med en reaktorinnløps-temperatur på 316°C , og en mol-% O_2 under ca. 0,5. Inngangstemperaturen og mol-% oksygen kan da justeres slik at man kontrollerer forbrenningsfronten til under de ønskede grenser, men innløpstemperaturen beholdes over 204°C og fortrinnsvis over 260°C .

Hydrogenet som brukes for gjennomføring av foreliggende oppfinnelse kan stamme fra en hvilken som helst egnet kilde som f.eks. elektrolytisk hydrogen, hydrogen fra delvis forbrenning av hydrokarbonholdig materiale fulgt av vanngassreaksjon og rensing av biprodukt fra katalytisk "reforming" og lignende. Hydrogenet bør ha en renhet på mellom 50 og 100% selv om hydrogenrenheter på 75 - 90% foretrekkes. Hydrogenet innføres i reaktoren med en hastighet på mellom 180 - 3600 l gass pr. liter charge og foretrukket hastighet er 500 - 1800 l/l charge.

Når man benytter nikkelholdig katalysator kan det oppstå karbonyldannelse ved omsetning av CO med nikkel. For å hindre karbonyldannelse under regenereringen kan nitrogenatmosfæren opprettholdes i reaktoren inntil katalysatorsjikttemperaturen er minst 260°C . Dette temperaturnivå ligger godt over dannelsesstemperaturen for nikkelkarbonyl, følgelig vil denne temperatur når luft innføres i reaktoren og forbrenningen startes, forhindre omsetning av eventuell CO med nikkel i katalysatoren.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for regenerering av et katalysatorsjikt benyttet ved hydroavsvovling av restoljer med høyt karbon- og metallinnhold, hvilken katalysator omfatter 1 - 20 vekt-% av en gruppe VIII-metallforbindelse og 5 - 40 vekt-% av en gruppe VI-metallforbindelse og har et overflateareal på 250 - 400 m^2/g , k a r a k t e r i s e r t v e d at man fortløpende bringer nevnte katalysatorsjikt i kontakt med hydrogen og en destillatolje som koker i området 46° - 593°C og inneholder mindre enn 1,0 vekt-% "Conradson"-karbonrest ved et trykk på 0 - 210 kg/cm^2 , en temperatur på 316° - 427°C og i en mengde på 0,1 - 20,0 vektdeler charge per time per vektdel katalysator; renser med hydrogen; avkjøler katalysatorsjiktet og spyler deretter med en inert gass; dampbehandler sjiktet og brenner det dampbehandlede sjikt med en luft-dampblanding ved en maksimal sjikttemperatur på under 427°C , men ved en tilstrekkelig høy temperatur til å fjerne olje og karbonholdige avsetninger fra sjiktet uten å sintre forurens-

ende metaller på dette eller foranledige utstrakt reduksjon av katalysatorens overflateareal.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at dampbehandlingen utføres ved en temperatur på 204° - 427°C , et trykk på 0 - 14 kg/cm^2 og med en dampmengde på 0,01 - 20 kg per time per kg katalysator i et tidsrom på 1 - 48 timer.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at luftbrenningen utføres ved en temperatur på 316°C ved innløpet av katalysatorsjiktet med maksimal forbrenningsfronttemperatur på under 427°C .
4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksygenkonsentrasjonen ved sjiktinnløpet holdes på under 1,0 molprosent.
5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at man utfører et trykkavlastningstrinn mellom rensingen med hydrogen og med inert gass.
6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den inerte gassatmosfære opprettholdes inntil katalysatorsjikttemperaturen er minst 260°C før man innfører luft og foretar forbrenning.

(56) Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2333851 (208-103), 2456148 (208-150)