POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

84074

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.06.72 (P. 155979)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: **25.02.1977**

MKP **C10g 11/00**

Int. Cl.[2] **C10G 11/00**

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

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

Sposób fluidalnego krakingu katalitycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób fluidalnego krakingu katalitycznego, w którym fluidalny katalizator poddaje się w strefie regeneracji kontaktowi ze strumieniem gazu zawierającego tlen w celu utlenienia koksu obecnego w częściowo zdezaktywowanym katalizatorze, po czym regenerowany katalizator o danym poziomie zawartości koksu zawraca się do strefy reakcji, gdzie poddaje się go kontaktowi z surowcem węglowodorowym poddawanym procesowi krakowania, podczas którego na katalizatorze tworzy się koks powodując częściową dezaktywację katalizatora, uzyskane produkty krakingu odzyskuje się, a zdezaktywowany katalizator zawraca się do strefy regeneracji.

Znany jest sposób poddawania węglowodorów w strefie reakcji kontaktowi z katalizatorem fluidalnym i wytwarzania w ten sposób benzyny oraz innych wartościowych produktów. Istnieje duża ilość patentów dotyczących poszczególnych faz tego procesu. Celem ich jest uzyskanie lepszych wyników wytwarzania w strefie katalitycznego krakingu niektórych lub wszystkich produktów reakcji. W szczególności opracowano różne schematy technologiczne fluidyzacyjnego krakingu przy użyciu katalizatorów glinokrzemianowych o strukturze krystalicznej, których zadaniem jest podwyższenie w strefie reakcji stopnia konwersji i zwiększenie wydajności benzyny. Inne znane prace dotyczą regeneracji zużytego katalizatora i mają na celu umożliwienie ponownego jego użycia. Częściowo zdezaktywowany katalizator po opuszczeniu strefy reakcji, w której był poddany kontaktowi z surowcem węglowodorowym, zawiera 0,3—1% wagowych, a nawet więcej, skoksowanego produktu. W każdym ze znanych sposobów docelowym osiągnięciem regeneracji jest zmniejszenie w zużytym katalizatorze zawartości koksu do możliwie najniższego poziomu, bez nadmiernego wzrostu temperatury w strefie regeneracji.

2

Typowe krystaliczne katalizatory glinokrzemianowe zawierają 5—15% wagowych aktywnych zeolitów w bezpostaciowym tlenku krzemowo-glinowym jako substancji podstawowej. Stwierdzono, że dostęp surowca węglowodorowego do przestrzeni międzykrystalicznych katalizatora powoduje szkodliwe odkładanie się zwęglonego surowca w postaci koksu i dlatego zawartość koksu w regenerowanym katalizatorze jest obniżana do możliwie najniższego poziomu, zbliżającego się do 0% wagowych, co ma na celu udostępnienie w regenerowanym katalizatorze maksymalnej ilości miejsc zeolitowych podczas kolejnego procesu krakowania surowca węglowodorowego. Utrzymuje się, że lepsza zdolność katalityczna tlenku krzemowo-glinowego krystalicznego niż bezpostaciowego jest lepiej wykorzystana, jeżeli regenerację prowadzi się do możliwie najniższego poziomu zawartości koksu w regenerowanym katalizatorze.

Obecny wynalazek oparto na innej koncepcji, mianowicie na regulacji w procesie fluidyzacyjne-

go krakingu przyrostu koksu na katalizatorze i usuwania go do ustalonej zawartości w regenerowanym katalizatorze, wyższej od dotychczas stosowanej. Bliżej określając, w sposobie według wynalazku regenerację zdezaktywowanego katalizatora prowadzi się do ustalonej zawartości koksu przez regulację temperatury regeneracji i szybkości doprowadzania katalizatora poddawanego regeneracji, w ustalonych parametrach procesu regeneracji. Maksymalna temperatura osiągana podczas regeneracji przez cząstki katalizatora jest regulowana ilością spalanego koksu w jednostce masy katalizatora na drodze jej przejścia przez regenerator. Wzrost temperatury cząstek katalizatora podczas regeneracji zależy bezpośrednio od ilości spalonego koksu w jednostce masy katalizatora, przy czym obniżenie ilości wydzielonego ciepła powoduje obniżenie temperatury cząstek katalizatora, co ma istotne znaczenie zwłaszcza w przypadku, gdy temperatura w strefie regeneracji zbliża się do poziomu, przy którym może nastąpić uszkodzenie mechaniczne i/lub trwała dezaktywacja katalizatora.

Stwierdzono, że zastosowanie powyższej koncepcji w procesie fluidyzacyjnego krakingu, mianowicie pozostawianie większej ilości koksu w regenerowanym katalizatorze niż normalnie stosuje się w przemyśle, chociaż niektóre miejsca aktywne katalizatora mogą ulec dezaktywacji wskutek obecności koksu, daje szereg korzyści, z których najbardziej wartościową jest obniżenie temperatury zarówno w strefie regeneracji jak i cząstek katalizatora. Ograniczenie ilości usuwanego koksu z dezaktywowanego katalizatora w strefie regeneracji, do wyższej zawartości koksu po regeneracji obniża szybkość tworzenia się koksu na katalizatorze w strefie reakcji, co w konsekwencji powoduje, że ilość spalonego koksu na drodze przejścia w strefie regeneracji jest zmniejszona, a więc obniża się również temperatura regeneracji, z czym wiąże się bezpośrednio zakres szkodliwego działania wyższej temperatury na regenerowany katalizator. Mniejszy wzrost temperatury w procesie regeneracji powoduje zwiększenie szybkości obiegowej katalizatora, to jest zwiększenie częstotliwości regeneracji i zwiększenie rotacji katalizatora zawartego w reaktorze wznośnym. Mniejszą szybkość objętościową w reaktorze i większą częstotliwość regeneracji katalizatora równoważy obniżenie początkowej aktywności świeżo regenerowanego katalizatora. Ponieważ bilans cieplny jest samoczynnie utrzymywany dla dokładnego dostarczania żądanej ilości energii cieplnej odpowiadającej ustalonym wymaganiom, szybkość tworzenia się koksu w ustalonych warunkach nie ulega zmianie i dlatego gdy szybkość obiegowa katalizatora (CCR) wzrasta, przyrost koksu na katalizatorze (△ koks/katal.) maleje, przy stałej szybkości tworzenia się koksu według równania:

Szybkość tworzenia się koksu = CCR. △ koks/kat. = wielkość stała. Zdolność regulacji przyrostu koksu na katalizatorze umożliwia elastyczność operacyjną procesu fluidyzacyjnego krakowania, nie osiągalną w inny sposób. Zmiany operacyjne, dające zwiększenie osadzonego koksu na katalizatorze i zwiększenie cząstek katalizatora w temperaturze otaczającego ich gazu podczas regeneracji, mogą być stosowane bez wzrostu uszkodzeń katalizatora wskutek regulacji zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze na odpowiednim poziomie. Tak więc może być przystosowany katalizator o niestosowanej dotychczas aktywności lub mający inne pożądane właściwości, lecz wymagający częstszej regeneracji. Stosowanie wyższego ciśnienia jest korzystne z punktu widzenia zmniejszenia wymiarów reaktora fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego oraz obniżenia kosztów urządzenia, lecz powoduje to zwiększenie szybkości zanieczyszczania katalizatora. Niezależna regulacja przyrostu koksu na katalizatorze, umożliwia w nowym rozwiązaniu stosowanie wyższych ciśnień, a także użycie w procesie fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego surowca o składzie powodującym nadmierną szybkość zanieczyszczania koksem katalizatora.

Inną korzystną zmianę operacyjną mającą bezpośredni wpływ na cząstki katalizatora i pożądaną temperaturę w strefie regeneracji jest zdolność regulacji temperatury regeneracji poprzez regulację zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze. Ponieważ wzrost temperatury podczas regeneracji bezpośrednio zależy od przyrostu koksu na katalizatorze i ciepła opalania, wzrost temperatury w strefie regeneracji może być niższy i przystosowany do temperatury reaktora krakingu, przy utrzymywaniu normalnej szybkości dezaktywacji katalizatora. Bliżej określając, regulacja przyrostu koksu na katalizatorze pozwala na utrzymywanie wyższego ciepła spalania przez utlenianie w strefie regeneracji części lub całkowitej ilości tlenku węgla na dwutlenek węgla obniżając w ten sposób wielkość kotłów CO lub w ogóle eliminując potrzebę ich stosowania. Stosowanie wyższego ciepła spalania przy jednoczesnym zabezpieczeniu odpowiedniego poziomu temperatury regeneracji pozwala na obniżenie lub całkowite wyeliminowanie ogrzewania surowca węglowodorowego. Wynalazek dotyczy więc koncepcji nie przewidywanej w dotychczasowym stanie techniki ze względu na jej sprzeczność ze stosowanymi założeniami w sposobach fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że regenerację prowadzi się w warunkach kontrolowanych umożliwiających regulowanie i utrzymywanie na zregenerowanym katalizatorze zawartości koksu na wyższym poziomie i skutkiem tego obniżenie temperatury cząstek regenerowanego katalizatora w porównaniu do temperatury cząstek katalizatora osiąganej przy najniższym poziomie zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze w warunkach maksymalnego usunięcia koksu w strefie regeneracji.

W sposobie według wynalazku regenerację katalizatora prowadzi się w warunkach powodujących utrzymanie w zregenerowanym katalizatorze zawartości koksu na poziomie 0,2—10% wagowych, korzystnie 0,2—1% wagowych, przy niższej temperaturze cząstek katalizatora w porównaniu z temperaturą, jaką należałoby utrzymać w strefie regeneracji, ażeby usunąć maksymalną ilość koksu. Usunięcie w strefie regeneracji mniejszej ilości

koksu zawartego w częściowo zdezaktywowanym katalizatorze wymaga niższej temperatury gazów i niższej temperatury stałych cząstek katalizatora, przy czym obniżenie zawartości koksu na częściowo zdezaktywowanym katalizatorze na drodze przejścia przez strefę regeneracji powoduje zwiększenie szybkości cyrkulacji katalizatora ze strefy regeneracji do reaktora wznośnego. Regulacja szybkości cyrkulacji w procesie fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego jest uzyskiwana za pomocą układu sterującego, który pozwala na utrzymywanie w szerokim zakresie szybkości cyrkulacji w ustalonych warunkach pracy i w ten sposób dostarczać dokładną ilość ciepła uzyskaną w wyniku spalania koksu osadzonego na katalizatorze, zgodnie z zapotrzebowaniem ciepła w ustalonych warunkach operacyjnych.

Na załączonym rysunku przedstawiono graficznie zależność przyrostu koksu na katalizatorze od czasu kontaktu katalizatora z surowcem węglowodorowym w strefie reakcji. Na wykresie odcięta przedstawia czas a rzędna zawartość wagową koksu na katalizatorze. Dla danego układu reakcji, to jest surowca węglowodorowego, katalizatora, temperatury i ciśnienia, chwilowa szybkość przy której katalizator zostaje zanieczyszczony koksem jest wprost proporcjonalna do liczby niezanieczyszczonych miejsc aktywnych lub odwrotnie proporcjonalna do takich miejsc już zanieczyszczonych.

Poniższe równanie (1) przedstawia tę zależność:

$$\frac{d\ (\text{koks/katal.})}{d\ \Theta} = \frac{A}{(\text{koks/katal.})} \qquad (1)$$

gdzie A oznacza wielkość stałą dla danego układu reakcji a Θ oznacza czas kontaktu katalizatora z węglowodorami. Całkowanie daje:

$$\triangle\ (\text{koks/katal.}) = A'\ \Theta^{1/2} \qquad (2)$$

gdzie człon z lewej strony równania oznacza przyrost koksu na katalizatorze a A' oznacza wartość stałą dla danego układu reakcji. Tak więc proces odkładania się koksu na katalizatorze pozostaje w związku z czasem kontaktu katalizatora z surowcem węglowodorowym, co przedstawiono na rysunku, będącym graficznym wyrażeniem równań 1 i 2. Ponieważ czas jest stały w reaktorze o określonej konstrukcji i w ustalonych warunkach operacyjnych, $\triangle$ (koks/katal.)$_1$ ulega zmniejszeniu do $\triangle$ (koks/katal.)$_2$, jeżeli w stałych warunkach kontaktu katalizatora z węglowodorami jest wprowadzany do strefy reakcji katalizator o większej zawartości koksu A w porównaniu do zawartości koksu B. W narzuconych warunkach procesu powodujących obniżenie poziomu $\triangle$ (koks/katal.) pomiędzy regenerowanym i zużytym katalizatorem, szybkość odkładania się koksu na katalizatorze w strefie reakcji obniża się, ponieważ — jak wykazuje analiza wykresu, na którym krzywa pochyla się w kierunku wzrostu wartości na rzędnej — szybkość odkładania się koksu maleje ze wzrostem poziomu zawartości koksu na katalizatorze.

Na podstawie udokumentowanych w praktyce powyższych wywodów wynalazek obejmuje korzystną zmianę stosowanego dotychczas zakresu zanieczyszczania koksem katalizatora, przy czym korzyści wynikające z utrzymywania wyższego poziomu zawartości koksu na zregenerowanym katalizatorze dają między innymi obniżenie w strefie regeneracji temperatury gazów jak i temperatury cząstek katalizatora.

Sposób według wynalazku znajduje szerokie zastosowanie w procesie katalitycznego krakowania, w którym surowiec poddaje się kontaktowi z regenerowanym katalizatorem we wznośnej strefie reakcji w warunkach krakowania w celu dokonania konwersji doprowadzanego surowca na składniki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, łącznie z benzyną. W strefie reakcji następuje jednocześnie odkładanie się koksu na katalizatorze, powodując jego dezaktywację. Produkty reakcji i częściowo zużyty katalizator usuwa się ze strefy reakcji i rozdziela, następnie wyczerpany katalizator regeneruje się w warunkach regeneracji przez usunięcie koksu odłożonego na katalizatorze i zregenerowany katalizator ponownie stosuje się w reaktorze wznośnym. Zgodnie z wynalazkiem regenerację wyczerpanego katalizatora prowadzi się do regulowanego poziomu wyższej zawartości koksu na katalizatorze, niż można byłoby uzyskać. W świeżo regenerowanym katalizatorze zawartość koksu można regulować w ten sposób, aby różnica ciężarów pomiędzy częściowo zdezaktywowanym katalizatorem, to jest zużytym katalizatorem poddawanym regeneracji (koks/katal. zużyty) i katalizatorem zregenerowanym (koks/katal. zregenerowany), oznaczona jako $\triangle$ koks/katal. stanowiła mniejszą wartość w porównaniu z wartością uzyskiwaną w normalnych warunkach regeneracji, w których na zużytym katalizatorze zostaje spalona maksymalna ilość katalizatora. Przez obniżenie wartości $\triangle$ koks/katal., przy utrzymywaniu stałego poziomu zawartości koksu w stosunku do świeżo doprowadzanego katalizatora do strefy regeneracji, temperatura w regeneratorze jest odpowiednio niższa niż w normalnych warunkach, ponieważ temperatura cząstek katalizatora w regeneratorze w stosunku do temperatury cząstek wchodzących do regeneratora jest wprost proporcjonalna do wartości $\triangle$ koks/katal., to jest zwiększenie wartości $\triangle$ koks/katal. czyli ilości koksu spalonego na jednostce wagowej zużytego katalizatora powoduje zwiększenie temperatury cząstek katalizatora i przepływających gazów oraz odwrotnie — jeżeli wartość $\triangle$ koks/katal. maleje.

Jak widać w nowych warunkach fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego, jeżeli w regeneratorze występuje wzrost temperatury cząstek katalizatora i/lub przepływających gazów do górnej dopuszczalnej granicy lub jej przekroczenie, wówczas można obniżyć tę temperaturę przez obniżenie wartości $\triangle$ (koks/katal.). Tak więc można przyjąć obniżenie stopnia dezaktywacji katalizatora lub wykorzystać obniżenie temperatury albo przez użycie bardziej aktywnego katalizatora, zwiększając aktywność stosowanego katalizatora albo przez utlenienie w regeneratorze części lub całej ilości CO na CO_2, lub zastosować do procesu krakowania surowiec węglowodorowy charakteryzujący się wyższym stopniem tworzenia koksu lub stosować w procesie wyższe ciśnienie lub podwyższyć temperaturę krakowania, a także dowolnie połączyć poszczególne wymienio-

ne warunki procesu. Powyższe warunki będą wpływały na podwyższenie temperatury w regeneratorze, przy czym wzrost temperatury w regeneratorze nie może przekroczyć maksymalnej temperatury dopuszczalnej.

Sposób fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego według wynalazku, w którym utrzymuje się kontrolowaną ilość koksu na regenerowanym katalizatorze, charakteryzuje się poddawaniem kontaktowi surowca węglowodorowego z subtelnie rozdrobnionym regenerowanym katalizatorem w postaci rozproszonej w strefie reakcji, w której zachodzi konwersja wprowadzonego surowca na benzynę, ciężki olej obiegowy, lekki olej obiegowy i składniki gazowe. Katalizator i odciek węglowodorowy odprowadzane ze strefy reakcji oddziela się i odciek węglowodorowy rozdziela się na składniki lekkie, benzynę, lekki olej obiegowy, ciężki olej obiegowy oraz pozostałość podestylacyjną, czyli olej półpłynny. Regenerowany katalizator na ogół poddaje się działaniu parą wodną lub gazem, np. azotem, w celu usunięcia produktów zaadsorbowanych podczas przepuszczenia katalizatora w strefie regeneracji. Częściowo zdezaktywowany katalizator poddaje się kontaktowi ze strumieniem gazu zawierającym tlen, np. powietrza, w warunkach powodujących utlenienie skoksowanych produktów na dwutlenek węgla, tlenek węgla i wodę, które odprowadza się ze strefy regeneracji a świeżo regenerowany katalizator, zawierający mniejszą ilość koksu niż przed wprowadzeniem do strefy regeneracji jest do ponownego użycia w strefie reakcji z surowcem węglowodorowym w reaktorze wznośnym. Oczywiście proces krakingu przy użyciu katalizatora pyłowego jest procesem ciągłym i katalizator jest w sposób ciągły zawracany do strefy reakcji po przejściu cyklu regeneracji. W typowym procesie fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego reakcję prowadzi się w wydłużonych rurach wznośnych umieszczonych pionowo na zbiorniku reakcyjnym, do którego opada część zagęszczonego złoża fluidalnego, gdzie następuje szybkie oddzielenie katalizatora od oleju. Szczególnie w nowszych rozwiązaniach technologicznych pożądane jest szybkie usuwanie katalizatora z oleju przechodzącego przez strefę wznośną, połączoną bezpośrednio z oddzielaczem odśrodkowym, w którym następuje natychmiast rozdzielenie mieszaniny na strumień odcieku węglowodorowego pozbawionego katalizatora i strumień częściowo zdezaktywowanego katalizatora oddzielonego od węglowodorów. Oczywiście stosowane są różne modyfikacje takiego schematu przepływów, znane w tej dziedzinie przemysłu.

W procesie według wynalazku korzystnie stosuje się olej gazowy po destylacji próżniowej o temperaturze wrzenia 149—538°C lub wyższej. Olej gazowy po destylacji próżniowej może być różnego pochodzenia i o różnym składzie w zależności z jakiego produktu został otrzymany. Poza tym określenie „surowiec węglowodorowy" dotyczy również produktów z recyrkulacji, takich jak lekkie oleje obiegowe, ciężkie oleje obiegowe lub klarowane oleje półpłynne. Normalnie lekkie oleje obiegowe mają temperaturę wrzenia 205—316°C, natomiast ciężkie oleje obiegowe 316—427°C lub wyższą. Oleje półpłynne są produktami o najwyższej temperaturze wrzenia, jakie opuszczają strefę reakcji, na ogół powyżej 482°C. Oleje półpłynne w wielu przypadkach zawierają dość dużą ilość katalizatora, który przedostał się do głównej kolumny destylacyjnej z procesu krakowania. Należy mieć na uwadze, że produkty poddawane recyrkulacji mogą być uwodorniane w celu ułatwienia konwersji na wartościową benzynę i lżejsze składniki. Stwierdzono, że szczególnie lekkie oleje obiegowe poddane łagodnemu uwodornianiu przechodzą w częściowo nasycone węglowodory wielopierścieniowe, które łatwiej ulegają krakowaniu na wysokooktanowe składniki aromatyczne o temperaturze wrzenia zbliżonej do benzyny. W niektórych przypadkach korzystnie jest utrzymywać niższe ciśnienie cząstkowe surowca węglowodorowego w strefie reakcji krakowania przez wspólne doprowadzanie do strefy reakcji strumienia pary wodnej lub gazu obojętnego.

Określenie „konwersja", stosowane w procesie krakingu przy użyciu katalizatora pyłowego, dotyczy przemiany w procentach objętościowych świeżego surowca węglowodorowego przetwarzanego na produkty lżejsze od lekkiego oleju obiegowego oddzielonego w głównej kolumnie destylacyjnej, uwzględniając zawartość benzyny w świeżym surowcu węglowodorowym. Frakcję węglowodorową określaną w niniejszym opisie jako benzyna stanowią węglowodory począwszy od temperatury wrzenia węglowodorów C_5 do temperatury wrzenia 221°C, przy czym 90% tych węglowodorów destyluje do temperatury wrzenia około 194°C. Wydajność benzyny określana jest w procentach objętościowych po konwersji w stosunku do surowca węglowodorowego użytego do konwersji i zazwyczaj oblicza się w procentach objętościowych jako pozostałość po odjęciu ogólnej ilości lekkiego oleju obiegowego i cięższych składników od 100% surowca węglowodorowego, po odliczeniu zawartej w nim benzyny. Do warunków katalitycznego krakingu zalicza się temperaturę reaktora wynoszącą w zakresie 454—621°C lub wyżej, przy temperaturze cząstek katalizatora nie przekraczającej 843—871°C, aby uniknąć nadmiernej dezaktywacji katalizatora. Podczas regeneracji temperatura cząstek katalizatora jest w równowadze dynamicznej pomiędzy intensywnością wydzielanego ciepła a szybkością utleniania oraz szybkością przenikania ciepła do otaczającego gazu przez promieniowanie lub konwekcję. Wzrost temperatury cząstek powyżej temperatury przy wlocie do strefy regeneracji jest proporcjonalny do przyrostu spalanego węgla i ciepła reakcji spalania. Ciśnienie stosuje się w zakresie od ciśnienia atmosferycznego do około 7 at nadciśnienia, przy temperaturze świeżego surowca węglowodorowego w zakresie od temperatury otoczenia do około 427°C i proporcji świeżego surowca do doprowadzanych razem z nim produktów obiegowych, określonej jako stosunek objętościowy świeżego surowca węglowodorowego do całej ilości produktów doprowadzanych do strefy reakcji, łącznie z produktami zawracanymi, wynoszącej od 1, w przypadku gdy nie ma recyrkulacji, do około 2 lub wyżej. Szybkość objętościowa na godzinę świeżego

surowca wprowadzanego do strefy reakcji (WHSV), określająca stosunek wagowy doprowadzanego w ciągu 1 godziny surowca do ilości katalizatora zawartego w strefie reakcji, wynosi 4—100 lub więcej, a stosunek wagowy katalizatora do oleju, określony jako współczynnik c/o, stanowiący stosunek wagowy katalizatora przechodzącego przez strefę reakcji do oleju przechodzącego przez strefę reakcji, wynosi 3—15 lub więcej.

Jak widać, warunki katalitycznego procesu mogą być zmienne w szerokim zakresie temperatury reaktora, CFR, temperatury wprowadzanych do reakcji składników węglowodorowych WHSV, C/O, ciśnienia a także zależą od jakości katalizatora. Jakość katalizatora można łatwo ustalić przez dobór odpowiedniego typu znanych katalizatorów, przy czym należy ustalić szybkość wymiany częściowo zużytego katalizatora świeżym katalizatorem po regeneracji.

Warunki regeneracji katalizatora w dotychczas stosowanych sposobach polegają na spaleniu koksu na częściowo zdezaktywowanym katalizatorze odprowadzanym ze strefy reakcji, przy czym proces regeneracji może być prowadzony w szerokim zakresie temperatury, począwszy od temperatury otoczenia rzędu 565°C do około 790°C lub wyżej. Ciśnienie w regeneratorze może być stosowane w zakresie 0,35—3,5 at nadciśnienia i zazwyczaj częściowo zdezaktywowany katalizator wprowadza się do strefy regeneracji przeciwprądowo do strumienia gazu zawierającego tlen, w warunkach spalania powodujących możliwie całkowite spalenie koksu zawartego w katalizatorze. Świeżo regenerowany katalizator pozbawiony koksu, po przejściu przez strefę regeneracji jest bezpośrednio poddawany w strefie reakcji kontaktowi ze świeżym surowcem węglowodorowym i wprowadzany w sposób ciągły do strefy reakcji. W wielu przypadkach do strefy reakcji wprowadza się świeżo regenerowany katalizator o temperaturze co najmniej 594°C wraz z wydzielonym ciepłem spalania, ogrzewającym doprowadzany surowiec węglowodorowy.

Warunki regeneracji obejmują szybkość przepływu powietrza przez regenerator, czas przebywania katalizatora w strefie regeneracji, ciśnienie cząstkowe tlenu, temperaturę wprowadzanego katalizatora oraz zawartość koksu do utlenienia, przy czym każdy z wymienionych warunków może mieć wpływ na zmniejszenie ilości usuwanego koksu z katalizatora.

Wyżej podane warunki, w zależności od sposobu ich stosowania, stanowią o metodzie kontaktu zużytego katalizatora z powietrzem użytym w nadmiarze lub niedoborze w stosunku do teoretycznego zapotrzebowania i mają zasadniczy wpływ na jakość regenerowanego katalizatora.

W sposobie według wynalazku mogą być stosowane różne katalizatory zeolitowe, stosowane w procesach krakowania w ich czystej postaci lub zawierające krzemionkę, tlenek krzemowo-glinowy lub tlenek glinowy, jako substancję podstawową. Obecnie coraz częściej w fluidyzacyjnych procesach krakowania stosuje się katalizatory zeolitowe zawierające w swym składzie różne ilości pierwiastków ziem rzadkich i również częściowo pozbawione kationów, przy czym korzystnie stosuje się zeolity typu X lub Y. Mogą być również stosowane katalizatory o strukturze bezpostaciowej stanowiące glinokrzemiany o różnym stosunku ilościowym tlenku glinu do tlenku krzemu.

W sposobie według wynalazku poza wyżej wymienionymi katalizatorami mogą być także stosowane tlenek cyrkonu sam lub w połączeniu z krzemionką, tlenkiem glinu lub z tlenkiem krzemowo-glinowym oraz różne glinki zawierające metale zwiększające ich aktywność katalityczną. Poziom zawartości koksu osadzonego na częściowo zdezaktywowanym katalizatorze może wahać się w zależności od typu katalizatora, stosowanego surowca węglowodorowego i warunków procesu, przy czym zdezaktywowany katalizator może korzystnie zawierać 0,5—10% wagowych koksu. Świeżo regenerowany katalizator może zawierać 0,1—0,9% wagowych koksu, lub więcej, korzystnie 0,05—0,3% wagowych.

W wyniku prób doświadczalnych sposobem według wynalazku stwierdzono, że poziom zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze może być korzystnie wyższy od tego, jaki starano się uzyskać w maksymalnych warunkach regeneracji — najbardziej korzystnych, jak dotychczas przypuszczano. Zgodnie z wynalazkiem może być stosowany dwukrotnie lub trzykrotnie wyższy poziom zawartości koksu, np. dotychczas utrzymywany poziom 0,15% wagowych zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze może być podwyższony do 0,3—0,45% lub wyżej, przy czym takie same różnice mogą być stosowane w przypadkach użycia początkowo wysoko regenerowanego katalizatora.

W przypadkach, w których częściowo zużyty katalizator zawiera 0,8% wagowych koksu, a regenerowany katalizator zawiera 0,3% wagowych koksu, korzystnie jest podwyższyć na regenerowanym katalizatorze zawartość koksu do 0,4—0,5% wagowych lub wyżej. W fluidyzacyjnym procesie regeneracji szybkość utleniania normalnego koksu na katalizatorze wzrasta ze wzrostem temperatury, cząstkowego ciśnienia tlenu i aktywności katalizatora do szybkości utleniania. Stopień regeneracji reguluje się urządzeniem regulującym w powiązaniu z ustalonymi warunkami kontroli przeciętnej szybkości ubytku zawartości koksu na katalizatorze. Regulacja zawartości koksu na katalizatorze na celowo wyższym poziomie od najniższego osiągalnego poziomu, ma duże znaczenie w procesie krakingu przy użyciu katalizatora pyłowego przez możliwość zmiany ogólnych warunków konwersji i poprawy struktury uzyskiwanych produktów. Zawracanie do strefy reakcji katalizatora o odpowiednio wyższej zawartości koksu obniża aktywność katalizatora, lecz jest to równoważne zwiększeniem częstotliwości regeneracji, to jest przyspieszeniem szybkości cyrkulacji katalizatora i zwiększeniem się w strefie reakcji ilości katalizatora. Wskutek wymienionych możliwości ogólne wyniki procesu konwersji mogą być powiększone lub obniżone w zakresie kilku procentów, w zależności od układu olej gazowy — katalizator i stosowanych warunków procesu. Określenie „maksymalne warunki regeneracji" na ogół odnosi się do takich warunków sto-

sowanych w normalnym procesie fluidyzacyjnego krakowania katalitycznego w strefie regeneracji, w której temperatura cząstek katalizatora jest np. tak wysoka wskutek spalania koksu na cząstkach katalizatora na CO i CO_2, że powoduje termiczną dezaktywację cząstek katalizatora.

Typowym maksymalnym warunkiem regeneracji w tym opisie jest temperatura cząstek katalizatora w przybliżeniu wyższa o 149°C od temperatury gazów otaczających cząstki katalizatora podczas utleniania na nich koksu. Takie temperatury są na ogół wskazywane w dotychczas stosowanych warunkach operacyjnych jako graniczne przy usuwaniu możliwie jak największej ilości koksu znajdującego się na cząstkach katalizatora, bez osiągnięcia maksymalnej temperatury przez cząstki katalizatora, przy której cząstki katalizatora ulegną znacznej dezaktywacji lub zniszczeniu. W wielu przypadkach maksymalna temperatura dla cząstek katalizatora, zależnie czy ma on strukturę zeolitową czy też bezpostaciową, wynosi na ogół około 815°C, to jest gdy koks zaczyna się utleniać na katalizatorze. Stosując jako maksymalną różnicę 149°C pomiędzy temperaturą cząstek katalizatora i otaczających je gazów, temperatura gazów powinna wynosić około 650°C. Należy mieć również na uwadze, że maksymalna temperatura poszczególnych cząstek katalizatora nie jest na ogół taka sama jak temperatura cząstek znajdujących się w strefie regeneracji w stanie zagęszczonym, ponieważ równowaga cieplna powoduje w mniejszym lub większym stopniu ochładzanie cząstek po usunięciu z nich koksu. Katalizator o zwiększonej aktywności normalnie jest określany jako katalizator podwyższający temperaturę regeneracji, przy jednoczesnym utrzymywaniu innych warunków takich samych w porównaniu z innymi katalizatorami. Do katalizatorów o zwiększonej aktywności zalicza się szczególnie takie katalizatory, które w porównaniu z katalizatorami o mniejszej aktywności stosowanymi w takich samych warunkach, powodują zwiększenie szybkości odkładania się koksu w strefie reakcji, wskutek czego większa zawartość koksu podwyższa temperaturę w regeneratorze, przy zachowaniu innych warunków bez zmian, w porównaniu z innymi katalizatorami, określonymi jako mniej aktywne. Surowiec węglowodorowy bardziej zanieczyszczony w porównaniu z surowcem bardziej oczyszczonym zwiększa w strefie reakcji szybkość odkładania się koksu, a tym samym powoduje podwyższenie temperatury w regeneratorze.

Wynalazek objaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. Do pomiaru konwersji, stosunku C/O, temperatury regeneracji przy zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze w zakresie 0,0—0,6% wagowych, zastosowano odpowiedni model aparatury z obliczeniową maszyną matematyczną, przy użyciu oleju gazowego z ropy Bliskiego Wschodu o stałej charakterystyce i krystalicznego glinokrzemianu jako katalizatora. Przy każdym poziomie zawartość koksu na regenerowanym katalizatorze podwyższano temperaturę surowego oleju o 37,8°C w zakresie temperatury 149—371°C.

Stwierdzono, że przy wzroście zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze i zachowaniu innych zmiennych niezależnych bez zmiany, temperatura gazów w regeneratorze widocznie ulegała obniżeniu, gdy △ koks/katal. malał, stosunek C/O odpowiednio wzrastał i konwersja nieznacznie zmniejszała się w miarę wzrostu koksu na jednostkę wprowadzanego surowca węglowodorowego, wskutek dostrzegalnego obniżenia się ilości ciepła w przepływających gazach. Ze wzrostem temperatury surowca wprowadzanego do strefy reakcji, przy ustalonym poziomie zawartości koksu na katalizatorze, wzrastała temperatura regeneratora i % wagowy koksu w stosunku do surowca węglowodorowego, a konwersja wyraźnie spadała.

Porównując wyniki przy tej samej zawartości koksu można stwierdzić, że jeżeli wzrasta zawartość koksu na regenerowanym katalizatorze, obniża się temperatura regeneratora, wyraźnie wzrasta stosunek C/O, a konwersja zmniejsza się o 2—4%. W celu utrzymywania aktywności katalizatora bez zmiany zwiększono szybkość uzupełniania świeżego katalizatora, ponieważ w miarę obniżenia zawartości koksu podczas regeneracji katalizatora stale zmniejsza się jego aktywność wskutek wzrostu temperatury w strefie regeneracji. Jeżeli w aparaturze modelowej proces prowadzono w warunkach termicznej dezaktywacji katalizatora, konwersję można było utrzymać na wyższym poziomie przy stałej szybkości doprowadzania świeżego katalizatora i wzroście zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze.

Warunki podczas prób przedstawiono w tablicy I.

Tablica I

Konwersja	Stosunek C/O	Temperatura reaktora °C	Temperatura surowego oleju °C	Temperatura regeneratora °C	Proporcja świeżego surowca	Ilość koksu na katalizatorze zregenerowanym % wagowy	Ilość koksu spalonego na katalizatorze % wagowy
1	2	3	4	5	6	7	8
84,7	10,32	504	258	676	1,734	0,4	9,29
95,	—	504	149	—	1,734	0,0	—
93,63	7,51	504	205	760	1,734	0,0	10,29
90,67	6,61	504	260	773	1,734	0,0	9,61
86,83	5,71	504	316	789	1,734	0,0	8,88
82,00	4,81	504	371	800	1,734	0,0	8,10
94,4	9,32	504	149	724	1,734	0,1	10,79
91,97	8,31	504	205	736	1,734	0,1	10,19

cd. tablicy 1

1	2	3	4	5	6	7	8
88,81	7,28	504	260	750	1,734	0,1	9,52
84,82	6,26	504	316	765	1,734	0,1	8,80
79,82	5,25	504	371	784	1,734	0,1	8,04
92,91	10,43	504	149	702	1,734	0,2	10,68
90,34	9,28	504	205	712	1,734	0,2	10,09
86,97	8,09	504	260	726	1,734	0,2	9,44
82,84	6,92	504	316	742	1,734	0,2	8,73
77,70	5,77	504	371	761	1,734	0,2	7,98
91,77	11,82	504	149	675	1,734	0,3	10,57
88,96	10,42	504	205	687	1,734	0,3	9,99
85,49	9,05	504	260	703	1.734	0,3	9,35
81,18	7,69	504	316	719	1,734	0,3	8,66
75,93	6,37	504	371	739	1,734	0,3	7,91
90,98	13,51	504	149	657	1,734	0,4	10,46
88,02	11,83	504	205	668	1,734	0,4	9,89
84,44	10,21	504	260	677	1,734	0,4	9,25
79,99	8,62	504	316	696	1,734	0,4	8,57
74,56	7,07	504	371	716	1,734	0,4	7,84
90,53	15,56	504	149	637	1,734	0,5	10,36
87,57	13,60	504	205	647	1,734	0,5	9,78
83,72	11,58	504	260	661	1,734	0,5	9,16
79,15	9,69	504	316	673	1,734	0,5	8,49
73,61	7,90	504	371	694	1,734	0,5	7,77
90,52	18,16	504	149	620	1,734	0,6	10,26
87,47	15,73	504	205	628	1,734	0,6	9,68
83,49	13,26	504	260	640	1,734	0,6	9,07
78,81	11,01	504	316	655	1,734	0,6	8,40
73,05	8,86	504	371	671	1,734	0,6	7,69

Jak można zauważyć z powyższych danych, temperatura regeneratora ulegała obniżeniu gdy zakres regeneracji był zmniejszany, to jest gdy ilość koksu na katalizatorze wzrastała. Obniżenie temperatury w regeneratorze pozwala na stosowanie katalizatora o wyższej aktywności, który wytwarza w strefie reakcji szybciej koks, i powoduje podwyższenie temperatury w regeneratorze. Ponieważ w warunkach regulowanej regeneracji temperatura w regeneratorze zostaje obniżona można tolerować szybszy przyrost temperatury związany ze stosowaniem bardziej aktywnego katalizatora, a także spalać w regeneratorze CO na CO_2 podwyższając temperaturę cząstek katalizatora. Porównanie temperatury regeneratora przy spalaniu podobnych ilości koksu w proporcji wagowej do katalizatora o różnym poziomie koksu na zregenerowanym katalizatorze wykazuje znaczny spadek temperatury przy katalizatorze o wyższym poziomie koksu, co przedstawiono w tablicy II.

Tablica II

Konwersja	Stosunek C/O	Temperatura surowego oleju °C	Temperatura regeneratora °C	Ilość koksu na katalizatorze zregenerowanym % wagowy	Ilość koksu spalonego na katalizatorze % wagowy
87,47	15,73	205	628	0,6	9,68
90,67	6,61	260	773	0	9,61

W powyższych przykładach założono, że aktywność katalizatora przy takim samym poziomie będzie stała, pomimo temperatury regeneracji 773°C powodującej wzrost temperatury cząstek i w związku z tym szybszą dezaktywację katalizatora, a w konsekwencji zmniejszanie stopnia konwersji, jeżeli będzie dodawany szybciej świeży katalizator. Analiza uzyskanych wyników przy zasadniczo jednakowych ilościach tworzenia się koksu wykazała temperaturę gazów w regeneratorze niższą o 127°C od temperatury cząstek zregenerowanego katalizatora o zawartości 0,6% wagowych koksu.

Przykład II. Wyniki przedstawione w tablicy III uzyskano podczas prób w laboratoryjnej aparaturze do krakingu przy użyciu katalizatora pyłowego. Proces prowadzono cyklicznie z katalizatorem całkowicie regenerowanym po zakończeniu każdego cyklu, to jest z przerwą krakingu oleju. Okresy krakingu trwały 0,5, 1,0 i 5 minut i podczas każdej próby obliczano uzyskane wyniki.

Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości koksu na katalizatorze przy stałej wartości C/O zmniejszała się konwersja i wydajność benzyny oraz zawartość olefin w składnikach gazowych wzrastały. Również stwierdzono bardzo znaczne obniżenie tworzenia się koksu, wykazujące wykładniczy spadek szybkości jego powstawania, przy czym niespodziewanie występował bardzo mały spadek aktywności katalizatora. Porównując pierwszą i czwartą kolumnę tablicy III, w czwartej kolumnie, przy wzroście ilości koksu na katalizatorze z 1,6 do 2,1% wagowych, katalizator przetworzył

pięciokrotnie więcej oleju gazowego w porównaniu do przypadku, w którym zawartość koksu w katalizatorze wzrosła od 0 do 0,44% wagowych, wytworzono sześciokrotnie więcej benzyny i dużo mniej koksu (5. 3, 3 w porównaniu do 28,2).

Przykłady te wykazują, że podczas procesu krakingu zachodzi mniejsze zgazowanie oleju jeżeli aktywność zregenerowanego katalizatora jest ograniczona przez częściową dezaktywację koksem. Ogólna konwersja jest regulowana temperaturą reakcji i częstotliwością regeneracji katalizatora.

Jak widać z tablicy, wydajność benzyny w pierwszej próbie wynosiła 77,6%, a w drugiej 74,3%. Chociaż konwersja w drugiej próbie była większa niż w pierwszej, to w pierwszej próbie otrzymano ogólnie większą ilość frakcji benzynowej, to jest 58,6% objętościowych w porównaniu do 58,2% objętościowych uzyskanych w drugiej próbie, przy mniejszej szybkości tworzenia się koksu i mniejszej wartości △ koks/katal. Również w pierwszej próbie ilość wytworzonych frakcji C_3 i C_4 była większa.

Tablica III

Stosunek C/O	30	30—15	15—6	6—3
Temperatura krakingu °C	483	483	483	483
WHSV	4	4	4	4
Czas konwersji minuty	0—0,5	0,5—1,0	1,0—2,5	2,5—5,0
H_2/C_1	0,16	—	0,54	1,0
$C_1/C_2/C_3$	23(17)60	—	19(14)67	17(19)64
$C_3 = /\varepsilon\ C_3$	0,44	0,46	0,48	0,54
$C_4 = /\varepsilon\ C_4$	0,12	0,16	0,18	0,23
C_4/C_4	0,62	0,63	0,63	0,61
Wydajność benzyny %	54	70	75	80
Konwersja %	94	84	80	75
koks/katal. % wagowy	0—0,44	0,44—1,1	1,1—1,6	1,6—2,1
Koks % wagowy	28,2	5,2	4,4	3,3

Przykład III. Próby prowadzono w doświadczalnej aparaturze fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego z reaktorem wznośnym bezpośrednio połączonym z odpylaczem cyklonowym. Proces prowadzono w warunkach obniżania różnicy pomiędzy zawartością koksu na katalizatorze poddawanym regeneracji i na katalizatorze zregenerowanym. W pierwszej próbie warunki regeneracji były regulowane w ten sposób, że zawartość koksu na regenerowanym katalizatorze wynosiła 0,36% wagowych, a po reakcji częściowo zdezaktywowany katalizator odprowadzany do regeneracji zawierał koksu około 0,72% wagowych. W drugiej próbie katalizator był regenerowany w ten sposób, że zasadniczo, podczas wprowadzania go do strefy reakcji, nie zawierał koksu. Inne warunki były takie jak w próbie pierwszej.

Warunki oraz wyniki prób podano w tablicy 4, przy czym nie ograniczają one zakresu sposobu według wynalazku.

Tablica IV

Stosunek C/O	7,0	7,0
Temperatura reaktora °C	523	523
WHSV	~30	~30
Czas konwersji (sekundy)	17	17
H_2/C_1	0,88	0,37
$C_1/C_2/C_3$	17(19)74	17(19)74
$C_3 = /\varepsilon\ C_3$	0,82	0,81
$C_4 = /\varepsilon\ C_4$	0,55	0,51
$C_4/_4$	0,59	0,57
Wydajność benzyny %	77,6	74,3
Konwersja %	75,6	78,3
Wydajność benzyny %	58,6	58,2
Koks/katal. % wagowy	0,36—0,72	0,0—0,46
Koks % wagowy	2,5	3,2

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób fluidalnego krakingu katalitycznego, w którym zregenerowany katalizator poddaje się kontaktowi z surowcem węglowodorowym w strefie reakcji, w temperaturze 454—621°C, pod ciśnieniem 0—7 at nadciśnienia przy godzinowej wagowej szybkości objętościowej 4—100 godz.$^{-1}$ i stosunku katalizatora do oleju wynoszącym 3—15, następnie częściowo zdezaktywowany katalizator kontaktuje się w strefie regeneracji ze strumieniem gazu zawierającego tlen w celu utlenienia węgla osadzonego na katalizatorze a zregenerowany katalizator zawraca się do strefy reakcji, **znamienny tym,** że regenerację prowadzi się w warunkach kontrolowanych, umożliwiających regulowanie i utrzymanie na zregenerowanym katalizatorze zawartości koksu na wyższym poziomie i skutkiem tego obniżenie temperatury cząstek regenerowanego katalizatora w porównaniu do temperatury cząstek katalizatora osiąganej przy najniższym poziomie zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze w warunkach maksymalnego usunięcia koksu w strefie regeneracji.

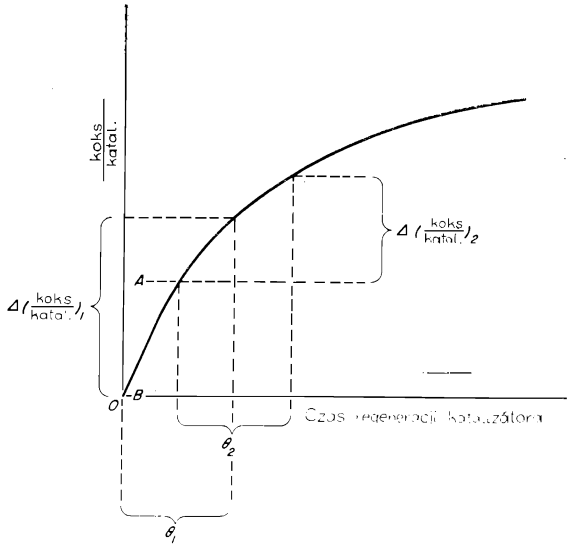
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że regeneracji poddaje się częściowo zdezaktywowany katalizator o zawartości 0,5—10% wagowych koksu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że regenerację prowadzi się do uzyskania na katalizatorze 0,2—0,9% wagowych koksu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że obniża się temperaturę cząstek katalizatora w porównaniu do temperatury osiąganej przez maksymalne usunięcie koksu w warunkach regeneracji, w których zwiększenie ilości tlenu nie wpłynie zasadniczo na obniżenie poziomu koksu na regenerowanym katalizatorze.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że

obniża się zawartość koksu na regenerowanym katalizatorze powodując wzrost średniej temperatury cząstek katalizatora powyżej 149°C od temperatury gazów w strefie regeneracji.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym,** że temperaturę gazów w regeneratorze utrzymuje się powyżej 649°C.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że regenerację prowadzi się w warunkach utleniania tlenku węgla do dwutlenku węgla.