



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.03.75 (P. 179224)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1979

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

Int. Cl.²
C10G 11/18

Twórca wynalazku: Claude Owen McKinney

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób katalitycznego krakingu surowca węglowodorowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego krakingu węglowodorów, w którym katalizator krakingu w fazie fluidalnej, zdezaktywowany na skutek osadzenia się na nim osadu koksowego, poddaje się regeneracji i zawraca do procesu krakingu.

Kraking katalityczny ciężkich frakcji oleju mineralnego stanowi jedną z głównych operacji uszlachetniania oleju surowego poprzez przemianę ich w pożądane produkty paliwowe, takie jak benzyny wysokooktanowe stosowane w urządzeniach do spalania wewnętrznego z zapłonem iskrowym. Przykładem „fluidalnego” procesu przemiany katalitycznej jest proces fluidalnego krakingu katalitycznego, w którym ciekłe węglowodory o wysokiej ciężarze cząsteczkowym lub ich opary kontaktuje się z gorącymi, dokładnie rozdrobnionymi cząstkami katalizatora stałego w reaktorze ze złożem fluidalnym lub w wydłużonym reaktorze kolumnowym.

Mieszanie utrzymuje się w podwyższonej temperaturze w stanie fluidalnym lub w postaci zawiesiny przez okres czasu wystarczający do spowodowania odpowiedniego stopnia rozszczepienia surowca do węglowodorów o niższym ciężarze cząsteczkowym, występujących zwykle w benzynach do silników i w paliwach destylowanych. Surowce węglowodorowe poddawane procesowi mają zwykle wyższą temperaturę wrzenia od temperatu-

2

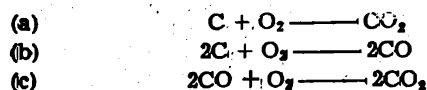
ry wrzenia benzyny t.j. wynoszącą 200—650°C a rozszczepienie ich przeprowadza się zwykle w temperaturze 450—620°C.

5 Podczas procesu krakingu katalitycznego na cząstkach katalizatora odkłada się nietłoty materiał węglowy lub osad koksowy. Osad koksowy zawiera węglowodory aromatyczne o wysokim stopniu kondensacji i niewielkiej zawartości wodoru t.j. 4—10% wagowych. W miarę odkładania się osadu koksowego na katalizatorze zmniejsza się jego aktywność katalityczna oraz selektywność. Cząstki katalizatora mogą odzyskać w znacznej mierze swe pierwotne właściwości, po usunięciu z nich osadu koksowego w wyniku odpowiedniego procesu regeneracji.

Regenerację cząstek katalizatora przeprowadza się drogą wypalenia osadu koksowego z powierzchni katalizatora w atmosferze gazu zawierającego tlen, na przykład w atmosferze powietrza. W praktyce stosuje się szereg technik regeneracji, przy czym przywrócenie aktywności katalitycznej zależy od stopnia usunięcia osadu koksowego. W miarę, jak następuje stopniowe usuwanie osadu koksowego z katalizatora, usunięcie pozostałej części osadu staje się coraz trudniejsze i w praktyce, ze względów ekonomicznych, doprowadza się tylko do pewnego poziomu odzyskania aktywności katalitycznej.

30 Spalenie osadu koksowego na powierzchni katali-

lizatora wymaga dużych ilości tlenu lub powietrza. W sposób uproszczony, utlenienie osadu koksowego scharakteryzować można jak utlenianie węgla i określić następującymi równaniami chemicznymi:



Reakcje (a) i (b) zachodzą przy typowej regeneracji katalizatora, gdy jego temperatura utrzymuje się w zakresie 500–700°C i w warunkach regeneracji katalizatora w podanym zakresie temperatur są przykładami chemicznego oddziaływania układu typu gaz–ciało stałe. Podwyższenie temperatury daje w efekcie wzrost szybkości spalania węgla i dokładniejsze usunięcie osadu węglowego lub koksowego z cząstek katalizatora. Przy dostatecznej ilości tlenu, zwiększonej szybkości spalania towarzyszy wzrost wydzielania ciepła i wówczas może mieć miejsce reakcja w fazie gazowej (c). Reakcja ta inicjowana i rozwijana jest przez wolne rodniki.

Głównym, często spotykanym problemem, którego starano się uniknąć, zwłaszcza przy regeneracji katalizatora w fazie fluidalnej, jest zjawisko zwane jako „dopalenie”. W praktyce poszukuje się sposobów jego uniknięcia. Zjawisko to zostało opisane, na przykład przez Hengstebecka w *Petroleum Processing*, McGraw-Hill Book Co., 1959, str. 160–175 i omówione w *Oil and Gas Journal*, Tom 53 (Nr 3), str. 93–94. Termin ten dotyczy wtórnego, silnie egzotermicznego spalania CO do CO₂ według podanej powyżej reakcji (c).

W procesach regeneracji katalizatora dąży się usilnie do uniknięcia dopalania, gdyż prowadzi ono do wytworzenia bardzo wysokich temperatur, które prowadzić mogą do uszkodzenia aparatury i doprowadzić do stałej dezaktywacji cząstek katalizatora. Przeprowadzono wiele prób regeneracji katalizatora w fazie fluidalnej badając dopalanie i w celu zapobiegania temu procesowi opracowano szereg środków kontrolujących ten proces. Ostatnio badając różne aspekty podwyższania temperatury układu regenerującego, opracowano szereg urządzeń do kontroli temperatury regeneratora w punkcie poprzedzającym dopalanie przez zastosowanie odpowiednich urządzeń regulujących dopływ tlenu do urządzenia do regeneracji, jak przedstawiono na przykład w patentach St. Zjednoczonych nr. 3.161.583 i 3.206.393 oraz w patencie St. Zjednoczonych nr 3.513.887. Zgodnie z dotychczasową praktyką, aby zapobiec dopalaniu gaz odlotowy z regeneratorów katalizatora zawiera zwykle bardzo mało tlenu i w zasadzie prawie ekwimolarne ilości CO i CO₂.

Dalsze spalanie CO do CO₂ stanowi atrakcyjne źródło energii gdyż reakcja (c) jest silnie egzotermiczna. Dopalenie zachodzi w temperaturach ponad 600°C i powoduje wydzielanie się ciepła w ilości do 2420 kcal na kg utlenianego CO. Stanowi to zwykle około jednej czwartej ogólnej ilości ciepła wydzielanego przy całkowitym spalaniu osadu koksowego. Spalanie przeprowadzano w sposób

kontrolowany w oddzielnym kotle na CO po oddzieleniu przepływającego gazu od katalizatora, jak opisano, na przykład w patencie St. Zjednoczonych nr 2.753.925, wykorzystując wydzielone ciepło do wytworzenia pary o wysokim ciśnieniu. Inny sposób wykorzystania tej energii cieplnej w patentach St. Zjednoczonych nr. 3.012.962 i 3.137.133 (napędzanie turbiny) i w patencie St. Zjednoczonych n. 3.363.993 (wstępne ogrzanie wprowadzonej ropy naftowej). Tego typu procesy odzyskiwania ciepła mają na celu maksymalne zmniejszenie ilości CO jako składnika gazów uchodzących do atmosfery i zapobieżenie poważnej potencjalnej możliwości zanieczyszczenia.

Sposób według wynalazku dotyczy ulepszenia procesu katalitycznego krakingu w fazie fluidalnej a zwłaszcza dokończania spalania CO zawartego w gazie odlotowym z układu regenerującego katalizator krakingu w fazie fluidalnej bez użycia stosowanego zwykle kotła na CO. Całkowite spalanie CO następuje w urządzeniu do spalania gazu odlotowego, ciepło spalania wykorzystuje się drogą wymiany ciepła z cząstkami katalizatora krakingu i dogodnie wykorzystuje w ramach prowadzonego procesu. Ulepszony proces krakingu według wynalazku prowadzi do prawie całkowitego spalania CO zawartego w gazie odlotowym z układu regenerującego katalizator w sposób pozwalający na znaczną redukcję pomocniczych urządzeń grzejnych oraz wydatków związanych z ogólnym prowadzeniem procesu. Dogodne jest również, że proces według wynalazku daje się dostosować do powszechnie używanych urządzeń do katalitycznego krakingu węglowodorów obniżając koszty produkcyjne oraz zastępując lub wspomagając podgrzewanie wstępne.

Wynalazek jest szczególnie użyteczny w przypadku fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego wyjściowych olei mineralnych i daje się dogodnie wykorzystać, gdy co najmniej główna część procesu krakingu odbywa się w liniowym systemie stopniowego rozcieńczania lub w systemie reaktora kolumnowego, a otrzymuje się produkty o niższym zakresie temperatur wrzenia niż materiał wyjściowy. Wynalazek umożliwia wykorzystanie wytwarzanej energii i utrzymanie jej w obrębie cyklicznego procesu katalitycznego krakingu wyjściowych węglowodorów wrzających w wyższym zakresie temperatur niż benzyna, w tym zastosowanie tej energii do wydzielania katalizatora z produktów konwersji, regeneracji wydzielonego katalizatora i ponownego wprowadzenia zregenerowanego katalizatora do krakingu dodatkowej partii surowca, przy czym zwiększona ilość energii cieplnej wykorzystana zostaje w układzie cyklicznym przez usprawnienie ciągłego przekazywania jej z egzotermicznych do endo-termicznych stref procesu. Sposób według wynalazku jest szczególnie dogodny w procesie fluidyzacyjnego krakingu katalitycznego przemiany gazoliny i cięższych frakcji ropy naftowej, w składniki węglowodorowe będące odpowiednimi dodatkami do paliw w silnikach samochodowych, urządzeniach rozrusznikowych, piecach przemysłowych i domowych i.t.p.

W sposobie według wynalazku, gaz odlotowy za-

wierający CO i CO₂, pochodzący z układu regenerującego katalizator do krakingu w fazie fluidalnej, o normalnym składzie i temperaturze na wyjściu z układu regenerującego, przeprowadzony zostaje do urządzenia spalającego, w którym w obecności powietrza lub innego gazu zawierającego tlen, spalony zostaje tlenek węgla. W procesie tym ciepło uzyskane z spalania przeniesione zostaje bezpośrednio lub drogą pośrednią na cząstki katalizatora krakingu przechodzące cyklicznie przez urządzenie krakingowe zawieszinowe. Stosowane tu określenie „urządzenie spalające” oznacza ogólnie szlak przepływu gazu odlotowego poza urządzeniem do regeneracji, gdzie zachodzi spalanie CO. Określenie nie ogranicza się do jakiegś określonej struktury.

Sposobem według wynalazku całkowite spalanie CO przeprowadza się bez konieczności stosowania specjalnego wyposażenia używanego zwykle do tego celu, aczkolwiek przestrzeń do spalania powinna być przystosowana tak, aby zawierała czynniki inicjujące i ułatwiające spalanie oraz powinna być przystosowana do przemieszczania cząstek katalizatora i przenoszenia ciepła tak, jak to przedstawiono poniżej. Urządzenie do spalania umieszczone w przewodzie przenoszącym może w przestrzeni do spalania i przewodzenia ciepła posiadać wykładzinę i/lub sporządzone być z odpornych na temperaturę materiałów ceramicznych, metali i tym podobnych. Tego rodzaju materiały, stosowane zwykle do konstrukcji urządzeń odpornych na działanie wysokich temperatur są dobrze znane i wybiera się je zgodnie ze specyficznymi warunkami działania urządzenia.

Spalanie tlenku węgla z gazu odlotowego z regeneratora według wynalazku przeprowadza się w układzie do spalania gazu w obecności tlenu, który wprowadza się z powietrzem lub z innego źródła tlenu. Gaz zawierający tlen doprowadza się do przewodu przenoszącego w punkcie zapalania lub tuż przed tym punktem ewentualnie doprowadza się go do urządzenia do regeneracji jako zwykle lub dodatkowe źródło tlenu. Gdy tlen dostarcza się do urządzenia spalającego poprzez urządzenie do regeneracji, wówczas wchodzi do przewodu przenoszącego wraz z gazami odlotowymi co pozwala na uniknięcie lub ograniczenie konieczności stosowania dodatkowego wyposażenia do wprowadzania tlenu. Gdy jednak źródło tlenu doprowadzane jest do urządzenia spalającego, na przykład ze źródła innego niż gaz odlotowy z regeneratora, osiągnąć można ścisłą kontrolę szybkości spalania i szybkości wymiany ciepła. Zaleta ta jest szczególnie ważna, gdy pożądane jest spalanie w dwóch lub więcej miejscach, jak opisano dokładnie poniżej.

Całkowite spalanie CO można ułatwić różnymi metodami. Na przykład, w punkcie zapłonu mogą być umieszczone palniki utrzymujące temperaturę zapłonu. Palniki te posiadają wyposażenie do wprowadzania oleju wprowadzające do określonego miejsca przewodu kominowego łatwopalny olej lub inne paliwo o wysokiej temperaturze spalania. Stosuje się palnik pojedynczy lub większą liczbę palników umieszczonych w różnych punk-

tach urządzenia spalającego. Łącznie z palnikami lub zamiast nich stosować można inne metody jak środki utleniające, katalizatory oraz czynniki i układy ułatwiające spalanie. Do takich katalizatorów i czynników ułatwiających spalanie należą metale utleniające i/lub ich tlenki oraz sole. Są to takie metale jak żelazo, nikiel, wanad, miedź, metale ziem rzadkich, ich tlenki sole i tym podobne. Czynniki ułatwiające występować mogą w formie wyżarzonych cząstek wykładzin, struktur z prześwitami, sit, osłon i podobnych i umieszcza się je w przewodzie do spalania w dowolny sposób, na przykład za pomocą podpór mechanicznych.

Gdy czynnik ułatwiający spalanie występuje w formie, która mogłaby utrudniać przepływ cząstek katalizatora, t.j. w formie plastra miodu, to otworki w tej strukturze muszą być wystarczająco duże, aby mogły przez nie przechodzić cząstki katalizatora; ewentualnie cząstki katalizatora wprowadza się do strumienia gorącego gazu odlotowego poniżej czynnika ułatwiającego spalanie, względnie katalizator odzyskuje ciepło ze spalania innymi metodami umożliwiającymi ciągły przepływ strumienia cząstek t.j. drogą pośrednią, w tym przypadku unika się kontaktu katalizatora z czynnikiem katalitycznym ułatwiającym spalanie.

Dogodnymi katalizatorami wykorzystywanymi w sposobie według wynalazku są katalizatory zawierające tlenki krzemu i/lub glinu. Inne ognioodporne tlenki takich metali jak magnez lub cyrkon stosuje się w ograniczonym zakresie w zależności od tego, czy w określonych warunkach dają się łatwo regenerować. Odnosnie krakingu katalitycznego do korzystnych katalizatorów należą połączenia tlenku glinu i krzemu zawierające 10—15% wagowych tlenku glinu a zwłaszcza ich mieszaniny z sitami molekularnymi lub krystalicznymi glinokrzemianami. Można stosować również tlenki glinu w wypełniaczu glinianym. Katalizatory te sporządza się stosując wszelkie dogodne sposoby jak impregnacja, mielenie, kruszenie i podobne, zmierzające do przygotowania katalizatora w formie fizycznej odpowiedniej do tworzenia układów fluidalnych.

Odpowiednimi „sitami molekularnymi” są zarówno naturalne jak i syntetyczne krystaliczne glinokrzemiany jak fajazyt, glinokrzemiany typu X i Y oraz gruboporowate materiały glinokrzemianowe o wysokim stopniu stabilności. Zawarte w tych materiałach jony metali alkalicznych zastępuje się znanymi sposobami jonami wodoru lub jonami metali wielowartościowych t.j. metali ziem rzadkich. Gdy sporządza się, na przykład mieszaninę tlenków glinu i tlenków krzemu jako katalizator krakingu ropy naftowej, korzystnie stosuje się „sita molekularne” w cząstkach katalizatora w ilości 5—15% wagowych, korzystnie 8—10% wagowych. Katalizator krakingu może zawierać w równowadze z sitem molekularnym do 1% wagowego materiału krystalicznego.

Przeniesienie ciepła wytworzonego ze spalania CO do cząstek katalizatora stanowi ważny element wynalazku. Ciepło może być przeniesione do cząstek katalizatora zarówno bezpośrednio jak też

drogami pośrednimi, aczkolwiek przeniesienie bezpośrednie zmniejsza się do minimum straty ciepła. Cząstki katalizatora wprowadza się do urządzenia spalającego przed, w lub poniżej punktu strumienia, w którym następuje całkowite spalanie. Cząstki katalizatora wprowadzane do urządzenia spalającego pochodzą zwykle z układu regenerującego katalizator krakingu lub z wylotu wąskostrumieniowej chłodnicy dla regenerowanego katalizatora. Cząstki te pochodzą z urządzenia zatrzymującego katalizator, które znajduje się zwykle między naczyniem regenerującym a reaktorem krakingu, odprowadzone mogą być na wyjściu katalizatora z reaktora, ze źródła zasilania świeżym katalizatorem, lub jednocześnie z kilku wymienionych źródeł.

Cząstki katalizatora wprowadza się do przewodu gazu odlotowego lub bezpośrednio do urządzenia spalającego stosując zwykle metody przenoszenia cząstek jak przepompowywanie lub rurowym przewodem pionowym przy użyciu gazu odlotowego, powietrza, pary lub podobnych. Cząstki można wprowadzić bezpośrednio do przewodu gazu odlotowego przed, w lub za tym punktem strumienia, gdzie następuje spalanie. Cząstki katalizatora odbiera się z regeneratora za pomocą cyklonów, przez przepuszczenie przez odgałęzienie wznoszących się gazów, ewentualnie pozwala się cząstkom przepływać przez regenerowane złożo, skąd zabierane są przez gaz odlotowy.

Do odbioru cząstek można wykorzystać specjalne urządzenia z automatyczną regulacją temperatury, umieszczone wokół urządzeń cyklonowych regeneratora. Cząstki katalizatora można połączyć z gazem odlotowym i mieszaninę przepuszczać w kontrolowanej temperaturze przez kominiek w dnie regeneratora posiadając zawory kontrolne. Zawory kontrolne powinny automatycznie regulować temperaturę cząstek przechodzących do urządzenia do spalania i dostarczać za pośrednictwem gazu odlotowego cząstki katalizatora o określonej temperaturze, w celu odzyskania ciepła ze spalania CO zarówno z mieszaniny cząstki katalizatora — gaz odlotowy jak i z oddzielnego strumienia gazu lub też z obu tych źródeł.

Spalanie CO, zawartego w gazie odlotowym z układu regenerującego katalizator, który opuszcza regeneratora w temperaturze, na przykład 560 do 700°C, powoduje wydzielanie około 2420 kcal/kg utlenionego CO, ciepło to można w znacznym stopniu odzyskać drogą wymiany ciepła z cząstkami katalizatora krakingu. Gaz odlotowy z urządzenia regenerującego katalizator zawiera zwykle około 3—10% lub więcej tlenu węgla oraz podobne ilości dwutlenku węgla. Mieszanina CO₂/CO w stosunku 1:1 występująca w gazie odlotowym, w warunkach braku katalizatora wywołać może wzrost temperatury gazu o około 300°C lub więcej t.j. do około 500°C. Wzrost temperatury w obecności cząstek katalizatora zależy od szybkości przepływu masy cząstek katalizatora i związanych z tym „stratami ciepła”. Szybkość przepływu katalizatora zależy od wymaganej wymiany ciepła i pożądanego wzrostu temperatury katalizatora. Dla odpowiedniego odzyskania ciepła przepływ gazu odlotowego powinien być nie mniejszy niż około 10 kg

i nie większy niż około 15 kg na kg osadu kokosowego osadzonego na katalizatorze przechodzącym z reaktora krakingu do urządzenia regenerującego, najdogodniej, gdy ta szybkość przepływu gazu odlotowego wynosi od około 11 do około 13 kg/kg. Szybkość przepływu cząstek katalizatora powinna wynosić na przykład od 1 do około 10, korzystnie od około 1 do około 6, np. około 4 kilogramów na kilogram gazu odlotowego, z którym zachodzi wymiana ciepła.

Gaz kominowy spalany prawie całkowicie w procesie spalania według wynalazku wykazuje niezwyczajnie niską zawartość tlenu węgla, podczas gdy gaz odlotowy z regeneracji katalizatora krakingu zawiera zwykle od około 6—10% tlenu węgla, podobną ilość dwutlenku węgla i bardzo mało tlenu. Gaz kominowy z regeneracji po spalaniu tlenu węgla sposobem według wynalazku zawiera zwykle mniej niż 0,2% CO, na przykład nie więcej niż 500 do 1000 części tlenu węgla na milion. Przeważnie zawartość tlenu węgla w gazie kominowym jest nawet niższa i wynosi na przykład od około 0 do około 500 części na milion objętościowo.

Zawartość tlenu w gazie kominowym nie jest tak ważna z ekologicznego punktu widzenia i może wahać się dość znacznie od 0,1 do około 10% na ogół wynosi od około 1 do około 3%, korzystnie, gdy nie przekracza 2% ze względu na pożądaną ograniczenie ilości wydzielanego gazu kominowego i utrzymanie ciepła wewnątrz układu regenerującego i spalającego. Z punktu widzenia samego procesu, odzyskanie ciepła ze strumienia gazu poniżej punktu spalania tlenu węgla w procesie według wynalazku zachodzącym w układzie do spalania, daje w rezultacie znaczne oszczędności w wyposażeniu oraz nakładach na prowadzenie procesu przy jednoczesnym dokładnym zachowaniu norm dotyczących wydzielania tlenu węgla do otaczającego powietrza. Ewentualnie sposobem według wynalazku gaz zawierający CO miesza się z katalizatorem i zapala w przewodzie, spalanie przeprowadza się przepuszczając mieszaninę przez czynniki ułatwiające spalanie, zawieszona przechodzi następnie przez strefę odzyskania ciepła w przewodzie, strefa ta zasilana jest dodatkowymi cząstkami katalizatora.

Gorący całkowicie spalony gaz odlotowy przechodzi przewodem gazu odlotowego do innej strefy odzyskiwania ciepła przez którą przechodzą następne cząstki katalizatora z szybkością odpowiednią do odzyskania całego pozostałego ciepła. Strumienie katalizatora pochodzą z jednego źródła lub ze źródeł oddzielnych i po przekazaniu im ciepła oba strumienie mogą zostać połączone w celu wspólnego wykorzystania, ewentualnie obiegi mogą być kierowane oddzielnie od różnych celów. Sposób według wynalazku można stosować w różnych wariantach zależnie od szczegółowych właściwości danego układu. Na przykład, gdy spalanie częściowe zachodzi w warunkach ścisłej kontroli ilości tlenu, można wykorzystać dwie lub więcej przestrzenie do spalania, i za każdą z nich wprowadza się strefę ciągłej wymiany

ciepła. Przygotować można również szereg wariantów tej i poprzedniej wersji. Na przykład dwa lub więcej strumieni mogą uzyskiwać nie jednakowe lecz różne, z góry założone ilości ciepła.

Eventualnie można stosować podobną liniową szybkość przepływu przy odmiennych szybkościach objętościowych. Wybór układu zmiennych zależnych i niezależnych stanowi jeden z cech projektu i korzystnie, gdy zaplanowany układ pozwala na zmianę jednego lub kilku związanych ze sobą czynników.

W innej wersji procesu według wynalazku wykorzystuje się pośrednią wymianę ciepła między spalonym gazem odlotowym a cząstkami katalizatora. Środki przenoszenia ciepła jak ciecz o dużej pojemności cieplnej przekazywać mogą ciepło z gazów do cząstek lub też cząstki przechodzić mogą przez układ wymieniający ciepło w celu pośredniej wymiany ciepła z gazem odlotowym. Na przykład, gaz odlotowy wprowadza się do jednego końca cylindrycznego wymiennika ciepła a cząstki wchodzi z drugiej strony pobierając prawie całe ciepło spalania. Alternatywnym urządzeniem do pośredniej wymiany ciepła może być wymiennik pierścieniowy, w którym spalone gazy okrążają wewnętrzny cylinder lub rurę zawierającą cząstki. Zrealizować to można wprowadzając do pionowego odcinka przewodu cylinder lub rurę umieszczoną współosiowo i koncentrycznie i przepuszczając przez nią cząstki katalizatora.

Jak stwierdzono, wynalazek pozwala na wykorzystanie zarówno pośredniej, jak i bezpośredniej wymiany ciepła w jednej lub większej ilości stref wymiany lub odzyskiwania ciepła. Gdy stosuje się większą ilość tych stref, to stosuje się pojedynczy obszar spalania lub większą ich liczbę łącznie z większą ilością bezpośrednich lub pośrednich układów wymiany ciepła, lub dowolną kombinacją tych układów zależnie od zakładanych operacji w jakich mają być wykorzystane ogrzane cząstki.

Przyjmując wersję opartą na bezpośredniej wymianie ciepła, cząstki katalizatora odzyskuje się przy użyciu stosowanych zwykle urządzeń cyklowych lub innych środków do oddzielania cząstek. Po przejściu cząstek katalizatora przez przewód, w którym następuje spalanie i wymiana ciepła, niezależnie od tego czy wymianę ciepła prowadzi się bezpośrednio czy pośrednio, cząstki te zawraca się do urządzenia krakingowego przy użyciu znanych środków przenoszących. Według jednej z wersji, przewód lub przewody do spalania umieszczone są wyżej niż pozostałe części urządzenia krakingowego, do których zwracane są cząstki i powrót tych cząstek dokonuje się zwykle pod wpływem siły ciężenia.

W wersji alternatywnej, pod wpływem siły ciężenia cząstki przemieszczają się do urządzenia spalającego i po uzyskaniu ciepła podnosi się je, na przykład za pomocą przewodu pionowego lub wydajnego urządzenia podnoszącego, do poziomu, z którego w sposób selektywny lub nie, wykorzystując siły ciężenia przeprowadza się ich rozdział lub zawraca, względnie zawraca się je

bezpośrednio stosując wspomniane metody podnoszenia. Według innej wersji, ogrzane cząstki katalizatora przepompowuje się bezpośrednio do którejś z części fluidyzacyjnego urządzenia krakingowego.

Jak wspomniano, ogrzane cząstki katalizatora skierować można do jednego lub kilku miejsc urządzenia krakingowego. Najdogodniej, gdy cząstki uzyskujące ciepło z egzotermicznego spalania CO zasilają tę część, gdzie zachodzi reakcja endotermiczna, tj. obszar krakingu. Cząstki katalizatora mogą być jednak zarówno do miejsc, gdzie zachodzi reakcja endotermiczna, jak i miejsc reakcji egzotermicznej i miejsca te uzyskują dodatkową ilość ciepła, zwykle miejsca te mają temperaturę niższą niż ogrzane cząstki katalizatora. Stąd, cząstki katalizatora można zawracać lub kierować do dowolnych miejsc, w których zużyte może być ciepło przenoszone przez te cząstki.

Do składników lub miejsc fluidyzacyjnego urządzenia krakingowego, którym ogrzane cząstki katalizatora dostarczać mogą ciepło należą urządzenie do regeneracji katalizatora, reaktor, różnego rodzaju kotły do ogrzewania wstępnego, przewody łączące układ w cykl, jak również przewody odprowadzające produkt węglowodorowy do kolumny frakcjonującej. Gdy cząstki katalizatora wprowadza się ponownie do cyklu lub przesyła do urządzenia regenerującego katalizator, wprowadzać je można w jednym lub w kilku miejscach, które w sposób użyteczny przejąć mogą dodatkową ilość ciepła. Cząstki te wprowadzone mogą być do gęstej zawiesiny katalizatora ułatwiając zapoczątkowanie lub podtrzymanie spalania w wyniku którego usuwa się pozostały osad kokсовy z cząstek przechodzących do tego naczynia z reaktora i w ten sposób redukuje się lub nawet całkowicie unika potrzeby podgrzewania pomocniczego tj. wstępnego podgrzewania złoża za pomocą oleju lub palników.

Ogrzane cząstki łączyć można również z katalizatorem zawierającym osad kokсовy tuż przed lub w miejscu ich wpustu do urządzenia regenerującego. Według podobnych zasad wybiera się inne miejsca wprowadzania cząstek zależnie od indywidualnych właściwości poszczególnych urządzeń regenerujących.

Gdy cząstki wprowadza się do regeneratora, można je połączyć z cząstkami zregenerowanymi powracającymi do reaktora lub też wprowadzić je oddzielnie. Ponadto, ciepło uzyskane przez cząstki podczas wymiany w urządzeniu spalającym CO przekazać można węglowodorom podlegającym procesowi. Przeprowadza się to znanymi sposobami wymiany ciepła, na przykład metodami dyktowanymi powyżej. Ciepło przekazane może być świeżej partii węglowodorów niepoddanej jeszcze procesowi krakingu, aby doprowadzić ją do temperatury reakcji, wspomagając w ten sposób układ do wstępnego podgrzewania węglowodorów. Przy użyciu stosowanych zwykle środków, ciepło z cząstek katalizatora przeniesione być może również na węglowodory będące produktami krakingu wówczas, gdy przechodzą

one z reaktora do urządzenia frakcjonującego, lub ciepło to dostarcza się wodzie tworząc parę.

W procesie według wynalazku, gaz odlotowy wypełniający przestrzeń, w której zachodzi spalanie CO, po całkowitym spalaniu uwalnia ilość ciepła odpowiadającą wzrostowi temperatury katalizatora do około 300°C lub znacznie więcej. W żadnym momencie jednak nie następuje przekroczenie temperatury katalizatora ponad 800°C. W jednej z wersji, schłodzony katalizator stosuje się jako czynnik chłodzący, zmniejszający szybkość przepływu, tj. cząstki katalizatora dodaje się szybko do gorącego spalonego gazu odlotowego tak, że temperatura otrzymanej mieszaniny spada natychmiast poniżej 800°C.

Na przykład gdy cząstki katalizatora usuwa się z regeneratora w typowej temperaturze regeneracji wynoszącej około 560–700°C, cząstki mogą zostać schłodzone w znanym urządzeniu do chłodzenia katalizatora o około 60 do 370°C zanim zostanie im dostarczone ciepło z całkowitego spalania gazu odlotowego. Zwykle, gdy temperatura regeneracji katalizatora wynosi około 635°C cząstki katalizatora schładza się do temperatury około 250–560°C.

Korzystnie temperaturę katalizatora utrzymuje się poniżej około 820°C, gdyż cząstki katalizatora wykazują pewną wrażliwość termiczną w wyższych temperaturach wynoszących około 700–820°C. Temperatury te wpływają szkodliwie na katalizator krakingu osłabiając zarówno właściwości katalityczne jak i strukturalne cząstek katalizatora. Stąd pożądane jest w praktycznym stosowaniu procesu według wynalazku zwalnianie szybkości wydzielania i odzyskiwania ciepła.

Nadmiernie ogrzany gaz można również schłodzić wprowadzając nagle taką ilość zimnych cząstek katalizatora, aby temperatura otrzymanej mieszaniny spadła poniżej 820°C bez możliwości wzrostu temperatury cząstek w jakimkolwiek momencie do temperatury ponad 820°C. Maksymalna bezpieczna temperatura cząstek katalizatora zależy od rodzaju stosowanego katalizatora. Temperatury te są dobrze znane. Temperatura cząstek katalizatora uzyskujących ciepło ze spalania CO wzrasta zwykle o około 150 do 540°C, korzystnie zatem jest aby końcowa temperatura cząstek nie wzrastała ponad około 820°C.

Przedstawiony poniżej przykład i rysunek stanowią pełniejszą ilustrację przedstawionego wynalazku.

Przykład. Gazolinę pochodzenia śródkontynentalnego (23,4° według American Petroleum Institute) o temperaturze wrzenia w zakresie od 340 do 560°C poddaje się krakingowi w temperaturze wynoszącej średnio 515°C w reaktorze fluidyzacyjnym. Stosunek zdolności przepustowej tj. (ogólnego ciężaru wypełnienia do ciężaru świeżego materiału wynosi 1,34 a ogólna szybkość zasilania materiałem wyjściowym wynosi 4.152 m³/dobę. Cząstki katalizatora stanowią połączenie tlenków krzemu i glinu łącznie z 10% wagowymi krystalicznego glinokrzemianu lub materiału typu siła molekularnego (typ Y, przedstawiony wodorem i metalami ziem rzadkich), katalizator ten krąży

między reaktorem a urządzeniem regenerującym z szybkością 19,6 ton/minutę. Stosunek wagowy katalizatora do oleju w obszarze krakingu wynosi 3,7.

Materiał wychodzący z reaktora kolumnowego przechodzi do strefy oddzielania i tam wprowadza się go do cyklonowego urządzenia rozdzielającego. Produkty węglowodorowe usuwa się z cyklonu a zużyty katalizator oddziela się w odgałęzieniu do zbierania katalizatora utrzymywanego w temperaturze 510°C. Z osadzonego katalizatora odpędza się przed regeneracją pozostały materiał lotny za pomocą pary wodnej.

Odpędzony, zużyty katalizator, zawierający 0,9% wagowych osadu kokсового wprowadza się do urządzenia do regeneracji fluidyzacyjnego aparatu krakingowego, przedstawionego schematycznie na rysunku Fig. 1. Zużyty katalizator wprowadza się do urządzenia przewodem wlotowym 3 i tworzy się fazę fluidalną z gazami wchodzącymi do urządzenia przez przewód powietrza 5 i/lub dodatkowym przewodem umieszczonym w dolnej części naczynia, nie zaznaczonym na rysunku. Cząsteczki w fazie fluidalnej utrzymuje się w postaci gęstego złoża w temperaturze 635°C, temperaturę utrzymuje się dzięki spalaniu osadu kokсового i spalaniu oleju palnikowego wprowadzanego w razie potrzeby przewodem 7.

Szybkość przepływu powietrza wynosi maksymalnie 11, kg na kg osadu kokowego na zużytym katalizatorze, szybkość tą kontroluje się ściśle, aby uniknąć niepożądanego, nagłego „dopalania” w urządzeniu do regeneracji. Cyklony oraz inne stosowane zwykle urządzenia (nie zaznaczone) znajdują się wewnątrz urządzenia do regeneracji i w sposób skuteczny oddzielają gaz odlotowy od zawieszonych cząstek. Pomocnicze środki obniżające temperaturę jak na przykład przewód 9 doprowadzający parę zapobiegającą „dopalaniu” w urządzeniu umieszczone są w górnej części naczynia.

Zregenerowane cząstki katalizatora usuwa się z regeneratora przewodem 11, w którym zostają rozdzielone na dwa strumienie, część ich przechodzi przewodem 13 do urządzenia spalającego gaz odlotowy a część wraca do reaktora krakingu przewodem 15. W przedstawionym przykładzie do przewodu gazu odlotowego wprowadza się około połowę cząstek w porównaniu z ilością wracającą do reaktora, aczkolwiek do przewodu tego kierować można mniej lub więcej cząstek.

Gaz odlotowy, usuwany z regeneratora przewodem 17, przechodzi do urządzenia spalającego oznaczonego ogólnie jako 19. Powietrze doprowadza się do gazu odlotowego przewodem 21. Gaz przechodzi do obszaru, w którym następuje spalanie w temperaturze około 650°C, zapala się go za pomocą palnika olejowego (nie zaznaczony) i ułatwia spalanie stosując siatkowy układ stymulujący 23 z tlenku żelaza. Strumień spalonego gazu kominowego przechodzi przewodem w dół i tuż za obszarem spalania 19 następuje jego połączenie i intensywne wymieszanie ze zregenerowanymi cząstkami katalizatora przechodzącymi przewodem 13.

Mieszanina cząstek katalizatora ze spalonym gazem przechodzi w dół, przy czym na krótkim odcinku 27 następuje szybka wymiana ciepła. Temperatury cząstek katalizatora i gazu odlotowego wyrównują się i przekazanie ciepła jest zasadniczo dokonane zanim mieszanina dojdzie do cyklonu 29, który oddziela cząstki do zbiornika 31.

Ogrzane cząstki katalizatora opuszczają cyklon przewodem 33 przy urządzeniu cyklonowym 29, wracając do układu krakingowego a gaz kominowy uchodzi przewodem 35. W przykładzie tym gorące cząstki katalizatora wchodzi do przewodu przenoszącego w temperaturze około 635°C a opuszczają go mając temperaturę około 770°C. Cząstki te doprowadza się następnie do regeneratora katalizatora, gdzie ciepło z gorącego katalizatora wymieniane jest z zimnym katalizatorem wprowadzonym do urządzenia.

Temperatura pojedynczych cząstek w żadnym punkcie nie przekracza około 820°C. Gaz odlotowy wychodzący do przewodu gazu zawiera około 5,0% tlenku węgla a po zakończeniu spalania gaz kominowy zawiera mniej niż 0,2% tlenku węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalitycznego krakingu surowca węglowodorowego, przez kontaktowanie go z cząstkami katalizatora w strefie reakcji w warunkach fluidyzacji, oddzielanie od odbieranego ze strefy reakcji skrakowanego węglowodoru cząstek katalizatora zdezaktywowanego na skutek osadzenia się na nim osadu kokсового, przesyłanie cząstek zdezaktywowanego katalizatora do strefy regeneracji, gdzie wprowadza się je w stan fluidalny za pomocą gazu regenerującego zawierającego tlen cząsteczkowy i wypala osady kokсовe z cząstek katalizatora w temperaturze regeneracji z wytworzeniem gazu odlotowego zawierającego tlenek węgla, oddzielne odbieranie ze strefy regeneracji gazu odlotowego i zregenerowanego katalizatora, który zwraca się do procesu przez spalanie tlenku węgla zawartego w gazie odlotowym, **znamienny tym**, że ciepło wytworzone przez spalanie tlenku węgla z odbieranego ze strefy regeneracji gazu odlotowego przekazuje się cząstkom zregenerowanego katalizatora a ogrzane w wyniku tego cząstki katalizatora zwraca się do procesu krakingu katalitycznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymianę ciepła przeprowadza się przez bezpośredni kontakt między spalonym gazem odlotowym a cząstkami katalizatora.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wymianę ciepła przeprowadza się w przewodzie gazu odlotowego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gorące, ogrzane na skutek wymiany ciepła, cząstki katalizatora wprowadza się do strefy reakcji.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gorące cząstki katalizatora, ogrzane na skutek wymiany ciepła wprowadza się do obszaru, gdzie przekazują ciepło węglowodorom w procesie krakingu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gorące cząstki katalizatora, ogrzane na skutek wymiany ciepła, wprowadza się do strefy regeneracji.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciepło wytworzone przez spalanie tlenku węgla zawartego w gazie odlotowym przekazuje się w wielu obszarach wymiany ciepła wielu strumieniom cząstek katalizatora zawierającym cząsteczki odebrane ze strefy regeneracji.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że wymianę ciepła w co najmniej jednym obszarze wymiany ciepła przeprowadza się przez bezpośrednie kontaktowanie spalanego gazu odlotowego i cząstek katalizatora.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że wymianę ciepła przeprowadza się w co najmniej jednym obszarze wymiany ciepła przeprowadza się w przewodzie gazu odlotowego.

10. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ze strumieni cząstek katalizatora wprowadza się do strefy reakcji.

11. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ze strumieni gorących cząstek katalizatora wprowadza się do obszaru, gdzie przekazują ciepło węglowodorom w procesie krakingu.

12. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że co najmniej jeden ze strumieni gorących cząstek katalizatora wprowadza się do strefy regeneracji.

13. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że co najmniej dwa ze strumieni gorących cząstek katalizatora wprowadza się do różnych obszarów procesu krakingu.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ciepło ze spalania tlenku węgla zawartego w gazie odlotowym przekazuje się cząsteczkom katalizatora ochłodzonym przed wymianą ciepła, o temperaturze o około 60—400°C niższej od temperatury regeneracji.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że doprowadza się do zasadniczo całkowitego spalania tlenku węgla zawartego w gazie odlotowym.

100833

