



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 61513
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.03.1992
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 10 G 11/18, B 01 J 23/90

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	762190
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	30.07.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	30.07.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	05.02.77
(44) Nähtävölkäpanon ja kuul.julkalsun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	04.08.75

USA(US) 601851

(71) UOP Inc., Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, USA(US)

(72) David Bruce Bartholic, Edison, New Jersey, Algie James Conner, Downers Grove, Illinois, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä kaksin saastuttaman katalyyttisen leijukrakkauskatalyytin regeneroimiseksi - Förfarande för regenerering av en koksförorenad katalysator vid en katalytisk fluidiserad krackning

Ammattiala, jota tämä keksintö koskee on hiilivetyprosessointia. Tarkemmin sanoen keksintö koskee regenerointiprosessia kaksin hahpettavaksi poistamiseksi käytetystä FCC-katalyytistä ja CO:n katalyyttistä muuttamista CO₂:ksi.

Regenerointitekniikka, jossa leijutettava käytetty katalyytti regeneroidaan regenerointivyöhykkeessä, kattaa suuren alueen kemian alasta. Patentit, joilla on yritetty ratkaista käytetyn leijutettavan katalyytin regenerointiin liittyviä ongelmia, ovat yleensä käsitelleet katalyytin pinnalla olevan kaksin maksimipoistoa samalla, kun yritetään estää tai minimoida hiilimonoksidin konversio hiilidioksidiksi missä tahansa regenerointivyöhykkeen osassa.

Erityisesti nykyisenä jalostamokäytäntönä on ollut käyttää tavanomaisia regenerointivyöhykkeitä estämään oleellisesti täydellisen CO:n muutoksen CO₂:ksi missä tahansa regenerointivyöhykkeessä ja erityisesti laimeafaasisessa katalyyttialueessa, jossa on läsnä vähän katalyyttiä absorboimassa reaktiolämpöä ja jossa seurauksena voi olla syklonien tai muun erotuslaitteiston lämpövahingoittuminen. Oleelli-

sesti täydellinen CO-konversio tavanomaisissa regenerointivähykkeissä estettiin aivan yksinkertaisesti rajoittamalla regenerointivähykkeeseen johdetun tuoreen regenerointikaasun määrää. Kun happea ei ole riittävästi läsnä ylläpitämässä CO:n reaktiota CO₂:ksi, jälkipalamista ei yksinkertaisesti voi tapahtua olivatpa lämpötilat regenerointivähykkeessä mitä tahansa. Samoin regenerointivähykkeen lämpötilat rajoitettiin yleensä alle n. 677°C:een valitsemalla sopivasti hiilivetyreaktiovyhykkeen toimintaolosuhteet tai tuoreet syöttövirrat tai palautusvirrat. Näissä lämpötiloissa CO-hapetuksen reaktionopeus pieneni huomattavasti niin, että jos häiriöitä sattuisi, tarvittaisiin suurempi ylimäärä tuoretta regenerointikaasua CO:n muuttamiseksi kuin tarvittaisiin yli n. 677°C:n lämpötiloissa. Syntynyt poltto-kaasu, joka sisälsi useita tilavuusprosentteja CO:a, laskettiin joko suoraan atmosfääriin tai käytettiin polttoaineena CO-kattilassa, joka sijaitsi alavirtaan regenerointivähykkeestä.

Tavallinen käytäntö, joka on tuttu FCC-prosessien alaan perehtyneille, on ollut säätää alunperin käsin tuoreen regenerointikaasun virtaus regenerointivähykkeeseen määrältään riittäväksi tuottamaan osittain käytettyä regenerointikaasua, mutta riittämättömäksi ylläpitämään oleellisesti täydellistä CO-konversiota samalla kun on rajoitettu regenerointivähykkeen lämpötilat n. 677°C:een. Tämä vaadittu virtausnopeus vastasi tavallisesti n. 3,63-5,44 kg ilmaa/0,454 kg koksia. Kun kohtuullinen muuttumattoman tilan säätö oli saavutettu, tuoreen regenerointikaasun virtausnopeus säädettiin tyypillisesti reagoimaan suoraan pienelle lämpötilaerolle polttokaasun ulostulolämpötilan (tai laimean faasin vapautumistilan lämpötilan) ja tiiviin kerroksen lämpötilan välillä tämän sopivan tuoreen regenerointikaasun virtausnopeuden ylläpitämiseksi automaattisesti oleellisesti täydellisen CO:n konversion estämiseksi CO₂:ksi missä tahansa regenerointivähykkeessä. Kun lämpötilaero kasvoi yli jonkun ennalta määrätyn lämpötilaeron osoittaen, että enemmän CO-konversiota tapahtui laimeassa faasissa, tuoreen regenerointikaasun määrää pienennettiin oleellisesti täydellisen CO:n konversion estämiseksi CO₂:ksi. Tästä säätömenetelmästä ovat esimerkkeinä Pohlenz'in amerikkalaiset patentit 3 161 583 ja 3 206 393. Vaikka tällainen menetelmä tuottaa pienen määrän O₂:a polttokaasuun, yleensä välillä 0,1-1 tilavuus-% O₂, se estää oleellisesti täydellisen CO:n konversion CO₂:ksi regenerointivähykkeessä.

Tseoliittiä sisältävien katalyyttien tuloon saakka oli olemassa vain vähän taloudellista yllykettä CO:n oleellisesti täydelliseen konversioon CO₂:ksi regenerointivyöhykkeessä. Palamislämpö, joka olisi saatettu poistaa, ei yksinkertaisesti ollut prosessissa tarpeen; yleensä ei esiintynyt mitään syötön esilämmitystä hiilivetyreaktiovyöhykettä varten ja amorfisilla katalyyteillä hiilivedyn konversiovyöhykkeessä saatu suurempi koksisaanto oli tavallisesti riittävä poltettaessa regenerointivyöhykkeessä sen lämmön aikaansaamiseksi, joka vaaditaan koko prosessin lämpötasapainoon niissä alemmissa hiilivedyn konversiovyöhykkeen lämpötiloissa, joita silloin käytetään ja jotka eivät vaadi sellaisia lisälämmön syöttöjä, kuten syötön esilämmitystä. Tseoliittiä sisältävien FCC-katalyyttien käyttö, joilla on pienemmät koksia muodostavat taipumukset, ja hiilivedyn konversiovyöhykkeen korkeamman lämpötilan käyttö teki kuitenkin usein lisälämmön syötön FCC-prosessiin välttämättömäksi. Tyypillisesti lisälämpö saatiin aikaan polttamalla ulkoista polttoainetta, kuten poltinöljyä regenerointivyöhykkeessä tai esilämmittämällä FCC-hiilivetyä ulkoisissa esilämmittimissä. Näin ollen lämpöä tyypillisesti ensin lisättiin ja myöhemmin poistettiin FCC-prosessista kahdella ulkoisella laitteella, syötön esilämmittimellä ja CO-kattilalla, jotka molemmat edustavat huomattavaa pääomasijoitusta.

Keksintömme menetelmällä koksi, joka tulee käytetystä leijutettavasta krakkauskatalyytistä, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta, hapetetaan ja oleellisesti täydellinen katalysoitu CO:n konversio CO₂:ksi initioidaan ja säädetään regenerointivyöhykkeessä olevassa tiivisfaasisessa katalyyttikerroksessa. CO-polton reaktiolämmön talteenotto ainakin osittain tiivisfaasisessa katalyyttikerroksessa tekee mahdolliseksi joko pienemmät syötön esilämmitysvaatimukset tai korkeammat hiilivedyn reaktiovyöhykkeen lämpötilat ilman syötön lisäesilämmitystä samalla, kun poistetaan ilman saastumisongelma ilman ulkoisen CO-kattilan tarvetta. Tarkemmin sanoen katalyyttisen leijukrakkauskatalyytin käyttö prosessissamme, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistäviä aineita tekee mahdolliseksi joko saman CO-muutosnopeuden tapahtumisen jopa 55°C tai enemmänkin alempana kuin mitä vaaditaan ilman CO-konversiota edistävää ainetta, tai nopeamman CO-muutosnopeuden tapahtumisen tietyssä lämpötilassa kuin mitä tapahtuisi samassa lämpötilassa käyttämättä CO-konversiota edistävää ainetta. Juuri tällä viimeainitulla edulla on erityistä kaupallista merkitystä.

Ilman CO-konversiota edistävää ainetta tuoreen regenerointikaasun epätasainen jakautuminen tiivisfaasisessa katalyyttikerroksessa vaatii usein korkeampia regenerointivyöhykelämpötiloja tai suurempia tuoreen regenerointikaasun nopeuksia kuin on toivottavaa riittävän suuren CO:n konversionopeuden ylläpitämiseksi niin, että oleellisesti täydellinen CO:n konversio tapahtuu regenerointivyöhykkeessä. Regenerointivyöhykkeen lämpötilan nostamiseksi poltinöljyä poltettiin regenerointivyöhykkeessä tai suurempia määriä lieteöljyä kierrätettiin takaisin hiilivetyreaktivyöhykkeeseen niin, että käytetty katalyytti sisältäisi enemmän koksia, joka voitaisiin polttaa regenerointivyöhykkeessä lämpötilan nostamiseksi. Suurentuneet tuoreen regenerointikaasun nopeudet puhallinkapasiteetin käytön lisäksi ylikuormittivat usein syklonierotinlaitteet ja tuottivat suurempia määriä polttokaasun hiukkasmaisia purkauksia (katalyyttiä) kuin ilmansaastutussäännökset sallivat. CO-konversiota edistävän aineen käyttö tekee mahdolliseksi poltinöljyn tai kasvaneiden kierrätetyn lieteöljyn nopeuksien eliminoinnin ja liiallisen tuoreen regenerointikaasun määrän pienentämisen ja antaa jalostamolle takaisin lisää FCC-prosessijoustavuutta.

Vaikka alalla aikaisemmin opetettiin laajasti yli n. 677°C :n olevien lämpötilojen käyttöä regenerointivyöhykkeissä (kts. esim. amerikkalaiset patentit 3 751 359, 3 261 777, 3 563 911 ja 3 769 203) ja myös paljastaa laajasti ilman virtausnopeuksien säädön suhteessa polttokaasussa olevaan happeen (kts. esim. amerikkalaiset patentit 2 414 002 ja 2 466 041), keksintömme prosessi on niistä selvästi erotettavissa, sillä siinä vaaditaan eikä vältetä oleellisesti täydellistä CO:n konversiota CO_2 :ksi regenerointivyöhykkeessä. Prosessissamme todetaan sitä paitsi, että CO:n hapettamista ei saada aikaan pelkällä korkean lämpötilan tekijällä, so. yli n. 677°C :n lämpötiloilla; itse asiassa keksintömme prosessissa vaaditaan selvästi erottuvana vaiheena riittävästi tuoreen regenerointikaasun johtamista tiiviiseen kerrokseen, jotta tehtäisiin mahdolliseksi oleellisesti täydellinen CO:n konversio CO_2 :ksi. Ellei riittävästi O_2 :ta ole läsnä yli n. 677°C :n lämpötilat eivät initioi eivätkä ylläpidä jälkipalamista. Noin 677°C :n lämpötilaa vaaditaan aluksi aikaansaamaan riittävän suuri reaktionopeus, kun CO:n konversio on kerran initioitu, jotta varmistettaisiin, että se menee oleellisesti loppuun regenerointivyöhykkeen tiiviissä kerroksessa.

Alan aikaisempaa tietoa, joka liittyy CO-konversiota edistävien ainei-

den käyttöön regenerointivyöhykkeissä, on amerikkalainen patentti 3 808 121. Tuon keksinnön prosessissa koksen ja CO:n hapetus toteutetaan käyttämällä kahta erillistä katalyyttiä, joilla on eri hiukkaskoko ja koostumus: hiilivedyn konversiokatalyyttiä ja CO:n hapetuskatalyyttiä. Sitä paitsi CO:n hapetuskatalyytti pidetään tavanomaista tyyppiä olevassa regenerointivyöhykkeessä eikä se kulje ulos tästä vyöhykkeestä hiilivetyreaktiovyöhykkeeseen kuten tekee katalyytti, jota käytetään keksintömme prosessissa.

Näin ollen tämän keksinnön menetelmän laajana tarkoituksena on saada aikaan prosessi koksen hapettamiseksi, joka tulee käytetystä leijutettavasta katalyytistä, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistäviä aineita, ja CO:n oleellisesti täydelliseksi katalyyttiseksi konversioksi regeneroidun katalyytin ja käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi sellaisella tavalla, että ainakin osa CO-konversion lämmöstä saadaan talteen regenerointivyöhykkeessä. Keksintömme tarkoituksena on lisäksi saada aikaan sen minimilämpötilan alentaminen, joka vaaditaan oleellisesti täydelliseen CO-konversioon, ja saada aikaan CO-konversion nopeuden kasvu käyttämällä CO-konversiota edistävää ainetta eikä käyttämällä korkeita regenerointivyöhykkeen lämpötiloja tai suuria tuoreen regenerointikaasun nopeuksia. Edelleen menetelmämme tarkoituksena on saada aikaan, että riittävästi tuoretta regenerointikaasua on saatavissa, jotta varmistettaisiin oleellisesti täydellinen CO:n palaminen CO₂:ksi huolimatta vaihteluista, joita saattaa esiintyä koksen määrässä regenerointivyöhykkeeseen tulevan käytetyn katalyytin pinnalla.

Lyhyenä yhteenvetona keksintömme on eräässä toteutusmuodossa menetelmä koksen saastuttaman katalyyttisen nestekrakkauskatalyytin regeneroimiseksi, joka katalyytti sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta, ja hiilimonoksidin muuttamiseksi katalyyttisesti oleellisesti täysin hiilidioksidiksi, joka menetelmä käsittää vaiheet joissa:

- a. johdetaan regenerointivyöhykkeessä olevaan tiivisfaasisiin katalyyttikerrokseen katalyyttiä ja tuoretta regenerointikaasua ensimmäisellä virtausnopeudella, joka riittää koksen hapettamiseen osittain käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi;
- b. hapetetaan koksi ensimmäisissä hapetusolosuhteissa, joihin

kuuluu katalyyttikerroksen ensimmäinen lämpötila välillä 399-677°C, regeneroidun katalyytin ja osittain käytetyn, CO:a sisältävän regenerointikaasun tuottamiseksi;

c. nostetaan katalyyttikerroksen lämpötila ensimmäisestä lämpötilasta toiseen lämpötilaan välille 677-760°C;

d. johdetaan katalyyttikerrokseen tuoretta regenerointikaasua toisella virtausnopeudella, joka on stökiometrisesti riittävä hapettamaan CO:n oleellisesti täydellisesti CO₂:ksi;

e. hapetetaan CO:a käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi katalyyttikerroksessa, jota pidetään toisissa hapetusolosuhteissa, joihin kuuluu CO-konversiota edistävän aineen läsnäolo;

f. analysoidaan käytetty regenerointikaasu mitatun vapaan hapen pitoisuuden saamiseksi ja verrataan mitattua vapaan hapen pitoisuutta ennalta määrättyyn vapaan hapen pitoisuuteen; ja

g. tämän jälkeen säädetään tuore regenerointikaasu kolmanteen virtausnopeuteen mitatun vapaan hapen pitoisuuden pitämiseksi yhtä suurena kuin ennalta määrätty vapaan hapen pitoisuus, mikä takaa oleellisesti täydellisen CO:n konversion CO₂:ksi. Keksinnön tunnusomaiset piirteet on annettu pääasiassa patenttivaatimuksessa 1.

Muut tämän keksinnön tarkoitukset ja toteutusmuodot käsittävät yksityiskohtia katalyyteistä, toimintapiirteistä ja toimintaolosuhteista, jotka kaikki paljastetaan jäljempänä seuraavassa kaikkien näiden keksintömme eri puolien selostuksessa.

Kun keksintöä on näin kuvattu lyhyin yleisin sanonnoin, viitataan nyt piirrokseseen tämän keksinnön paremman ymmärtämisen aikaansaamiseksi. On ymmärrettävä, että piirros on esitetty vain sellaisine yksityiskohtineen kuin on tarpeen keksinnön ymmärtämiseksi ja että pienenhököjä seikkoja on jätetty siitä pois yksinkertaisuuden vuoksi ja että se ei rajoita keksintömme suojapiiriä ja henkeä.

Liitteenä oleva piirros esittää kaavamaisesti sen regenerointivyöhykkeen sivukuvantaa, joka soveltuu keksintömme menetelmän toteuttamiseen. Käytetty katalyytti, joka sisältää tyypillisesti n. 0,5-1,5 paino-% koksia, kulkee hiilivetyreaktiovyöhykkeestä (ei esitetty) regenerointivyöhykkeeseen 1 putken 9 kautta. Katalyyttiä pidetään regenerointivyöhykkeessä 1 tiiviissä kerroksessa 3. Juuri regeneroitu katalyytti poistetaan tiiviistä kerroksesta 3 ja regenerointivyöhykkeestä 1 putken 4 kautta ja palautetaan hiilivetyreaktiovyöhykkeeseen. Putkessa 4 olevaa säätöventtiiliä 5, tyypillisesti liukuventtiiliä käytetään säätämään sitä regeneroidun katalyytin määrää, joka poistuu regenerointivyöhykkeestä 1 ja kulkee hiilivetyreaktiovyöhykkeeseen.

Putki 14 voi liittyä putkeen 9 tarkoituksena päästää sisään yhtä useista erikoisnesteistä. Neste voi olla strippausväliainetta, kuten vesihöyryä, joka aiheuttaa adsorboituneiden ja raoissa olevien hiilivetyjen poiston käytetystä katalyytistä ennen kuin katalyytti johdetaan regenerointivyöhykkeeseen 1. Neste voi olla ilmastusväliaine, kuten ilma tai vesihöyry tarkoituksena pitää putkessa 9 oleva käytetty katalyytti leijutetussa tilassa, mikä takaa katalyytin tasaisen virtauksen regenerointivyöhykkeeseen. Neste voi myös olla hiilivetyneeste tai kaasu, jota lisätään regenerointivyöhykkeeseen ulkopuolisena lämpötoaineena tarkoituksena nostaa lämpötilaa regenerointivyöhykkeessä.

Tuoretta regenerointikaasua syötetään putken 6 kautta tiiviiseen kerrokseen 3. Tuore regenerointikaasu kulkee jakolaitteen 8 läpi, mikä tekee mahdolliseksi kaasun helpomman jakautumisen tiiviiseen kerrokseen 3. Tyypillisesti jakolaite voi olla metallilevy, joka sisältää reikiä tai rakoja, tai putkiristikkorakennelma, jotka molemmat ovat alaan perehtyneille tuttuja. Kun läsnä on riittävästi tuoretta regenerointikaasua ja vähintään n. 677°C :n tiiviin kerroksen lämpötilassa koksen hapettuminen ja oleellisesti täydellinen CO :n jälkipalaminen CO_2 :ksi tapahtuvat tiiviissä kerroksessa tuottaen regeneroitunutta katalyyttiä ja käytettyä regenerointikaasua.

Käytetty regenerointikaasu yhdessä mukana kulkeutuvan regeneroituneen katalyytin kanssa kulkeutuu pois tiivistä kerroksesta 3 ja laimean faasin alueeseen 2, joka sijaitsee tiiviin kerroksen 3 yläpuolella ja kosketuksessa siihen. Erotuslaite 12, joka on tyypillisesti syklo-nierotuslaite, sijaitsee laimean faasin alueella 2 ja sitä käytetään saavuttamaan käytetyn regenerointikaasun ja mukana kulkeutuneen katalyytin oleellinen erotus. Vaikka piirroksessa esitetään vain yksi tällainen sykloni, voidaan olettaa että useita sykloneja järjestettynä kaasun katalyytin rinnakkaista tai sarjaankytkettyä virtausta varten voitaisiin sijoittaa tällä tavoin laimeaan faasiin 2. Kuten tässä piirroksessa on esitetty, käytetty regenerointikaasu tulee ulos vyöhykkeestä 1 putken 10 kautta samalla, kun oleellisesti kaikki syklo-niin tuleva katalyytti otetaan talteen upotusvarren 13 kautta, joka johtaa katalyytin alaspäin kohti tiivistä kerrosta 3 tai itse tähän kerrokseen. Käytetty regenerointikaasu kulkeutuu ulos regenerointivyöhykkeestä 1 putken 10 kautta venttiilin 11 säätämällä nopeudella. Putkessa 10 olevaa venttiiliä 11 voidaan käyttää ylläpitämään tiettyä

painetta regenerointivähyhykkeessä tai mieluummin käyttää ylläpitämään tiettyä paine-eroa regenerointivähyhykkeen ja hiilivetyreaktiovähyhykkeen välillä.

Putki 15, joka on yhdistetty putkeen 10, johtaa näytteen käytetystä regenerointikaasusta analysointilaitteeseen 16. Analysointilaitte 16 on mikä tahansa alalla tunnettu mittalaitte, jolla käytetyssä regenerointikaasussa olevan vapaan hapen pitoisuus voidaan mitata.

Säätölaitte 7 on liitetty tuoreen regenerointikaasun syöttöputkeen 6 ja se säätää regenerointivähyhykkeeseen 1 johdetun regenerointikaasun nopeutta perustuen mitattuun vapaan hapen pitoisuuteen, joka on määrätetty laitteella 16. Erityisesti nimenomaan piirroksessa esitetystä laitteistossa analysointilaitte 16 on yhdistetty säätölaitteeseen 7 ohjauslaitteen 19 kautta, joka on liitetty säätölaitteeseen 7 laitteen 18 avulla. Ohjauslaitteessa 19 on asetusarvon syöttösignaali, joka vastaa ennalta määrättyä viivan 20 edustamaa vapaan hapen pitoisuutta ja se voi vastaanottaa analysointilaitteesta tulevan ulostulosignaalin, joka vastaa putken 10 läpi kulkevan vapaan hapen määrää. Ohjauslaitte 19 vertailee tätä vapaan hapen määrää asetusarvoon tai haluttuun vapaan hapen väkevyyteen ja laitteen 18 kautta se voi johtaa säätölaitteen poistosignaalin säätölaitteeseen 7 regenerointikaasun virtauksen muuttamiseksi regenerointivähyhykkeeseen riippuen mitatun vapaan hapen väkevyyden poikkeaman halutusta ennalta määrätystä vapaan hapen väkevyydestä käytetyssä regenerointikaasussa.

Säätölaitte 7 voi olla mikä tahansa laite, joka kykenee säätämään putken läpi kulkevan kaasuvirran määrää. Tarkemmin sanoen säätölaitte voi sisältää kompressorin, joka syöttää tuoretta regenerointikaasua putken 6 läpi halutulla nopeudella. Kompressorin toimintaa voidaan vaihdella putken 6 läpi kulkevan tuoreen regenerointikaasun virtausnopeuden muuttamiseksi riippuen vapaan hapen pitoisuudesta putken 10 läpi kulkevassa käytetyssä regenerointikaasussa. Muita säätölaitteita ovat venttiilit, jotka säätävät regenerointikaasun virtausta putken läpi, tai virtaussäätösilrukoiden yhdistelmät, joihin kuuluu suutin, joka on yhdistetty painesäätimiin ja säätöventtiileihin tavalla, joka tekee mahdolliseksi putken 6 läpi regenerointivähyhykkeeseen 1 kulkevan regenerointikaasun säädön.

Ohjauslaitte 19 on mikä tahansa laite, joka kykenee synnyttämään lähtö-

signaalin, joka vastaa siihen syötetyn tulosignaalin poikeamaa halutusta asetusarvosta, jota ohjauslaite yrittää ylläpitää. Normaali-toiminnassa johdon 17 kautta ohjauslaitteeseen syötetty tulosignaali luetaan ohjauslaitteen avulla. Tämän signaalin mahdollinen poikkeama asetusarvon syöttösignaalista, jota edustaa johto 20, joka poikkeama on ohjelmoitu ohjauslaitteeseen 19, määritetään. Lähtösignaali kulkee laitteen 18 kautta säätölaitteeseen ohjauslaitteeseen menevän syöttöarvon poikkeaman mukaisesti.

Regenerointivähykkeen rakennemateriaalit voivat olla metalleja tai muita tulenkestäviä materiaaleja, jotka kykenevät kestämaan suhteellisen hyvin leijutetuissa regenerointiprosesseissa olevia korkeita lämpötiloja ja kulutusolosuhteita.

Keksinnön kuvauksen alussa tässä käytettyjen eri sanontojen määritelmät ovat avuksi keksintömme menetelmän ymmärtämisessä.

Sanonta "jälkipalaminen", sellaisena kuin alaan perehtyneet sen yleensä ymmärtävät, tarkoittaa CO:n epätäydellistä hapettumista CO₂:ksi regenerointivähykkeessä tai polttokaasuputkessa. Yleensä jälkipalamiselle on luonteenomaista nopea lämpötilan nousu ja se tapahtuu muuttuvien toimintojen tai prosessin "järkkymis"-jaksojen aikana. Sen kesto aika on tämän vuoksi lyhyt, kunnes muuttumattomat toiminnot on palautettu.

Vastakohtana jälkipalamiselle sanonta "oleellisesti täydellinen CO:n konversio" viittaa tarkoitukselliseen, pysyvään, hallittuun ja oleellisesti täydelliseen CO:n palamiseen CO₂:ksi regenerointivähykkeessä ja tarkemmin sanoen regenerointivähykkeessä pidetyssä katalyytin tiiviissä kerroksessa. "Oleellisesti täydellinen" merkitsee, että CO:n väkevyys käytetyssä regenerointikaasussa (määritellään jäljempänä) on pienennetty alle n. 1000 ppm:in ja mieluummin alle 500 ppm:in.

Sanonta "käytetty katalyytti" tarkoittaa tässä patenttimäärityksessä käytettynä katalyyttiä, joka on poistettu hiilivedyn konversiovähykkeestä johtuen koksikerrostumien aiheuttamasta alentuneesta aktiivisuudesta. Tiivisfaasiseen katalyyttikerrokseen tuleva käytetty katalyytti voi sisältää koksia minkä tahansa määrän muutamasta kymmenesosaprosentista n. 5 paino-%:iin, mutta tyypillisesti FCC-prosesseissa käytetty katalyytti sisältää n. 0,5-1,5 paino-% koksia.

Sanonta "regeneroitu katalyytti" tarkoittaa tässä patenttimäärittelyssä käytettynä katalyyttiä, josta ainakin osa koksista on poistettu. Menetelmällämme tuotettu regeneroitu katalyytti sisältää yleensä alle n. 0,5 paino-% koksia ja tyypillisemmin se sisältää n. 0,01-0,15 paino-% koksia.

Sanonta "regenerointikaasu" tarkoittaa tässä patenttimäärittelyksessä käytettynä yleisessä mielessä mitä tahansa kaasua, jonka on määrä tulla kosketukseen katalyytin kanssa tai joka on ollut kosketuksessa katalyytin kanssa regenerointivähyhykkeessä. Erityisesti sanonta "tuore regenerointikaasu" käsittää vapaata happea sisältävät kaasut kuten ilman tai hapella rikastetun tai vajaahappisen ilman, jotka tulevat regenerointivähyhykkeen tiivisfaasisen kerrokseen tehden mahdolliseksi koksen hapettamisen käytetystä katalyytistä ja oleellisesti täydellisen CO:n konversion. Tavallisesti tuore regenerointikaasu on ilmaa. Vapaa happi viittaa regenerointikaasussa olevaan sitoutumattomaan happeen.

Sanonta "osittain käytetty regenerointikaasu" viittaa regenerointikaasuun, joka on ollut kosketuksessa katalyytin kanssa tiivisfaasisessa kerroksessa ja joka sisältää pienentyneen määrän vapaata happea verrattuna tuoreeseen regenerointikaasuun. Osittain käytetty regenerointikaasu sisältää yleensä useita tilavuusprosentteja sekä typpeä, vapaata happea, hiilimonoksidia, hiilidioksidia että vettä. Tarkemmin sanoen osittain käytetty regenerointikaasu sisältää yleensä n. 7-14 tilavuus-% sekä hiilimonoksidia että hiilidioksidia.

Sanonta "käytetty regenerointikaasu" tarkoittaa regenerointikaasua, joka sisältää pienentyneen CO-väkevyyden verrattuna osittain käytettyyn regenerointikaasuun. Mieluummin käytetty regenerointikaasu sisältää alle n. 1000 ppm CO:a ja vielä tyypillisemmin ja mieluummin alle n. 500 ppm CO. Vapaata happea, hiilidioksidia, typpeä ja vettä on myös läsnä käytetyssä regenerointikaasussa. Käytetyn regenerointikaasun vapaan hapen väkevyyden on yleensä suurempi kuin 0,1 tilavuus-% käytetystä regenerointikaasusta.

Sanonnat "tiivisfaasinen" ja "laimeafaasinen" ovat sanontoja, joita yleisesti käytetään FCC-alalla luonnehtimaan yleisesti katalyytin tiheyksiä regenerointivähyhykkeen eri osissa. Vaikka rajatiheys on jonkin verran vaikeasti määriteltävissä, kun sanontaa "tiivisfaasinen" käytetään tässä, se viittaa regenerointivähyhykkeessä oleviin

alueisiin, joissa katalyytin tiheys on suurempi kuin n. 240 kg/m^3 , ja kun "laimeafaasista" käytetään tässä, se viittaa alueisiin, joissa katalyytin tiheys on alle n. 240 kg/m^3 . Tavallisesti tiivisfaasinen tiheys on välillä n. $320\text{--}640 \text{ kg/m}^3$ tai yli ja laimeafaasinen tiheys on paljon pienempi kuin 240 kg/m^3 ja välillä n. $1,6\text{--}80 \text{ kg/m}^3$. FCC-astioissa olevat katalyyttitiheydet mitataan yleensä mittaamalla paine- tai nestepaine-erot astioihin asennettujen ja tunnettujen välimatkojen päähän toisistaan sijoitettujen manometrien yli.

Menetelmämme keskittyy ensisijaisesti prosessin ympärille, jolla hape-tetaan koksia käytetystä katalyyttisen krakkauksen katalyytistä, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta, ja jolla initioidaan ja säädetään oleellisesti täydellistä CO:n konversiota jouduttimen läsnäollessa CO_2 :ksi regenerointivöhykkeessä pidetyn katalyytin tiivisfaasisessa kerroksessa.

Keksintömme menetelmässä koksen hapetus ja oleellisesti täydellinen katalysoitu CO:n konversio CO_2 :ksi initioidaan ja tapahtuvat regene-rointivöhykkeessä olevassa tiiviissä katalyyttikerroksessa ja ainakin osa CO:n palamislämmöstä otetaan talteen regeneroidun katalyytin avulla käytettäväksi FCC-prosessissa. Regeneroitu katalyytti, joka kulkee hiilivetyreaktiovyöhykkeeseen on tämän vuoksi korkeammassa lämpötilassa kuin regeneroitu katalyytti, joka on valmistettu CO:a polttamattomassa regenerointivöhykkeessä tehden täten mahdolliseksi ulkopuolisen syötön esilämmityksen vähentämisen tai eliminoimisen. Lisäksi CO-konversiota säädetään, jotta varmistettaisiin oleellisesti täydellinen atmosfäärin CO-saastutuksen eliminointi ilman ulkopuolisen CO-kattilan tarvetta. Sitä paitsi keksintömme menetelmä on sovellet-tavissa nykyisiin regenerointiyksiköihin ilman laajoja muutoksia tai vanhan korjaamista.

Lisäksi menetelmämme osana on, että CO:n oleellisesti täydellinen konversio CO_2 :ksi katalysoidaan katalyyttisesti tehokkailla määrillä CO-konversiota edistävää ainetta, joka kulkee osana leijukrakkaukskata-lyyttiä koko FCC-prosessin läpi. Koksen hapettumisnopeuteen ei vaikuta, että käytetään katalyyttisen leijukrakkauksen katalyyttiä, joka sisältää CO-konversiota edistävää ainetta, eikä hiilivetyjen konversioon hiilivetyjen konversiovyöhykkeessä, mutta CO-konversion nopeus kasvaa. Käyttäen CO-konversiota edistävää ainetta reaktion $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ kineettistä nopeusvakiota voidaan nostaa tyypilli-

sesti 2-5 kertaa tai enemmänkin. Niinpä suurempi CO:n konversio-
nopeus voidaan saavuttaa CO-konversiota edistävän aineen läsnäollessa
tietyissä regenerointivyöhykkeen lämpötilassa ja hapen väkevyydessä
kuin voidaan saavuttaa ilman joudutinta. Koska tuoreen regenerointi-
kaasun täydellistä jakautumista ja ilman ihanteellista sekoittumista
tiivisfaasisen kerroksen katalyytissä ei koskaan saavuteta, on usein
tapahtunut, että CO-hapetuksen reaktionopeutta on nostettava, jotta
varmistettaisiin, että oleellisesti täydellinen CO:n konversio tapahtuu
tiivisissä kerroksessa. Reaktionopeutta on nostettu korottamalla
regenerointivyöhykkeen lämpötilaa tai nostamalla tuoreen regenerointi-
kaasun hapen väkevyyttä. Regenerointivyöhykkeen lämpötiloja nostet-
tiin sellaisilla menetelmillä kuten polttamalla poltinöljyä regeneroin-
tivyöhykkeissä, lisäämällä lieteöljykierrätyksen määrää hiilivedyn
konversiovyöhykkeeseen, jolloin muodostuu enemmän poltettavaa koksia,
esilämmittämällä regenerointivyöhykkeeseen menevää tuoretta regene-
rointikaasua, esilämmittämällä hiilivedyn konversiovyöhykkeeseen mene-
vää syöttöä tai näiden menetelmien yhdistelmällä. Tällaiset menetel-
mät yleensä lisäävät FCC-prosessin käyttökustannuksia ja ottavat pois
osan FCC-prosessin joustavuudesta. FCC-katalyytin käyttö, joka sisäl-
tää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta,
tekee mahdolliseksi poltinöljyn polttamisen ja lieteöljyn kierrätyk-
sen pienentämisen tai poistamisen, tuoreen regenerointikaasun ja syö-
tön esilämmityksen pienentämisen tai poistamisen ja sen tuoreen rege-
nerointikaasun ylimäärän pienentämisen, joka vaaditaan CO:n oleelli-
sesti täydelliseen konversioon regenerointivyöhykkeessä.

Keksintömme prosessissa käytettäväksi sopivat katalyytit voivat sisäl-
tää mitä tahansa katalyyttisellä leijukrakkausalalla tunnettua katalyyttiä,
joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta. Sanon-
ta "katalyyttisesti tehokkaat määrät" tarkoittaa yleensä sellaisia mää-
riä joudutinta, että se nostaa CO-konversion kineettistä nopeusvakio-
ta CO_2 :ksi. Nämä määrät voivat olla muutamasta painon miljoonasosas-
ta aina n. 20 paino-%:iin tai enemmänkin FCC-katalyytin painosta.
Mieluummin nämä määrät vaihtelevat n. 100 paino-ppm:stä n. 10 paino-
%:iin FCC-katalyytistä.

Sopivat CO-konversiota edistävät aineet koostuvat laajasti ottaen
yhdestä tai useammasta oksidista, jotka on valittu siirtymämetalleis-
ta ja harvinaisista maametalleista. Erityisen sopivat CO-konversiota
edistävät aineet koostuvat yhdestä tai useammasta oksidista, jotka

valitaan ryhmästä, johon kuuluvat vanadiinioksidi, kromioksidi, manganioksidi, rautaoksidi, kobolttioksidi, nikkelioksidi, kuparioksidi, palladiumoksidi, platinaoksidi ja harvinaisten maametallien oksidit. CO-konversiota edistävät aineet voidaan liittää amorfisiin FCC-katalyytteihin, jotka koostuvat piidioksidista ja/tai alumiinioksidista, tai mihin tahansa tseoliittia sisältäviin FCC-katalyytteihin jollakin sopivalla menetelmällä, joka on tunnettu katalyytin valmistusalaalla, kuten kersaostuksella tai kerageelityksellä tai imeytyksellä. Sopivia tseoliitteja ovat sekä luonnossa esiintyvät että synteettiset alalla tunnetut kiteiset alumiinisilikaattimateriaalit, kuten faujasiitti, mordeniitti, kabatsiitti, tyyppin X ja tyyppin Y tseoliitit ja niinkutsut "ultrastabiilit" kiteiset alumiinisilikaattimateriaalit.

Jotta initioitaisiin ja ylläpidettäisiin oleellisesti täydellinen CO:n poltto CO_2 :ksi regenerointivyöhykkeen kiinteässä kerroksessa, kaksi vaatimusta on täytettävä: tiiviin kerroksen lämpötilan on oltava riittävän korkea aikaansaamaan riittävän nopea CO-hapetusreaktio ja tuoreen regenerointikaasun määrän on oltava vähintään riittävä stökiometrisesti oleellisesti täydelliseen CO:n hapetukseen.

CO-hapetuksen reaktionopeuden on oltava riittävän suuri tehdäkseen mahdolliseksi oleellisesti täydellisen CO:n palamisen kohtuullisella kaasun viipymisajalla regenerointivyöhykkeen tiiviissä kerroksessa. Jos reaktionopeus on liian pieni, on mahdollista, että koko CO:n palaminen ei ole mennyt loppuun sinä aikana, jona osittain käytetty regenerointikaasu on tiiviissä kerroksessa, jossa on riittävä katalyytin tiheys reaktiolämmön absorboimiseksi. Tässä tilanteessa CO-konversio voi tapahtua regenerointivyöhykkeen laimeafaasisessa alueessa tai polttokaasuputkessa regenerointivyöhykkeen ulkopuolella, jossa se ei ole toivottavaa. Jonkun minimin yläpuolella oleva lämpötila CO-konversiota edistävän aineen läsnäollessa tai ilman sitä on tämän vuoksi tärkeä sopivan reaktionopeuden varmistamiseksi.

Tuoreen regenerointikaasun sopiva määrä on tärkeä, koska ilman että happea on läsnä riittävästi ylläpitämään CO:n hapettumisreaktiota CO_2 :ksi, reaktiota ei tapahdu olipa lämpötila regenerointivyöhykkeessä mikä tahansa. Sitä paitsi on tärkeää, että läsnä on jonkin verran ylimäärin tuoretta regenerointikaasua stökiometrisesti vaadittuun määrään nähden, jotta varmistettaisiin CO:n oleellisesti täydellinen konversio.

Yleisesti ollaan sitä mieltä, että FCC-regenerointivähyhykkeen toiminta on oleellisesti adiabaattinen. Vaikka on totta, että jonkin verran lämpöä menetetään ympäristöön, tämä määrä on pieni osa koko vapautuneesta lämmöstä. Koska regenerointivähyhykkeen toiminta on oleellisesti adiabaattinen, regenerointivähyhykkeen lämpötila on suora funktio regenerointivähyhykkeessä poltetun polttoaineen määrästä. Kun polttoaineen kokonaismäärä kasvaa, regenerointivähyhykkeen lämpötila kasvaa. Siihen saakka kun CO:n tarkoituksellinen konversio CO₂:ksi initioidaan regenerointivähyhykkeessä, polttoaine on etupäässä käytetyn katalyytin pinnalla olevaa koksia, mutta voi sisältää myös mitä tahansa adsorboituneita tai huokosissa olevia hiilivetyjä, jotka kulkevat regenerointivähyhykkeeseen käytetyn katalyytin kanssa, tai mitä tahansa regenerointivähyhykkeessä poltettua "poltinöljyä". Itse asiassa FCC-prosessin ensimmäisen aloituksen aikana polttoaine on etupäässä poltinöljyä, kunnes riittävästi koksia on kerääntynyt katalyytin pinnalle. Kun CO:n tarkoituksellinen konversio CO₂:ksi on initioitu, CO muodostaa merkittävän osan regenerointivähyhykkeessä poltetusta kokonaispolttoaineesta.

Näin ollen säätämällä joko regenerointivähyhykkeeseen johdetun polttoaineen määrää tai tuoretta regenerointikaasua, joka tekisi mahdolliseksi polttoaineen polton, regenerointivähyhykkeen lämpötila voidaan säätää mihin tahansa lämpötilaan välille n. 399-760°C. Koksen määrää voidaan tyypillisesti säätää vaihtelemalla hiilivetyreaktiovyhyhykkeen toimintaolosuhteita, kuten lämpötilaa, tai vaihtelemalla tähän reaktiovyhyhykkeeseen syötetyn aineen koostumusta. Erityisesti enemmän koksia muodostuu, kun hiilivetyreaktiovyhyhykkeen olosuhteet tulevat ankarammiksi tai kun syöttöraaka-aine käy raskaammaksi, so. kun Conradson-hiilipitoisuus kasvaa.

Yleisenä käytäntönä on ollut rajoittaa tavanomaisten (CO:a polttamattomien) regenerointivähyhykkeiden lämpötilat n. 677°C:een. FCC-prosesseissa, joissa käytettiin amorfisia katalyyttejä, tämä tehtiin yleensä rajoittamalla hiilivetyreaktiovyhyhykkeen lämpötila johonkin maksimiin tai rajoittamalla hiilivetyreaktiovyhyhykkeeseen palautetun, koksia tuottavan lieteöljyn määrä johonkin maksimiin. Nämä maksimit määrätään kulloisellekin syöttöraaka-aineelle etupäässä FCC-prosesseissa saadun käyttökokemuksen avulla. FCC-prosesseissa, joissa käytettiin tseoliittia sisältäviä katalyyttejä, joihin muodostui vähemmän koksia, kävi usein tarpeelliseksi polttaa poltinöljyä regenerointivähyhykkeen läm-

pötilan pitämiseksi n. 677°C :ssa. Lähellä 677°C :ta oleva lämpötila oli toivottava tuottamaan mahdollisimman kuuma regeneroitu katalyytti, mutta lämpötila oli rajoitettu n. 677° :n maksimiin sekä mahdollisten metallurgisten rajoitusten vuoksi että koska jälkipolton reaktionopeus, mikäli sitä olisi sattunut prosessihäiriöiden aikana, oli suhteellisen pieni.

Keksintömme prosessissa käytettyä katalyyttiä, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta, ja tuoretta regenerointikaasua johdetaan ensin regenerointivyöhykkeessä olevaan tiiviiseen kerrokseen. Tarkemmin sanoen tuoretta regenerointikaasua johdetaan aluksi tiiviiseen kerrokseen ensimmäisellä virtausnopeudella, joka riittää hapettamaan koksen tuottaen osittain käytettyä regenerointikaasua. Vielä tarkemmin sanoen tämä ensimmäinen virtausnopeus on mieluummin alueella, joka vastaa n. 8-12 g ilmaa grammaa kohti regenerointivyöhykkeeseen tulevaa koksia. Koksi hapetetaan sitten ensimmäisissä hapetusolosuhteissa regeneroidun katalyytin ja osittain käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi.

Ensimmäiset hapetusolosuhteet käsittävät n. $399-677^{\circ}\text{C}$:n tiiviin kerroksen lämpötilan ei mistään metallurgisesta rajoituksesta johtuen, vaan koska jälkipolton reaktionopeus, mikäli sitä sattuisi epäsuunnollisten aloitusolosuhteiden aikana, on suhteellisen pieni. Aloituksen aikana poltinöljyä poltetaan regenerointivyöhykkeessä, kunnes riittävästi koksia on kerrostunut hiilivetyreaktiovyöhykkeessä olevalle katalyytille. Tämän jälkeen poltinöljyä vähitellen vähennetään tai poistetaan kun koksen määrä käytetyllä katalyytillä kasvaa ja kiinteän kerroksen lämpötila rajoitetaan n. 677°C :een yllä kuvatuilla menetelmillä. Muita ensimmäisiä hapetusolosuhteita ovat n. 1-4,4 atm:n käyttöpaine suositeltavan alueen ollessa n. 2-3,7 atm. Lisäksi pinnan myötäiset tuoreen regenerointikaasun nopeudet rajoitetaan kuljetusnopeuteen, so. nopeuteen, jonka yli mentäessä katalyytti kulkeutuisi pois tiiviistä kerroksesta ylöspäin laimeafaasiseseen alueeseen. Pinnan myötäiset kaasun nopeudet ovat tämän vuoksi mieluummin alle n. 1 m/s tavallisen alueen ollessa 0,5-0,8 m/s.

Sen jälkeen, kun koksia on hapettu regeneroidun katalyytin ja osittain käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi, tiiviin kerroksen lämpötila nostetaan toiseen lämpötilaan välille n. $677-760^{\circ}\text{C}$ niin,

että kun CO-hapetuksen annetaan tapahtua, sen nopeus on riittävän suuri takaamaan oleellisesti täydellisen CO:n konversion CO₂:ksi tiiviissä kerroksessa. Lämpötilaa voidaan nostaa millä tahansa useista menetelmistä tai niiden yhdistelmistä. Käyttöolosuhteiden ankaruutta hiilivetyreaktiovähytyksessä voidaan nostaa tuottaen siten enemmän koksia käytetyn katalyytin pinnalle; hiilivetyreaktiovähytykseen palautetun lieteöljyn määrää voidaan nostaa tuottamaan enemmän koksia käytetylle katalyytille; poltinöljyä voidaan jälleen lisätä tai sen määrää nostaa regenerointivähytyksessä; käytetyn katalyytin strippausta voidaan vähentää, mikä tekee mahdolliseksi suuremman palavan aineen määrän kulkeutumisen käytetyn katalyytin mukana regenerointivähytykseen; tai voidaan käyttää raskaampaa syöttöraaka-ainetta.

Tuoretta regenerointikaasua lisätään seuraavaksi ensimmäisestä virtausnopeudesta toiseen virtausnopeuteen, joka on stökiometrisesti riittävä tekemään mahdolliseksi oleellisesti täydellisen CO:n hapetuksen CO₂:ksi tuottaen tällöin käytettyä regenerointikaasua. Tämä toinen virtausnopeus on mieluummin välillä, joka vastaa n. 12-16 g ilmaa yhtä grammaa kohti regenerointivähytykseen tulevaa koksia. Hiili-monoksidi hapetetaan sitten tiiviissä kerroksessa toisissa hapetusolosuhteissa käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi. Tiiviin kerroksen lämpötilan ollessa toisessa lämpötilassa n. 677-760°C oleellisesti täydellinen CO:n konversio CO₂:ksi tapahtuu tiiviissä kerroksessa oleellisesti välittömästi niin pian kuin tuoreen regenerointikaasun nopeus on nostettu toiseen virtausnopeuteen. Koska CO:n hapettuminen on eksoterminen, ei ole tarpeen, kun CO:n hapettuminen kerran on initioitu, jatkaa toimenpiteitä, joita käytettiin tiiviin kerroksen lämpötilan nostamiseen toiseen lämpötilaan.

Toisiin hapetusolosuhteisiin kuuluu n. 677-760°C:n lämpötila ja pinnan myötäinen tuoreen regenerointikaasun nopeus, joka on rajoitettu yllä kuvatulla tavalla kuljetusnopeuteen. Käyttöpaine on suunnilleen 1-4,4 atm suositeltavan alueen ollessa n. 2-3,7 atm.

Regenerointivähytyksen toiminnan tässä vaiheessa on mahdollista, että syöttöraaka-aineen virtausnopeudessa ja erityisesti koostumuksessa tapahtuvat normaalit vaihtelut johtavat aikaväleihin, joissa kaikki CO ei oleellisesti täysin konvertoidu CO₂:ksi. Tuoreen regenerointikaasun virtausnopeus toiminnan tässä vaiheessa on juuri riittävä oleel-

lisesti täydelliseen CO:n hapetukseen CO₂:ksi ilman ylitysmahdollisuutta. Käytetyn regenerointikaasun CO-väkevyys voi kasvaa näillä aikaväleillä suositeltavasta alle n. 500 ppm:n pitoisuudesta useaan tuhanteen ppm:aan CO:a. Keksintömme prosessi käsittää vaiheet tämän estämiseksi ja oleellisesti täydellisen CO:n polton takaamiseksi CO₂:ksi näistä vaihteluista huolimatta.

Tyypillisesti prosessissamme käytetty regenerointikaasu analysoidaan analyysilaitteella mitatun vapaan happipitoisuuden saamiseksi ja tätä mitattua pitoisuutta verrataan sitten ennalta määrättyyn vapaan hapen pitoisuuteen. Käytetyn regenerointikaasun ennalta määrätty vapaan hapen pitoisuus edustaa sitä vapaan hapen määrää, joka ylittää CO-hapetukseen stökiometrisesti vaaditun määrän. Tämän jälkeen tuoreen regenerointikaasun nopeus säädetään kolmanteen virtausnopeuteen mitatun vapaan hapen pitoisuuden pitämiseksi yhtä suurena ennalta määrätyn vapaan hapen pitoisuuden kanssa, mikä varmistaa oleellisesti täydellisen CO:n konversion CO₂:ksi. Kolmas virtausnopeus on tämän vuoksi suurempi kuin toinen virtausnopeus. Tyypillisesti kolmas virtausnopeus vastaa n. 13-17 grammaa ilmaa/g koksia.

Käytetyn regenerointikaasun vapaan hapen pitoisuus on yleensä suurempi kuin n. 0,1 tilavuusprosenttia käytetyn regenerointikaasun virrasta ja tarkemmin sanoen se voi olla n. 0,1-10 tilavuus-% tai enemmän vapaata happea. Mieluummin vapaan hapen pitoisuus on n. 0,2-5 tilavuus-% käytetystä regenerointikaasusta ja vielä mieluummin n. 1-3 tilavuus-%.

Tämän keksinnön prosessissa vapaan hapen pitoisuuden mittaamiseen käytetyssä regenerointikaasussa käytetty analysointilaitte voi olla mikä tahansa laite, joka kykenee mittaamaan O₂:n pitoisuuden kaasuseoksessa, joka sisältää O₂, CO, CO₂, N₂, H₂ ja kevyitä hiilivetyjä pitoisuuksina, jotka vaihtelevat tilavuusmiljoonasosista moniin tilavuusprosentteihin. Näihin laitteisiin kuuluvat erityisesti Orsat-, kaasukromatografi- ja massaspektrografilaitteet. Polttokaasunäytteet voidaan aika ajoin ottaa käsin prosessista ja analysoida käsin tai ottaa automaattisesti ja analysoida jatkuvasti tai ohjelmoiduin aikavälein näytteenotto- ja analysointilaitteilla.

Kun mitattu vapaan hapen pitoisuus on määritetty ja verrataan ennalta määrättyyn vapaan hapen pitoisuuteen, säätölaite säädetään tarvit-

taessa käsin tai automaattisesti johtamaan enemmän tai vähemmän tuoretta regenerointikaasua regenerointivähyhykkeeseen. Tyypillisesti säätölaite käsittää venttiilin virtauksen säätämiseksi tai ohjauslaitteen, joka kykenee säätämään nopeutta tai tuoreen regenerointikaasukompressorin poistopainetta tuoreen regenerointikaasun virtausnopeuden muuttamiseksi regenerointivähyhykkeeseen. Automaattisessa systeemissä analysointilaitte voi synnyttää ja lähettää ohjauslaitteelle ulostulosignaalin, joka edustaa mitattua vapaan hapen pitoisuutta. Ohjauslaite voi tyypillisesti yhdistää analysointilaitteen säätölaitteeseen tai se voidaan liittää jommankumman rakenteeseen ja siinä voi olla muutettava asetusrvo, joka edustaa ennalta määrättyä vapaan hapen pitoisuutta. Ohjauslaite vastaanottaa analysointilaitteen ulostulosignaalin, vertaa sitä asetusrvoon ja mikäli eroa esiintyy, johtaa signaalin säätölaitteeseen tuoreen regenerointikaasun nopeuden muuttamiseksi regenerointivähyhykkeeseen niin, että mitattu vapaan hapen pitoisuus käytetyssä regenerointikaasussa vastaa ennalta määrättyä vapaan hapen pitoisuutta. Analysointilaitte, ohjauslaite ja säätölaite voivat kaikki olla yhdistettyjä toisiinsa alalla tunnetuilla menetelmillä ja on voitu liittää yhdeksi ohjausyksiköksi.

Seuraavat esimerkit esitetään keksintömme prosessin eräiden piirteiden ja etujen kuvaamiseksi eikä niiden ole tarkoitettu tarpeettomasti supistavan liitteenä olevien patenttivaatimusten määrittelemiä rajoja.

Esimerkki I

Tässä esimerkissä koksia ja CO:a hapetettiin regeneraattorissa, joka toimi n. 732°C :n tiiviin kerroksen lämpötilassa ja n. 3,7 atm:n paineessa. Suunnilleen 945 000 kg/h käytettyä katalyyttiä, joka sisälsi n. 0,8 paino-% koksia, johdettiin regeneraattoriin samalla kun ilman syöttöä regeneraattoriin pidettiin suhteessa n. 14,60 g ilmaa/g koksia.

Ilman syöttönopeutta regeneraattoriin säädettiin ennalta määrätyn vapaan hapen pitoisuuden ylläpitämiseksi käytetyssä regenerointikaasussa välillä n. 1-2 tilavuus-% CO:n konversio CO_2 :ksi oli oleellisesti täydellinen ja sitä ylläpidettiin muuttumattomasti ja jatkuvasti regeneraattorissa olevassa tiiviissä kerroksessa. Pinnan myötäinen kaasun nopeus oli n. 0,85 m/s.

Koska kyettiin säätämään CO:n konversiota regeneraattorin tiiviissä kerroksessa, reaktion lämpötila kyettiin nostamaan n. 538°C:een lisäämättä syötön esilämmitystä, mikä nosti konversiota ja tuotettujen bensiinin ja kevyempien yhdisteiden määrää.

Esimerkki II

Tässä esimerkissä suoritetaan vertailu kaupallisen FCC-yksikön toimintojen välillä ennen ja jälkeen oleellisesti täydellisen CO:n konversion initioinnin ja säädön.

Taulukko I

Kaupallinen FCC-prosessi ennen ja jälkeen CO:n konversion

	Ilman CO:n kon- versiota	CO:n konver- sion tapah- tuessa
Reaktorin lämpötila, °C	530	530
Regeneraattorin tiiviin faasin lämpötila, °C	677	732
Regeneraattorin laimean faasin lämpötila, °C	699	734
Syötön esilämmityslämpötila, °C	363	260
Konversio L.V. %	79,4	79,1
Koksisisaanto, paino-%	5,4	4,6
Bensiinisaanto, L.V. %	63,2	65,6
CO polttokaasussa, tilavuus-%	10,1	0,0*
CO ₂ polttokaasussa, tilavuus-%	9,7	16,7
O ₂ polttokaasussa, tilavuus-%	0,2	2,1

*Todellinen määrittystulos oli 350 ppm

Yllä olevat tulokset osoittavat pienentyneen syötön esilämmityksen, suuremman konversion ja suuremman bensiinisaannon edut, jotka keksintömme prosessi on tehnyt mahdolliseksi. Samoin CO-saastutus on oleellisesti eliminoitu tarvitsematta ulkopuolista CO-kattilaa.

Esimerkki III

Tämä esimerkki esittää kaupallisen FCC-prosessin toimintojen vertailua ennen ja sen jälkeen, kun CO-konversiota edistävää ainetta sisältävää FCC-katalyyttiä käytettiin regenerointiväyhykkeessä, jossa molemmilla prosesseilla tapahtui oleellisesti täydellinen CO:n konversio CO₂:ksi. Tulokset esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2

FCC-prosessi ennen ja jälkeen CO-konversiota edistävän aineen käyttöä

	Ennen	Jälkeen
Reaktori		
Lämpötila, °C	535	533
Syöttönopeus, m ³ /h	185	178
Lieteöljyn kierrätys, m ³ /h	7,8	5,7
Syötön esilämmitys, °C	-	-
Regeneraattori		
Lämpötilat, °C	169	185
Syklonit	780	738
Laimea faasi	717	703
Tiivis faasi	715	703
Ilman kuumennin	169	185
Ilman nopeus m ³ /min	2040	1810
Pinnan myötäinen nopeus m/s	1,1	0,9
Käytetyn regenerointikaasun analyysi		
CO ₂ , tilavuus-%	12,5	16,5
O ₂ , tilavuus-%	4,4	1,2
CO, tilavuus-ppm	<500	<500

Vertailu osoittaa merkittävää ilman nopeuden pienenemistä arvosta 2040 m³/min arvoon 1810 m³/min, jonka teki mahdolliseksi CO-konversiota edistävää ainetta sisältävän FCC-katalyytin käyttö. Tämä ilman nopeuden pieneneminen pienensi ilman pinnan myötäistä nopeutta regenerointivyöhykkeessä arvosta 1,1 m/s arvoon 0,9 m/s ja johti pienempään katalyyttihäviöön regenerointivyöhykkeestä. Alhaisemmat regenerointivyöhykkeen lämpötilat, pienentynyt lieteöljyn kierrätys ja pienempi O₂-ylimäärä käytetyssä regenerointikaasussa näkyvät myös siinä prosessissa, jossa käytettiin CO-konversiota edistävää ainetta sisältävää katalyyttiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä koksen saastuttaman katalyyttisen leijukrakkaus-katalyytin regeneroimiseksi, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaat määrät CO-konversiota edistävää ainetta, ja hiilimonoksidin oleellisesti täydelliseksi katalyyttiseksi konvertoimiseksi hiilidioksidiksi menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa:
 - a. johdetaan regenerointivyöhykkeessä olevaan tiivisfaasisiin katalyyttikerrokseen katalyyttiä ja tuoretta regenerointikaasua ensimmäisellä virtausnopeudella, joka riittää koksen hapettamiseen osittain käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi;
 - b. hapetetaan koksi ensimmäisissä hapetusolosuhteissa, joihin kuuluu katalyyttikerroksen ensimmäinen lämpötila välillä $399-677^{\circ}\text{C}$, regeneroidun katalyytin ja osittain käytetyn, CO:a sisältävän regenerointikaasun tuottamiseksi;
 - c. nostetaan katalyyttikerroksen lämpötila ensimmäisestä lämpötilasta toiseen lämpötilaan välille $677-760^{\circ}\text{C}$;
 - d. johdetaan katalyyttikerrokseen tuoretta regenerointikaasua toisella virtausnopeudella, joka on stökiometrisesti riittävä hapettamaan CO:n oleellisesti täydellisesti CO_2 :ksi;
 - e. hapetetaan CO:a käytetyn regenerointikaasun tuottamiseksi katalyyttikerroksessa, jota pidetään toisissa hapetusolosuhteissa, joihin kuuluu CO-konversiota edistävän aineen läsnäolo;
 - f. analysoidaan käytetty regenerointikaasu mitatun vapaan hapen pitoisuuden saamiseksi ja verrataan mitattua vapaan hapen pitoisuutta ennalta määrättyyn vapaan hapen pitoisuuteen; ja
 - g. tämän jälkeen säädetään tuore regenerointikaasu kolmanteen virtausnopeuteen mitatun vapaan hapen pitoisuuden pitämiseksi yhtä suurena kuin ennalta määrätty vapaan hapen pitoisuus, mikä takaa oleellisesti täydellisen CO:n konversion CO_2 :ksi, t u n n e t t u siitä, että käytetään leijukrakkauskatalyyttiä, joka sisältää katalyyttisesti tehokkaan määrän CO-konversiota edistävää ainetta, joka sisältää yhtä tai useampaa oksidia, jotka valitaan vanadiinioksidista, kromioksidista, mangaanioksidista, rautaoksidista, kobolttioksidista, nikkelioksidista, kuparioksidista, palladiumoksidista, platinaoksidista ja harvinaisten maametallien oksideista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regenerointivyöhyke sisältää tiivisfaasisen katalyyttikerroksen ja laimeafaasisen alueen, joka sijaitsee tiivisfaasisen kerroksen yläpuolella.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuoreen regenerointikaasun ensimmäinen virtausnopeus vastaa 8-12 g ilmaa/g koksia.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuoreen regenerointikaasun toinen virtausnopeus vastaa 12-16 g ilmaa/g koksia.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osittain käytetty regenerointikaasu sisältää 7-14 tilavuus-% sekä CO:a että CO₂:a.
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennalta määrätty vapaan hapen pitoisuus on välillä n. 0,1-10 tilavuus-% käytetystä regenerointikaasusta.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ennalta määrätty vapaan hapen pitoisuus on välillä n. 0,2-5 tilavuus-% käytetystä regenerointikaasusta.
8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty regenerointikaasu sisältää alle 1000 ppm CO:a.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetty regenerointikaasu sisältää alle 500 ppm CO:a.
10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se toteutetaan painealueella 1-4,4 atm.

Patentkrav

1. Förfarande för regenerering av en koksförorenad katalysator vid fluidiserad katalytisk krackning, innefattande katalytiskt effektiva mängder av ett CO-konversionen påskyndande ämne och för i huvudsak fullständig katalytisk omvandling av kolmonoxid till koldioxid, varvid förfarandet innefattar steg, där man
 - a. leder till ett tätfasigt katalysatorskikt i regenereringszonen katalysator och färsk regenereringsgas med en första flödes-hastighet, som är tillräcklig för koksens oxidering för produktion av en delvis förbrukad regenereringsgas;

- b. oxiderar koksen i första oxideringsomständigheter till vilka hör en första temperatur i katalysatorskiktet mellan $399-677^{\circ}\text{C}$ för producering av en delvis förbrukad, CO-innehållande regenereringsgas;
 - c. upphöjer temperaturen i katalysatorskiktet från den första temperaturen till en andra temperatur mellan 677 och 760°C ;
 - d. leder färsk regenereringsgas till katalysatorskiktet med en andra flödes hastighet, som är stökiometriskt räknade för väsentligen fullständig oxidering av CO till CO_2 ;
 - e. oxiderar CO i katalysatorskiktet för producering av en förbrukad regenereringsgas, vilket skikt hålles i andra oxideringsomständigheter, till vilka hör närvaron av det CO-konversionen påskyndande ämnet;
 - f. analyserar den förbrukade regenereringsgasen för att få den mätta koncentrationen fritt syre och jämför den mätta koncentrationen fritt syre med den förutbestämda koncentrationen fritt syre; och
 - g. reglerar därefter färsk regenereringsgas till en tredje flödes hastighet för att hålla den mätta koncentrationen fritt syre lika stor som den förutbestämda koncentrationen fritt syre, som säkerställer en väsentligen fullständig omvandling av CO till CO_2 , k ä n n e t e c k n a t av att man använder en katalysator vid fluidiserad krackning, innehållande en katalytiskt effektiv mängd av ett CO-konversionen påskyndande ämne, som innehåller en eller flera oxider, vilka väljs bland vanadinoxid, kromoxid, manganoxid, järnoxid, koboltoxid, nickeloxid, kopparoxid, palladiumoxid, platinaoxid och oxider av sällsynta jordartsmetaller.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att regenereringszonen innehåller en tätfasig katalysatorskikt och ett område med utspädd fas, som ligger ovanför det tätfasiga skiktet.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den första flödes hastigheten för färsk regenereringsgas motsvarar 8-12 g luft/g koks.
4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att den första flödes hastigheten för färsk regenereringsgas motsvarar 12-16 g luft/g koks.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e - t e c k n a t av att den delvis förbrukade regenereringsgasen innehåller 7-14 volym-% av vardera CO och CO₂.
6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e - t e c k n a t av att den förutbestämda koncentrationen fritt syre är 0,1-10 volym-% räknat på den förbrukade regenereringsgasen.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att den förutbestämda koncentrationen fritt syre utgör 0,2-5 volym-%, räknat på den förbrukade regenereringsgasen.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e - t e c k n a t av att den förbrukade regenereringsgasen innehåller mindre än 1000 ppm CO.
9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a t av att den förbrukade regenereringsgasen innehåller mindre än 500 ppm CO.
10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e - t e c k n a t av att det genomförs inom tryckområdet av 1-4,4 atm.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 439 532 (B 01 J 8/24). USA(US) 3 909 392 (C 10 G 11/18), 3 926 778 (C 10 G 37/02).

