

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802955 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802955

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B01J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 19.09.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 19.09.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

24.09.1979 US 078,355

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Mobil Oil Corp, 150 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • McHale, William DePaul, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Schoennagel, Hans Juergen, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Rikkiä sisältävän massan reform- käsittely.

Reform- behandling av svavel innehållande massa.

MOBIL OIL CORPORATION, 150 East 42nd Street, New York,
New York, USA

Rikkiä sisältävän syöttöraaka-aineen reformointi - Refor-
mering av svavel innehållande inmatningsmaterial

Tämä keksintö koskee katalyyttistä reformointiprosessia, jossa sopiva syöttöraaka-aine, kuten maaöljynafta muutetaan korkean oktaaniluvun bentsiiniksi olosuhteissa, joihin liittyy rikin läsnäolo, joka on syötetty reaktiovyöhykkeeseen vastustamaan C_5+ -tuotteen heikkenevää muodostumista ja joissa reformointivyöhykkeeseen sisältyvä katalyytti koostuu erikseen tuetuista platina- ja erikseen tuetuista iridiumhiukkasista.

Katalyytit, jotka on tarkoitettu käytettäväksi reformointitoimenpiteissä, joissa hiilivetyjakeita, kuten naftoja tai bentsiinejä tai niiden seoksia käsitellään niiden nakutuksen-esto-ominaisuuksien parantamiseksi, ovat hyvin tunnettuja maaöljyteollisuudessa.

Tämän vuoksi on ehdotettu käytettäväksi platinametallia sisältäviä katalyyttejä reformoinnin edistämiseksi. Tällaisille

katalyyteille on välttämättä ominaista tietty määrä happamuutta. Eräs reformointikatalyyttityyppi, jota on käytetty kaupallisesti, koostuu alumiinioksidiperusmateriaalista, jonka pinnalle on kyllästetty platinametallia, ja sen happamuusominaisuuteen myötävaikuttaa pieni halogeenimäärä, joka liittyy katalyyttiin.

Aivan viime vuosina ovat käyttöön tulleet monimetalliset reformointikatalyytit, esim. bimetallikatalyytit. Nämä katalyytit sisältävät yleensä platinaa yhdessä yhden tai useamman muun metallin, kuten reniumin, germaniumin, iridiumin, palladiumin, osmiumin, ruteniumin, rodiumin, kuparin, hopean, tinan tai kullan kanssa, jotka on kerrostettu tulenkestävälle tukiaineelle, joka sisältää myös pienen määrän halogeenia. Tyypillisiä monimetallireformointikatalyyttejä ovat ne, jotka sisältävät platinaa ja iridiumia, kuten on kuvattu US-patenteissa 2 848 377 ja 3 953 368. Jätkimmäisessä patentissa selostetaan tiettyjä etuja, kun platinaa ja iridiumia on läsnä tulenkestoaisella tukiaineella erittäin dispergoituneina monimetalliryhminä, joissa metalliatomien väliset etäisyydet ovat n. 2,5-4,0 Å.

Tätä ennen on ollut myös tunnettua suorittaa katalyyttinen reformointi käyttäen katalyyttiä, joka koostuu oleellisesti erikoisesti määritellystä hiukkasten seoksesta huokoisella kantoaineella, joka on kyllästetty pienellä määrällä platinaa ja happaman krakkauskomponentin hiukkasista. Tyypillisiä paljastuksia näistä alan aikaisemmista tiedoista on löydettävissä US-patenteista n:ot 2 854 400, 2 854 403 ja 2 854 404. On myös ehdotettu, esimerkiksi saksalaisessa patentissa OS n:o 2 627 822 suoritettavaksi reformointi katalyytin läsnäollessa, joka koostuu seoksesta, jossa on platinaa yhdellä kiinteällä kantoaineella ja reniumia toisella kiinteällä kantoaineella.

Kaikki yllä mainitut katalyytit, vaikka niillä on tiettyjä etuja, kärsivät luontaisista puutteista joko aktiivisuudessa, stabiilisuudessa tai herkkyydessä myrkyille, kuten rikille ankarissa reformointiolosuhteissa.

Reformointioperaation aloituksen aikana muodostuu normaalisti ylimäärin kevyistä kaasuja, kuten metaania ja etaania, ellei käytetä sopivia esikäsittelemenetelmiä. Kevyitä hiilivetykaasuja, joita muodostuu katalyytin suuren hydrokrakkausaktiivisuuden tai metallikrakkausaktiivisuuden seurauksena, on erityisesti vältettävä reformoinnin aikana, sillä ne pienentävät bentsiinin kiehumisalueen tuotteiden saantoa. Hydrokrakkausaktiivisuutta voidaan pienentää, jos katalyytti sulfidoidaan ennenkuin se joutuu kosketukseen syöttöraaka-aineen kanssa. Esi-sulfidointi voidaan toteuttaa esimerkiksi johtamalla rikkiä sisältävää kaasua, kuten H_2S :ä katalyyttikerroksen läpi. Muitakin esisulfidointikäsittelemiä tunnetaan alalla. On myös tiedetty, että aloituksessa ja toiminnan aikana reformointivyöhykkeeseen lisätty pieni rikkimäärä pienentää tehokkaasti katalyytin alkuperäistä hydrokrakkausaktiivisuutta.

US-patentissa n:o 3 554 902 paljastetaan, että platinairidiumkatalyytin ajoittainen sulfidointi reformoinnin aikana parantaa bensiinituotteen saantoa. Niinpä, kun C_5 +-tuotteen saanto alkaa heiketä reformointiprosessin aikana, on ilmoitettu, että rikkilietteen ruiskutus reaktiovyöhykkeeseen johtaa saannon kasvuun. Mainitaan, että yleensä rikkiä ei pitäisi ruiskuttaa kerralla enempää kuin kolminkertaisesti teoreettinen määrä, joka riittää sulfidoimaan katalyytillä olevan platinan ja iridiumin.

Tätä ennen on myös ilmoitettu esimerkiksi US-patentissa n:o 3 507 781, että reformointikatalyytit, jotka sisältävät katalyyttisesti aktiivisia määriä platinaa ja iridiumia kerrostettuna kerakyllästyksellä kiinteälle huokoiselle tukiaineelle, kuten alumiinioksidille, ovat äärimmäisen herkkiä rikin läsnäololle syöttöraaka-aineessa.

Tässä kuvatun keksinnön mukaisesti on odottamatta havaittu, että reformointi olosuhteissa, joissa rikkiä syötetään syöttöraaka-aineeseen käyttäen platina-iridiumreformointikatalyyttiä, joka sisältää pienehkön määrän platinaa tukiaineella ja pienehkön määrän iridiumia erillisellä tukiaineella, aikaansaa systeemin, joka vastustaa paremmin rikkiä kuin aikaisemmin käytetyt platina-iridiumreformointikatalyytit, joissa

molemmat metallit oli kerrostettu tai muulla tavoin yhdistetty yhteen tukiaineeseen.

Tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi menetelmän hiilivetysyötön reformoimiseksi reformointikatalyytin läsnäollessa reformointiolosuhteissa reformointivyöhykkeessä, jossa katalyytillä on koostumus, joka muodostuu olennaisesti kahden komponentin seoksesta, toisen komponenteista sisältäessä pienehkön määrän platinaa yhdellä tukiaineella ja toisen komponentin koostuessa olennaisesti pienehköstä määrästä iridiumia erillisellä tukiaineella, ja jossa rikkiä syötetään reformointivyöhykkeeseen.

Rikkiä syötetään reaktiovyöhykkeeseen platina-iridiumreformointikatalyytin epämieluisan hydrokrakkausaktiivisuuden pienentämiseksi ja C_5 +-tuotteen muodostumisen heikkenemisen vastustamiseksi reformoinnin kuluessa.

Mieluummin tässä kuvatussa prosessissa käytetty katalyytti sisältää tulenkestoisen tukiaineen, 0,1-5 paino-% platinaa, 0,1-5 paino-% iridiumia ja 0,1-5 paino-% halogeenia platinan ja iridiumin ollessa kerrostettu tukiaineen erillisille hiukkasille.

Suhteellinen painosuhde erillisten, platinaa sisältävien hiukkasten ja iridiumia sisältävien hiukkasten välillä on yleensä välillä n. 10:1 - n. 1:10. Erillisten hiukkasten dimensiot voivat vaihdella pulverikoosta, esim. 0,01 mikronista aina huomattavan kokoisiin, kuten 10 000 mikronin hiukkasiin saakka. Mieluummin hiukkaskoko on välillä n. 1-3000 mikronia.

Tulenkestoinen tukiaine on mieluummin epäorgaaninen oksidi ja tavallisesti alumiinioksidi, mieluummin gamma- tai eta-alumiinioksidi. Katalyytin halogeenikomponenttia on läsnä sekä platinaa että iridiumia sisältävillä hiukkasilla. Halogeeni voi olla kloori, bromi tai fluori, kloorin ollessa erityisen suositeltava. Niinpä suositeltavat tämän keksinnön prosessissa käytettäväksi tarkoitetut katalyytit ovat koostumuksia, jotka sisältävät alumiinioksidiperusaineen

erillisiä hiukkasia, joissa on pienekkö määrä klooria, ja joista hiukkasista joidenkin pinnalle on kerrostettu platinaa ja toisten pinnalle on kerrostettu iridiumia, platinan ja iridiumin välisen painosuhteen ollessa n. 10:1-1:10 ja mieluummin välillä n. 5:1 - 1:5.

Kuvattua katalyyttiä käyttävä reformointi suoritetaan vedyn läsnäollessa reformointiolosuhteissa. Jälkimmäisiin kuuluvat lämpötila välillä 371°C - 599°C ja mieluummin välillä 427°C - 538°C ; paine välillä 4,4 atm - 69 atm ja mieluummin välillä 7,8 atm - 48,6 atm, ja nesteen tilavuusvirtausnopeus tunnissa välillä 0,1 - 10 ja mieluummin välillä 0,5 - 4. Vedyn ja hiilivetysyötön välinen moolisuhde on yleensä välillä 0,5 - 20 ja mieluummin välillä 2 - 12.

Keksinnön prosessi kohdistuu erityisesti hiilivetysyötön reformointiin edellä mainituissa olosuhteissa käyttäen määritettyä platina-iridiumkatalyyttiä, jossa platina ja iridium on kerrostettu tulenkestoisen tukiaineen erillisille hiukkasille toimenpiteissä, joissa rikkiä syötetään jatkuvasti erillisenä virtauksena, kuten H_2S :nä tai muiden rikkiyhdisteiden, kuten tiofeenin muodossa tai osana rikkiä sisältävää syöttöraaka-ainetta reformointivyöhykkeeseen C_5 -tuotteen saannon pienenemisen vastustamiseksi n. 0,3-50 ppm:n ja mieluummin 0,5-5 ppm:n määrä syöttöraaka-aineen painosta.

Kuviot 1, 2 ja 3 esittävät tuloksia rikkilisäyksen vaikutuksesta niiden katalyyttien aktiivisuuteen ja vanhenemiseen, jotka on valmistettu erikseen tuetuista platina- ja iridiumhiukkasista.

Kuviot 4 ja 5 esittävät tuloksia rikkilisäyksen vaikutuksesta niiden katalyyttien aktiivisuuteen ja vanhenemiseen, joissa platina ja iridium on kerrostettu kerakyllästetyksi yhdelle tukiaineelle.

Kuvio 6 esittää C_5 -saannon vertailevia tuloksia, jotka on saatu käyttäen erikseen tuettuja ja kerakyllästettyjä platina-iridiumkatalyyttejä.

kuvio 7 esittää vertailevaa vetytuotetta, joka on saatu käyttäen erikseen tuettuja ja kerakyllästettyjä platina-iridiumkatalyyttejä.

Kuvio 8 esittää sisääntulolämpötilaa, joka vaaditaan C_5+ -nesteen tuottamiseen, jolla on oktaaniluku 100 R + O, toimintapäivien funktiona.

Syöttöraaka-aineita, joille suoritetaan reformointi tässä kuvatun prosessin mukaisesti, tarkastellaan kuten tavanomaisesti käytettyjä raaka-aineita. Näitä ovat käsittelemätön nafta, krakattu nafta, bentsiini, kuten FCC-bentsiini tai näiden seokset, jotka kiehuvat suunnilleen välillä $21-260^{\circ}\text{C}$ ja mieluummin välillä n. $49-232^{\circ}\text{C}$. Syötön tulee olla olennaisesti rikittömä alan aikaisempien monimetallireformointikatalyyttien kanssa, ts. syötön tulee sisältää mieluummin alle n. 1 ppm ja vielä mieluummin alle 0,5 ppm rikkiä. Rikin läsnäolo syötössä pienentää näiden katalyyttien aktiivisuutta samoin kuin niiden stabiilisuutta. Eräs niistä eduista, jotka saavutetaan käytettäessä tässä kuvattua platina-iridiumreformointikatalyyttiä, jossa platina ja iridium on kerrostettu tulenkestoisen tukiaineen erillisille hiukkasille, on että voidaan hyväksyä suurempi rikin alkutoleranssi, ts. vaaditaan vähemmän ankaraa esikäsitteilyä kuin käytettäessä aikaisempaa platina-iridiumreformointikatalyyttiä, jossa molemmat metallit kerrostettiin tai muulla tavoin yhdistettiin yhteen tukiaineeseen.

Tapauksissa, joissa syöttöraaka-aine ei jo sisällä hyvin pientä määrää rikkiä, hyväksyttävät tasot voidaan saavuttaa hydraamalla syöttöraaka-aine esikäsitteilyvyöhykkeessä, jossa syöttöraaka-aine saatetaan kosketukseen hydrauskatalyytin kanssa, joka vastustaa rikkimyrkytystä. Sopiva katalyytti tähän hydrodesulfurointiprosessiin on esimerkiksi alumiinioksidia sisältävä tukiaine ja pienehkö määrä molybdeenioksidia ja kobolttioksidia. Tällainen hydrodesulfurointi toteutetaan tavallisesti $371-454^{\circ}\text{C}$:ssa 14,6 - 137 atm:n paineessa ja nesteen tilavuusvirtausnopeudella tunnissa välillä 1-5. Raaka-aineeseen sisältyvä rikki muutetaan rikkivedyksi, joka voidaan poistaa sopivilla tavanomaisilla menetelmillä ennen reformointia.

Reformointioperaation aloituksen aikana muodostuu ylimäärin kevyitä kaasuja, kuten metaania ja etaania katalyytin suu-

ren hydrokrakkausaktiivisuuden tuloksena. Katalyytin esisulfidointi, yleensä käsittelemällä H_2S :llä ennen sen joutumista kosketukseen syöttöraaka-aineen kanssa, toimii pienentäen katalyytin hydrokrakkausaktiivisuutta. Sen jälkeen, kun katalyytti on esisulfidoitu, syöttöraaka-aine syötetään reformointiyksikköön ja tämä yksikkö asetetaan toimimaan tavanomaisen menettelyn mukaisesti. Tämän jälkeen reformointioperaation kuluessa ja erityisesti platina-iridiumkatalyyttien yhteydessä havaitaan tiettyjä haitallisia vaikutuksia, nimittäin C_5 +-saannon pienenemistä, vedyn tuotannon vähene- mistä ja kevyen kaasun, kuten metaanin ja etaanin tuotannon epämieluisaa kasvua.

Tämä prosessi kohdistuu erityisesti niihin operaatioihin, joissa pieniä määriä rikkiä ruiskutetaan reaktiovyöhykkeeseen reformointiprosessin aikana. Rikin pienten määrien ajoittainen ja mieluummin jatkuva ruiskutus toimii vastustaen edellä mainittuja kohdattuja haitallisia vaikutuksia, erityisesti platina-iridiumreformointikatalyyttien yhteydessä. Niinpä on havaittu, että rikin syöttäminen reformointi- yksikköön, joka sisältää katalyyttiä, jossa on erikseen tuettuja platina- ja iridiumhiukkasja ja jota käytetään tässä prosessissa, on edullista C_5 +-tuotannon suuren saannon, vetysaannon nostamisen ja metaanituotannon alentamisen ylläpitämises- sä. Rikki voidaan syöttää millä tahansa halutulla tavalla, nimittäin H_2S :nä, dimetyylidisulfidina tai muuna rikkiä sisältävänä yhdisteenä. Erityisen sopiva rikin lisäystapa on käsittelemättömän rikkiä sisältävän naftan lisäys. Ainakin osa ruiskutetusta rikistä sulfidoi ainakin osan katalyytissä olevista metalleista, platinasta ja iridiumista. Jäljelle jäävä rikki kerääntyy vakioväkevyydeksi reformointi- yksikköön ja poistuu myöhemmin siitä yhdessä vedyn ja reformaattituotteen kanssa.

Käytettäessä katalyyttiä, joka on valmistettu erikseen tuetuista platinan ja iridiumin hiukkasista, voidaan reformointi-prosessi määritellyissä olosuhteissa suorittaa syöttöraaka-aineen vähemmän ankaralla esikäsitteilyllä. Lisäksi rikkihäiriöillä reformointijakson aikana on pienempi vaikutus sen suorituskykyyn. Edelleen tässä kuvatun prosessin

yhteydessä katalyyttien selektiivisyyksiä voidaan muuttaa aiheuttamatta mitään merkittävää stabiilisuuden menetystä.

Noudattaen tämän keksinnön tekniikkaa on havaittu, että reformointi yllä esitetyissä olosuhteissa lisätyn rikin läsnäollessa yhdessä katalyytin kanssa, joka koostuu tulenkestoisesta tukiaineesta ja määritellyistä pienehköistä määristä platinaa, iridiumia ja halogeenia, ja jossa platina- ja iridiumkomponentit on kerrostettu tukiaineen erillisille hiukkasille, tarjoaa paljon tehokkaamman ja rikkiä kestävämmän katalyytin, kuin aikaisemmin käytetyt platina-iridiumkatalyytit, joissa metallit oli kerrostettu kerakyllästyksellä tai muulla tavoin liitetty läheisesti yhteen tukiaineeseen.

Platinaa ja iridiumia sisältävien hiukkasten välinen suhteellinen painosuhde tässä prosessissa käytetyssä katalyytissä on oltava välillä n. 10:1 - 1:10. Erillisten hiukkasten koko voi vaihdella n. 0,01 mikronin pulverista n. 10 000 mikronin hiukkasiin. Mieluummin hiukkasten koko on likimäärin välillä 1-3000 mikronia platinaa sisältävien ja iridiumia sisältävien hiukkasten ollessa joko eri kokoisia yllä mainitulla alueella tai oleellisesti samankokoisia.

Syöttöraaka-aine saatetaan höyryfaasissa kosketukseen katalyytin kanssa nesteen tilavuusvirtausnopeudella n. 0,1-10 ja mieluummin 0,5-4. Reaktiolämpötila on likimäärin välillä 371-538°C ja mieluummin välillä 427-538°C. Vetyä voidaan kierättää reaktiovyöhykkeeseen nopeudella, joka vastaa vedyn ja hiilivetysyötön välistä moolisuhdetta 0,5-20 ja mieluummin paineessa välillä 1,13-1,82 atm. Koska reformointiprosessi tuottaa suuria määriä vetyä, ainakin osaa siitä voidaan sopivasti käyttää vedyn syöttöön syöttöseoksen mukana.

Käytetyn katalyytin tulenkestoinen tukiaine on huokoista, adsorboivaa materiaalia, jonka pinta-ala ylittää 20 m²/g ja on mieluummin suurempi kuin 100 m²/g. Tulenkestoiset epäorgaaniset oksidit ovat suositeltavia tukiaineita, erityisesti alumiinioksidi tai sen seokset piidioksidin kanssa. Alumiinioksidi on erityisen suositeltava ja sitä voidaan käyttää useissa eri muodoissa mukaanluettuna alumiinioksidi, saoste

tai geeli, alumiinioksidin monohydraatti ja sintrattu alumiinioksidi. Alumiinioksidin erilaisia muotoja joko yksin tai yhdessä, kuten eta-, khii-, gamma-, theta-, delta- tai alfa-alumiinioksidia voidaan sopivasti käyttää alumiinioksiditukiaineena. Mieluummin alumiinioksidi on gamma-alumiinioksidi ja/tai eta-alumiinioksidi. Yllä oleva nimistö, jota käytetään esitetyissä patenttimäärityksissä ja -vaatimuksissa viitattaessa alumiinioksidin faasinimitykseen on se, jota Yhdysvalloissa yleisesti käytetään ja jota on kuvattu teoksessa "The Alumina Industry: Aluminum and its Production", Edwards, Frary ja Jeffries, julkaisija McGraw-Hill (1930).

Tulenkestoinen tukiaine, mieluummin alumiinioksidi, jonka hiukkaskoko on vähintään n. 0,01 mikronia ja joka ei yleensä ylitä n. 10 000 mikronia saatetaan kosketukseen halogeenilähteen kanssa. Sekä platinaa sisältävän tulenkestoisen tukiaineen hiukkaset että erilliset iridiumia sisältävän tulenkestoisen tukiaineen hiukkaset sisältävät halogeenia.

Halogeeni voidaan lisätä tukiaineeseen, mieluummin alumiinioksidin muodossa, joka reagoi helposti sen kanssa haluttujen tulosten saavuttamiseksi. Eräs mahdollinen menetelmä lisätä halogeeni on tehdä se hapon kuten fluorivedyn, bromivedyn, kloorivedyn ja/tai jodivedyn muodossa. Muita sopivia halogeenilähteitä ovat haihtuvat suolat, kuten ammoniumfluoridi ja ammoniumkloridi. Kun käytetään tällaisia suoloja, ammoniumionit poistuvat katalyytin myöhemmän kuumennuksen aikana. Halogeeni voidaan lisätä myös fluorina, kloorina, bromina tai jodina tai käsittelemällä kaasumaisessa halogeenivedyssä. Halogeeni, mieluummin kloori- tai fluoriosa, voidaan liittää katalyyttiin missä tahansa sopivassa vaiheessa katalyytin valmistuksessa. Niinpä halogeeni voidaan lisätä ennen tai jälkeen platinan ja iridiumin liittämistä tulenkestoisen tukiaineen erillisille hiukkasille tai sen aikana. Halogeeni on sopivaa liittää katalyyttiin kyllästettäessä tukiaine halogeenia sisältävillä metalliyhdisteillä, kuten klooriplatinahapolla ja kloori-iridiumhapolla. Lisämääriä halogeenia voidaan liittää katalyyttiin saattamalla se kosketukseen sellaisten materiaalien kuten fluorivedyn ja kloorivedyn kanssa joko ennen metallikyllästysvaihetta tai sen jälkeen.

Halogeeni voidaan myös liittää mukaan saattamalla katalyytti kosketukseen kaasumaisen virtauksen kanssa, joka sisältää halogeenia, kuten klooria tai kloorivetyä. Eräs mahdollinen tapa halogenoida alumiinioksidi on lisätä alkyylihalidia, kuten tertiääristä butyylikloridia reformointioperaation aikana. Tukiaineeseen liitetty halogeenimäärä on sellainen, että koko katalyytin halogeenisisältö on 0,1-5 paino-%. Tämä halogeenisisältö voidaan kerrostaa joko platinaa sisältäville tai iridiumia sisältäville hiukkasille ja sitä on mieluummin läsnä molemmilla hiukkasilla likimääräisellä alueella, joka voi vaihdella välillä 1:10 - 10:1 koko halogeenisisällöstä. Yleensä suositeltavana ja käytännön seikkana kumpienkin keksinnön katalyytin muodostavien hiukkasten halogeenisisältö on suunnilleen sama.

Platinametalli voidaan kerrostaa tukiaineelle, mieluummin alumiinioksidille millä tahansa sopivalla tavalla. Yleensä on mahdollista sekoittaa tukiaineen hiukkasiin platinayhdistettä, kuten klooriplatinahappoa, platinatetrakloridia, bromiplatinahappoa, klooriplatinahapon tai bromiplatinahapon ammoniumsuolaa.

Iridiummetalli voidaan kerrostaa tukiaineelle, mieluummin alumiinioksidille saattamalla se kosketukseen sopivan iridiumyhdisteen kuten ammoniumkloridikaksoissuolan, tribromidin, tetrabromidin tai kloori-iridiumhapon kanssa. Iridiumamiinikomplekseja voidaan myös sopivasti käyttää.

Kyllästetyt hiukkaset voidaan sitten kuivata ilmassa korotetussa lämpötilassa, joka ei yleensä ylitä 250°C, ennen katalyytin syöttämistä reformointiyksikköön. Valinnaisesti katalyytti voidaan saattaa alttiiksi vetyatmosfäärille platina- ja/tai iridiumkomponentin oleellisen osan pelkistämiseksi alkuainetilaan.

On huomattava, että tämän keksinnön prosessissa käytetyn katalyytin platinaa sisältävät hiukkaset voivat sisältää platinan lisäksi jotakin useista katalyyttisistä lisäkomponenteista, kuten hopeaa, osmiumia, kuparia, kultaa, palladiumia, rodiumia, galliumia, reniumia, germaniumia tai tinaa tai niiden

yhdisteitä, joista renium on suositeltava. Katalyyttisten lisäkomponenttien määrät voivat olla likimäärin välillä 0,01-2 paino-% ja mieluummin välillä 0,1-1,0 paino-%. Katalyyttien platinasisältö, iridiums sisältö ja halogeenisisältö on samalla alueella kuin yllä esitettiin suositeltavan tukiaineen ollessa alumiinioksidi.

Tässä kuvatus reformointikatalyytin hyvin selvästi erottuva etu, joka katalyytti sisältää erillisiä platina/alumiinioksidia- ja erillisiä iridium/alumiinioksidihiuksia, on sen kyky ylläpitää katalyyttinen aktiivisuus pitkän ajanjakson ajan. Tyypillisessä kaupallisessa reformointiprosessissa reaktiolämpötilaa nostetaan ajon kuluessa tuotteen vakio-oktaaniluvun ylläpitämiseksi. Reaktiolämpötilan nosto käy välttämättömäksi, sillä katalyytti deaktivoituu jatkuvasti. Yleensä reaktiolämpötila ei voi ylittää n. 538°C ennen kuin tapahtuu katalyytin nopea deaktivoituminen. Näin ollen kun reaktiolämpötila lähestyy n. 538°C, on tavallisesti välttämätöntä regeneroida katalyytti. Regenerointi toteutetaan tavanomaisen menettelyn mukaisesti polttamalla koksikerrostuma katalyytillä.

Tarkoituksena on, että tässä kuvattua katalyyttiä voidaan käyttää missä tahansa prosessilaitteiston tavanomaisista tyypeistä. Niinpä katalyyttiä voidaan käyttää pillereiden, rakeiden, puristeiden, pallosten, granulaattien, murskattujen lohcareiden tai erilaisten muiden muotojen muodossa levitettynä kiinteäksi kerrokseksi reaktiovyöhykkeeseen. Syöttöraaka-aine voidaan johtaa katalyyttikerroksen läpi neste-, höyry- tai sekafaasina joko ylöspäin tai alaspäin virtaavana liikkeenä. Katalyyttiä voidaan käyttää myös liikkuviin kerroksiin sopivassa muodossa. Tällaisissa tapauksissa syöttöraaka-aine ja katalyytti saatetaan kosketukseen reformointivyöhykkeessä, johon syöttöraaka-aine voidaan syöttää myötä- tai vastavirtaan katalyyttiin nähden. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää suspensoidityyppistä prosessia, jossa katalyytti lietetään syöttöraaka-aineeseen ja saatu seos johdetaan reaktiovyöhykkeeseen. Reformointiprosessi suoritetaan yleensä useiden reaktoreiden sarjassa. Tavallisesti käytetään 3-5 reaktoria. Keksinnön katalyyttiä voidaan käyt-

tää vain yhdessä reaktoreista, esim. ensimmäisessä reaktorissa tai useissa reaktoreissa tai kaikissa reaktoreissa. Reaktion jälkeen mistä tahansa yllä olevasta prosessista saatu tuote erotetaan katalyytistä tunnetulla tekniikalla ja johdetaan tislaukskolonneihin, joissa halutut eri komponentit saadaan fraktioimalla.

Tämän keksinnön erään toteutusmuodon mukaisesti on mahdollista eristää katalyytin platinaa sisältävä osa iridiumia sisältävästä osasta, sillä nämä sijaitsevat erillisillä hiukkasilla. Niinpä jos tämän keksinnön katalyytti deaktivoituu johtuen joko katalyytin platinaa sisältävän tai iridiumia sisältävän osan aktiivisuuden häviämisestä, on tarpeen aktiivoida vain se osa katalyytistä, joka on joutunut haitallisen vaikutuksen alaiseksi, eikä koko katalyyttiä. Näin ollen on mahdollista aikaansaada erilliset ja optimikeinot molempien kahden komponentin helpolle regeneroinnille. Esimerkiksi sen jälkeen, kun tämän keksinnön katalyytti on käytetty loppuun, se voidaan erottaa sen platinaa sisältäviksi komponenteiksi ja iridiumia sisältäviksi komponenteiksi varustamalla vastaavat hiukkaset erilaisilla fysikaalisilla ominaisuuksilla, jotka tekevät mahdolliseksi niiden helpon erottamisen, kuten hiukkaskokoerolla. Poikkeavan kokoiset hiukkaset voidaan erottaa vaahdottamalla, ilmapuhalluksella, seulomalla tai milää tahansa niistä eri tunnetuista keinoista, joilla erotetaan fysikaalisesti ja/tai kemiallisesti erilaisia materiaaleja. Erotetut platinaa sisältävät ja iridiumia sisältävät hiukkaset voidaan sitten erikseen regeneroida olosuhteissa, jotka parhaiten sopivat kummallekin.

Kyvylä valita lopullisen katalyyttiseoksen muodostavan platinaa sisältävän komponentin määrä ja iridiumia sisältävän komponentin määrä, on se etu, että katalyyttiin sisältyvää platinan määrää samoin kuin iridiumin määrää voidaan säätää ei vain käytettyjen platina- ja iridiumkyllästysliuosten vastaavilla väkevyyksillä, vaan myös katalyytin platinaa sisältävien ja iridiumia sisältävien komponenttien vastaavilla määrillä. Jos tämän keksinnön kaksikomponenttikatalyyttiä käytetään hiukkasten seoksen muodossa, seoksen kaksi komponenttia ovat fysikaalisesti itsenäisiä. Näin ollen tässä

muodossa katalyyttejä käyttävä prosessi aikaansaa huomattavaa joustavuutta katalyyttikoostumuksessa yllä mainittujen rajojen puitteissa. Niinpä vaihdettaessa syöttöraaka-aineiden tyyppiä kuten parafiinisten ja nafteenisten raaka-aineiden välillä katalyyttikoostumusta voidaan säätää aktiivisuuden ja/tai selektiivisyyden suhteen optimi suorituskyvyn saavuttamiseksi tämän keksinnön mukaisesti lisäämällä tai poistamalla jompaa kumpaa katalyytin komponenttia.

Tämän keksinnön alueeseen kuuluu myös valita tulenkestoinen tukiaine, joka on sopivin käytettäväksi sen päälle kerrostetun metallin yhteydessä. Tämän katalyytin muodostavat erilliset hiukkaset mahdollistavat joustavuuden tulenkestoisen tukiaineen, kuten käytetyn alumiinioksidin tyyppin valinnassa. Niinpä eräässä toteutusmuodossa tarkoituksena on että iridium on toivottavaa kerrostaa alumiinioksidin happamalle eta-muodolle ja platina kerrostaa alumiinioksidin gamma-muodolle. Tällaisella katalyytillä olisi se etu, että se vähentää kevyiden hiilivetyjen, kuten metaanin ja etaanin määrää tuottaen puhtaudeltaan parantuneen vetyvirran, joka on sopiva kierrätettäväksi tai muuhun käyttöön.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön prosessia. Esimerkeissä 1 ja 2 esitetään tämän keksinnön prosessissa käytettyjen katalyyttien valmistusta, joissa platina ja iridium on tuettu erikseen. Esimerkki 3 kohdistuu keksinnön ulkopuolella olevan katalyytin valmistukseen, jossa platina ja iridium ovat samalla tukiaineella. Esitetään tiedot joissa verrataan tuloksia, jotka on saatu reformointiprosessissa, jossa käytetään esimerkkien 1 ja 2 katalyyttejä, niihin tuloksiin, jotka on saatu käyttäen esimerkin 3 katalyyttiä ja kaupallisesti saatavaa KX-130-katalyyttiä.

Esimerkki 1

Kaksi erää gamma- Al_2O_3 -puristetta kyllästettiin erikseen 0,6 %:n metallipitoisuuteen H_2PtCl_6 - ja H_2IrCl_6 -liuoksilla ja kumpikin komponentti kuivattiin. Platinaa sisältävää komponenttia kalsinoitiin ilmassa 510°C :ssa (3 tuntia) ja iridiumia sisältävää komponenttia kuumennettiin 399°C :ssa työssä (3 tuntia). Tämän jälkeen platinaa sisältävät komponentit

tit ja iridiumia sisältävät komponentit sekoitettiin yhteen painosuhteessa 1:1. Kummankin komponentin tutkiminen osoitti metallin jakautuneen kuoreksi alumiinioksidipuristeen ympärille.

Esimerkki 2

Valmistettiin erikseen tuettu platina-iridiumkatalyytti käyttäen gamma-alumiinioksidipallosia. 100 g gamma-alumiinioksidipallosia kyllästettiin 0,6 %:n Pt-pitoisuuteen 145 ml:lla heksaklooriplatinahapon liuosta, joka sisälsi 0,6 g platinaa. Katalyyttiä kuivattiin sitten yli yön 110°C:ssa. Iridiumia sisältävät palloset valmistettiin kyllästämällä 62,2 g gamma-alumiinioksidipallosia 90 ml:lla liuosta, joka sisälsi 1 g $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jossa oli 37,3 % Ir. Menettely oli sama kuin platinalla yllä.

Esimerkki 3

Valmistettiin katalyytti, joka sisälsi 0,3 % platinaa ja 0,3 % iridiumia yhdellä tukiaineella. 125 g gamma-alumiinioksidin n. 1,5 mm:n pallosia kerakyllästettiin 1 g:lla heksaklooriplatinahappoa, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ja 1 g:lla heksaklooriiridiumhappoa, $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liuotettuna 180 ml:an vettä. Pallosia liuotettiin yli yön ja kuivattiin sitten yli yön 110°C:ssa. Katalyyttiä kalsinoitiin sitten 4 tuntia 250°C:ssa.

Yllä esitetyt esimerkkien 1-3 katalyytit yhdessä katalyytin kanssa, jolla oli sama platina- ja iridiums sisältö, mutta jossa oli platinan ja iridiumin erittäin dispergoituneita monimetallikasautumia alumiinioksidin yhdellä tukiaineella ja jolla on kaupallinen nimitys "KX-130" ja on valmistettu US-patentin n:o 3 953 368 mukaisesti, testattiin reformoinnin suhteen käyttäen syöttöä, joka koostui arabialaisesta kevyestä C₆-330-naftasta, johon lisättiin 2,5 ppm painosta rikkiä 28:ntena päivänä käsittelemättömän naftan muodossa.

Yllä mainitun syötön reformointi toteutettiin adiabaattisessa kolmen reaktorin systeemissä 14,6 atm:n paineessa, vedyn ja syötön välisellä kierrätysmoolisuhteella 5 ja tilavuusvirtausnopeudella 2,5 tunnissa.

Saadut tulokset esitetään graafisesti liitteenä olevissa kuvioissa, joissa se sisääntulolämpötila, joka tarvitaan tuotteen saamiseksi, jolla on C_5+ -jakeen tutkimuspuhdas-oktaaniluku 98, on piirretty toiminta-ajan funktiona. Esitetään vertailevat tulokset, jotka on saatu käyttäen katalyyttinä erikseen tuettuja platina- ja iridiumhiukkasia (esimerkit 1 ja 2) ja ne tulokset, jotka on saatu identtisissä reaktioolosuhteissa käyttäen saman platina- ja iridiumsisaallön omaavaa katalyyttiä, mutta jossa metallit on kerakyllästetty yhdelle alumiinioksiditukiaineelle (esimerkki 3), ja edellä mainittua kaupallista "KX-130"-katalyyttiä.

Viitaten nyt tarkemmin kuvioihin 1, 2 ja 3 niissä esitetään rikkilisäyksen tulokset niiden katalyyttien aktiivisuuteen ja vanhenemiseen, jotka koostuvat erikseen tuetuista platina- ja iridiumhiukkasista. Kun nämä katalyyttityypit saatetaan alttiiksi rikille, tapahtuu $5,56-10,0^{\circ}\text{C}$ aktiivisuuden menetykset, kuten kuvioissa 1-3 esitetään. Yllättäen kolmesta yllä mainitusta kuviosta havaitaan, että vanhenemisnopeus rikkilisäyksen jälkeen oli suunnilleen yhtä suuri kuin vanhenemisnopeus ennen rikin lisäystä. Esimerkiksi kuviossa 2 vanhenemisnopeus ennen rikin lisäystä oli $0,083^{\circ}\text{C/päivä}$, kun taas rikin lisäyksen jälkeen vanhenemisnopeus oli $0,094^{\circ}\text{C/päivä}$.

Esimerkin 3 kerakyllästetyt platina- ja iridiumkatalyytit ja toisaalta "KX-130" erosivat huomattavasti vanhenemisnopeuksissaan ennen ja jälkeen rikin lisäyksen. Tämä käyttäytyminen esitetään kuvioissa 4 ja 5. Kuvio 4 esittää esimerkin 3 kerakyllästetyn katalyytin aktiivisuutta. Kuten nähdään tämän katalyytin vanhenemisnopeus kasvoi matalalta, oleellisesti 0°C/päivän tasolta ennen rikin lisäystä $0,55^{\circ}\text{C/päivän}$ tasolle rikkialtistuksen jälkeen. Näin ollen esimerkin 3 kerakyllästetyn Pt-Ir-katalyytin vanhenemisnopeus rikkialtistuksen jälkeen oli suunnilleen 6 kertaa suurempi kuin esimerkin 2 erikseen tuetulla Pt-Ir-katalyytillä. Kuvio 5 esittää kerakyllästetyn katalyytin KX-130 aktiivisuutta ennen ja jälkeen rikkilisäyksen. Vanhenemisnopeus ennen rikkilisäystä oli $0,11^{\circ}\text{C/päivä}$, kun taas rikin lisäyksen jälkeen vanhenemisnopeus kasvoi arvoon $1,1^{\circ}\text{C/päivä}$. Näin ollen kaupallisesti saatavan KX-130-katalyytin vanhenemisnopeus rikkilisäyksen

jälkeen oli yli 10 kertaa suurempi kuin esimerkin 2 erikseen tuetulla Pt-Ir-katalyytillä.

Hyvin huomattavat erot rikkiherkkyydessä näiden kahden katalyyttityypin välillä, jotka esitetään graafisesti kuvioissa 1-5, on koottu alla taulukkoon I:

TAULUKKO I

<u>ERIKSEEN TUETTU KATALYYTTI</u>		<u>KERAKYLLÄSTETTY KATALYYTTI</u>		
Ennen rikkiä Aktiivisuus rikin jälkeen ennen rikkiä Vanhenemisnopeus rikin jälkeen	Esimerkin 1 katalyytti	Esimerkin 2 katalyytti	Esimerkin 2 katalyytti	
		Ensimmäinen jakso	Kolmas jakso	Esimerkin 3 katalyytti
	502°C	499°C	498°C	KX-130 507°C
	513°C	507°C	502°C	516°C
	0,11°C/päivä	0,083°C/päivä	0,055°C/päivä	0,11°C/päivä
	0,11°C/päivä	0,094°C/päivä	0,055°C/päivä	0,11°C/päivä
	0,11°C/päivä	0,055°C/päivä	0,055°C/päivä	0,55°C/päivä

Kuviossa 6 C_5+ -saalis, joka saadaan kerakyllästetyllä "KX-130"-katalyytillä, esitetään esimerkin 2 katalyyttiä vastaan, jossa platina ja iridium on kerrostettu erillisille alumiinioksidihiukkasille. Tästä kuvioista käy ilmi rikkili-säyksen vaikutus C_5+ -saantoon. Kahden prosentin suhteellinen etu C_5+ -saannossa erikseen tuetulla platina- ja iridium-katalyytillä havaittiin välittömästi rikin lisäyksen jälkeen, joka kymmenen päivän kuluttua nousi 4 %:n etuun C_5+ -saannossa, ts. 72 %:sta 68 %:in.

Samansuuntainen vaikutus, joka rikillä on vedyn tuotantoon, on tärkeä ja merkittävä myös toisena ero-alueena näiden kahden katalyyttityypin välillä. Tämä ilmenee tiedoista, jotka on esitetty graafisesti kuviossa 7, jossa esitetään vertailu ennen ja jälkeen rikin lisäyksen "KX-130"-katalyytille ja esimerkin 2 katalyytille (ensimmäinen jakso). Vedyn lisäys rikin mukana "KX-130"-katalyytillä oli aluksi n. 100 SCF/BBL johtaen yhteensä arvoon 750 CSF/BBL. Tämä määrä laski nopeasti johtuen koronnoitumisnopeudesta. Sitä vastoin vedyn kasvanut tuotanto tämän keksinnön prosessia käyttävällä katalyytillä oli n. 200 CSF/BBL johtaen yhteensä arvoon 850 SCF/BBL. Tämä taso säilyi johtuen pienestä vanhenemisnopeudesta.

Yllä olevasta ilmenee, että reformointikatalyytillä, joka koostuu iridiumista ja platinasta, jotka on kerrostettu erillisille hiukkasille, oli pienentynyt herkkyys rikin haitallisille vaikutuksille. Erittäin tärkeä hyöty ja etu, joka johtuu tässä prosessissa käytetyn katalyytin käytöstä, on pienentynyt katalyytin vanheneminen reformointioperaation aikana rikin läsnäollessa. Lisäksi tätä katalyyttiä käytettäessä saavutetaan muita etuja, nimittäin jatkuva kasvu C_5+ -saannossa ja vedyn tuotannossa. Edellä olevasta seuraa, että rikkihäiriöt, joita saattaa tapahtua aika ajoin kaupallisissa reformointioperaatioissa, kyetään käsittämään ilman jaksonpituuden huomattavaa lyhenemistä, joka on tähän saakka koettu aikaisemmin käytetyllä kerakyllästetyllä platina-iridium-reformointikatalyytillä.

Esimerkki 4

Valmistettiin erikseen tuettu platina/renium-iridiumkatalyytti

käyttäen 1,5 mm:n alumiinioksidipallosia. Platina/renium-pallos (40 g, 0,6 % platinaa, 0,6 % reniumia) valmistettiin kyllästämällä alumiinioksidipallos $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{HReO}_4$:n vesiliuoksella. Iridiumia sisältävät pallos valmistettiin kyllästämällä alumiinioksidipallos H_2IrCl_6 :n vesiliuoksella. Platina/reniumia sisältävät pallos kalsinoitiin 477°C :ssa ilmassa, kun taas iridiumia sisältävät pallos kalsinoitiin 371°C :ssa työssä. Platina/reniumpallosia sekoitettiin tasasuhteissa iridiumpallosiin, jolloin saatiin katalyytti, joka sisälsi 0,3 % platinaa, 0,3 % reniumia ja 0,3 % iridiumia.

Tämä katalyytti ja erikseen tuettu platina-iridiumkatalyytti, joka oli valmistettu esimerkin 1 menettelyn mukaisesti, testattiin identtisissä reformointioperaation olosuhteissa. Paine oli 18,3 atm, WHSV oli 2,0 ja kaasun ja nesteen välinen kokonaiskierrätysuhde oli 7:1. Katalyyttejä käytettiin samalla syöttöraaka-aineella, joka oli C_6 -350 arabialainen kevytnafta. Rikkiä lisättiin molempiin katalyytteihin toiminnan aikana. Platina-iridiumkatalyytti testattiin 2,5 ppm:llä rikkiä, kun taas platina/renium-iridiumkatalyytti testattiin 1,0 ppm:llä rikkiä.

Saadut tulokset esitetään kuviossa 8, joka kuvaa sisääntulolämpötilaa, joka vaaditaan C_5 +-nesteen tuottamiseen, jonka oktaaniluku on $100 \text{ R} + 0$, toiminnassaolopäivien funktiona.

Kuvio 8 osoittaa, että platina/renium-iridiumkatalyytillä on sekä parempi stabiilisuus että aktiivisuus kuin platina-iridiumkatalyytillä. Stabiilisuus määritellään vaaditun lämpötilan nousuksi ajan funktiona (viivan jyrkkyys), joka vaaditaan nestetuotteen muodostumiseen, jonka oktaaniluku on $100 \text{ R} + 0$. Kuten kuvioista 8 selvästi voidaan nähdä, platina/renium-iridiumkatalyytillä on erinomainen stabiilisuus ja erinomainen aktiivisuus, jota osoittaa alempi lämpötila, joka vaaditaan halutun oktaaniluvun tuottamiseen. Reniumin läsnäolo platinan kanssa tekee iridiumille mahdolliseksi olla selektiivisempi samalla, kun katalyytin kokonaisaktiivisuus ja stabiilisuus paranevat.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä mahdollisesti rikkiä sisältävän hiilivetysyötön reformoimiseksi reformointikatalyytin läsnäollessa reformointiolosuhteissa reformointivyöhykkeessä, joka katalyytti muodostuu kokoonpanosta, joka koostuu olennaisesti kahden komponentin seoksesta, joista komponenteista toinen sisältää pienehkön määrän platinaa tukiaineella ja toinen komponentti sisältää pääasiallisesti iridiumia erillisellä tukiaineella, t u n n e t t u siitä, että reformointivyöhykkeeseen syötetään lisättyä rikkiä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilivetysyöttö on maaöljynaftaa.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti sisältää tulenkestoisen tukiaineen, n. 0,1-5 paino-% platinaa, n. 0,1-5 paino-% iridiumia, n. 0,1-5 paino-% halogeenia, platinaa sisältävien hiukkasten ja iridiumia sisältävien hiukkasten välisen suhteellisen painosuhteen ollessa välillä n. 10:1 - 1:10.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestoinen tukiaine on epäorgaaninen oksidi.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestoinen tukiaine on alumiinioksidi.
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 3-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogeeni on kloori.
7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhykkeeseen syötetyn lisätyn rikin määrä muodostaa n. 0,3-50 ppm syötön painosta.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottuun reaktiovyöhykkeeseen syötetyn lisätyn rikin määrä muodostaa n. 0,5-5 ppm syötön painosta.
9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaa sisältävä komponentti

sisältää myös lisäkomponentin, joka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat hopea, osmium, kupari, kulta, palladium, rodium, gallium, renium, germanium, tina ja niiden yhdisteet.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaa sisältävä komponentti sisältää myös reniumia määrän välillä n. 0,01-2 paino-%.

FIG.1
AKTIIVISUUS OKTAANILUVULLA 98 R+O

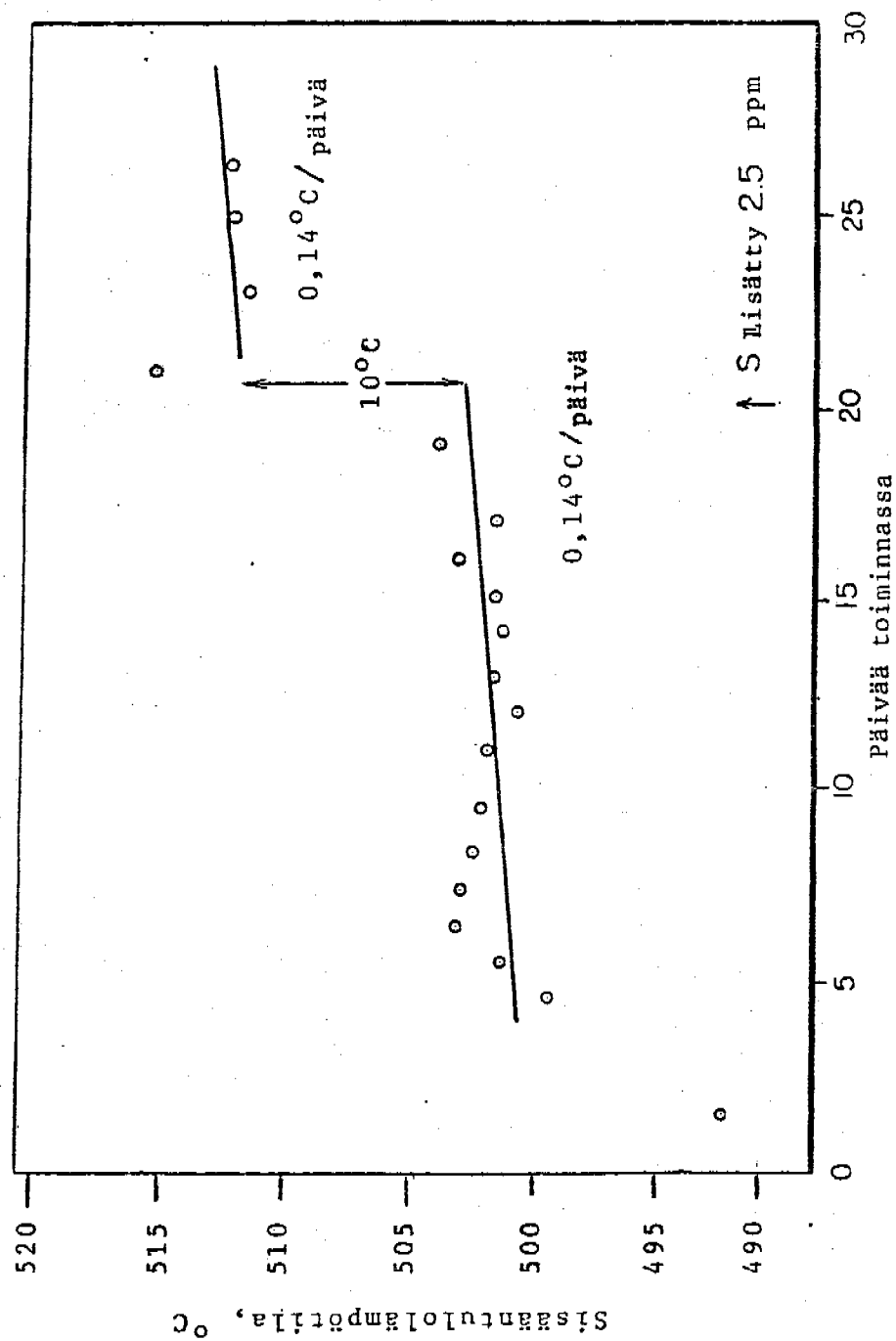


FIG. 2

AKTIIVISUUS OKTAAANILUVULLA 98 R+O

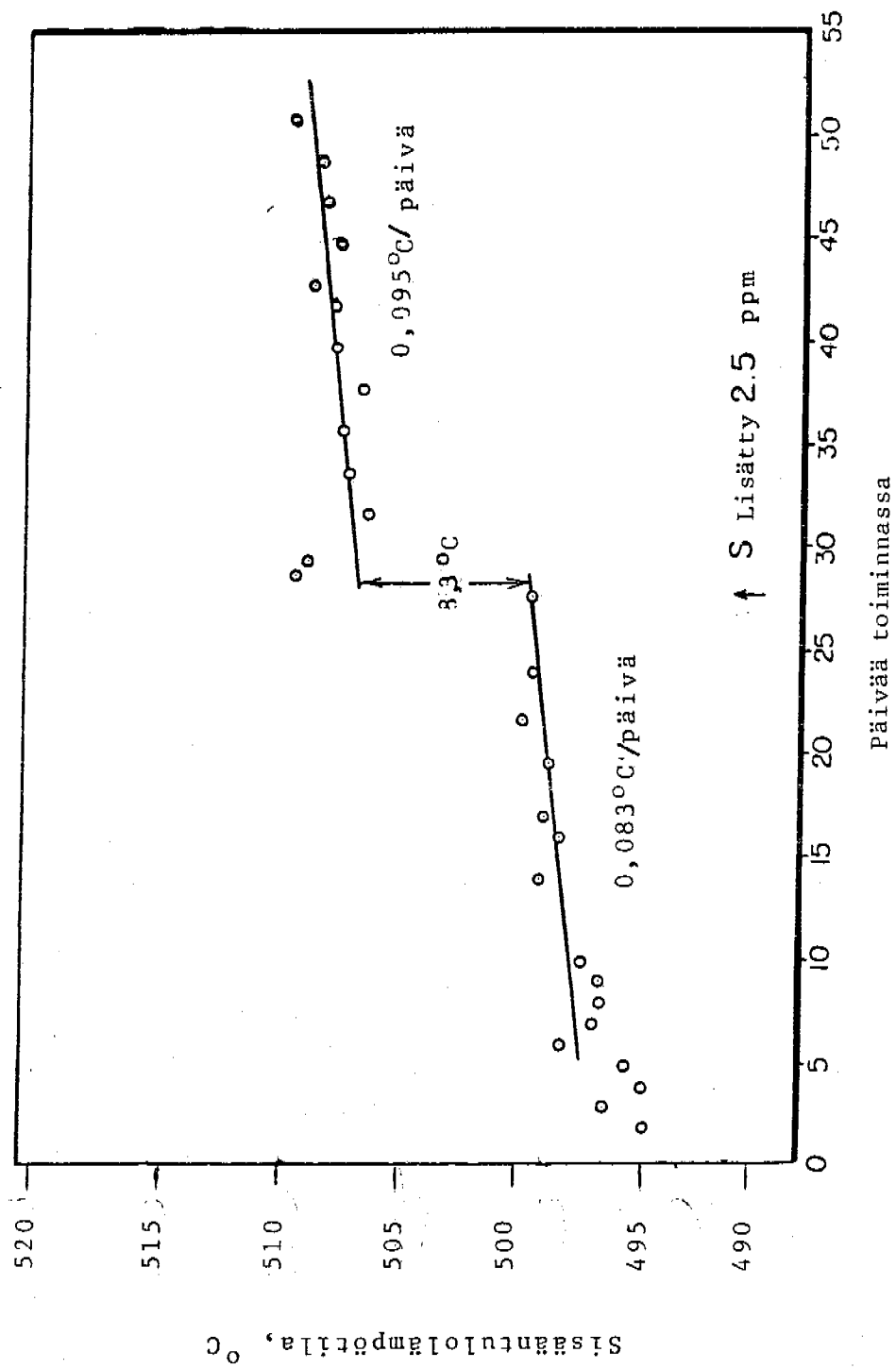


FIG. 3

AKTIIVISUUS OKTAANILUVULLA 98 R+O

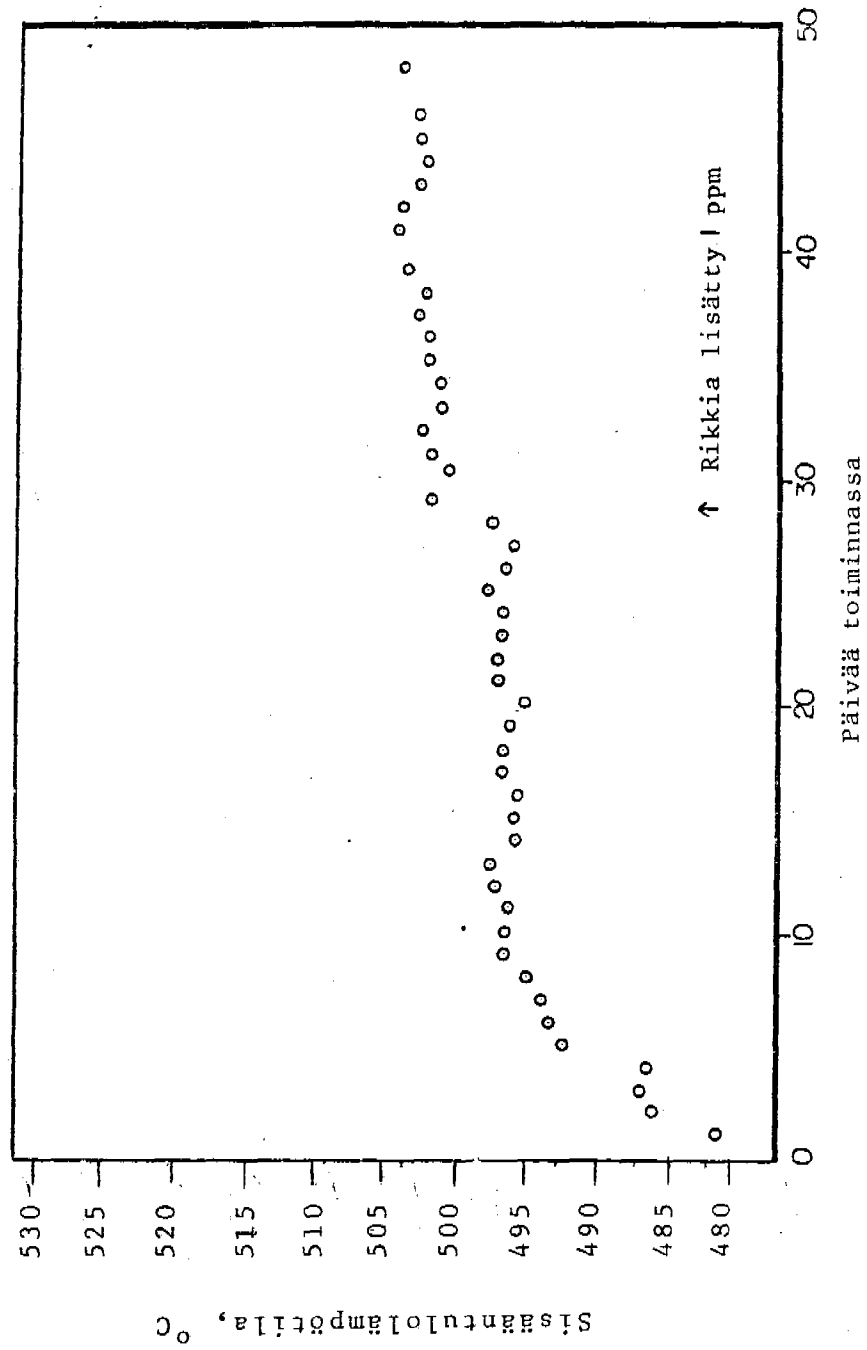


FIG. 4

AKTIIVISUUS OKTAANILUVULLA 98 R+O

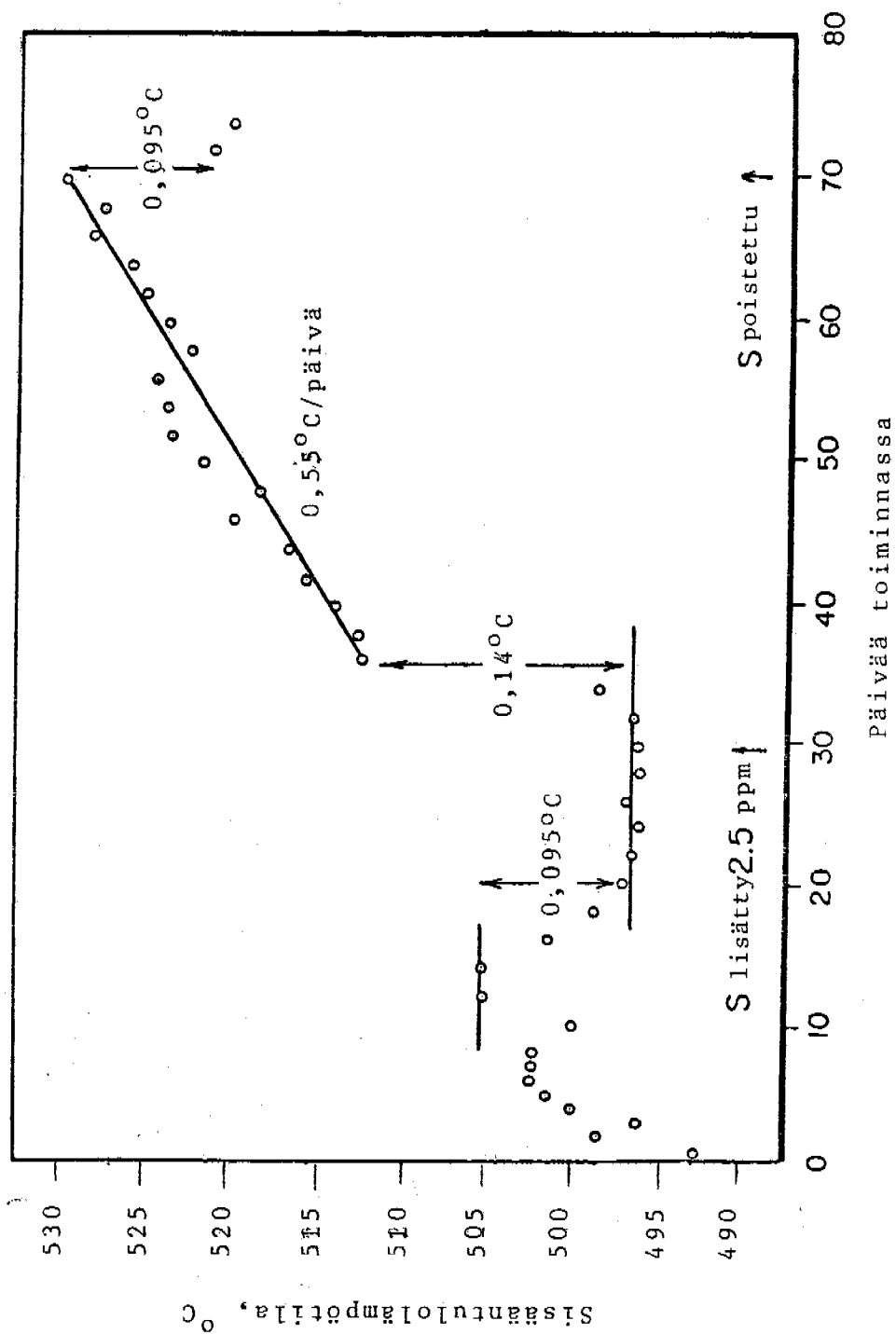


FIG. 5

AKTIIVISUUS OKTAAANILUVULLA 98 R+0

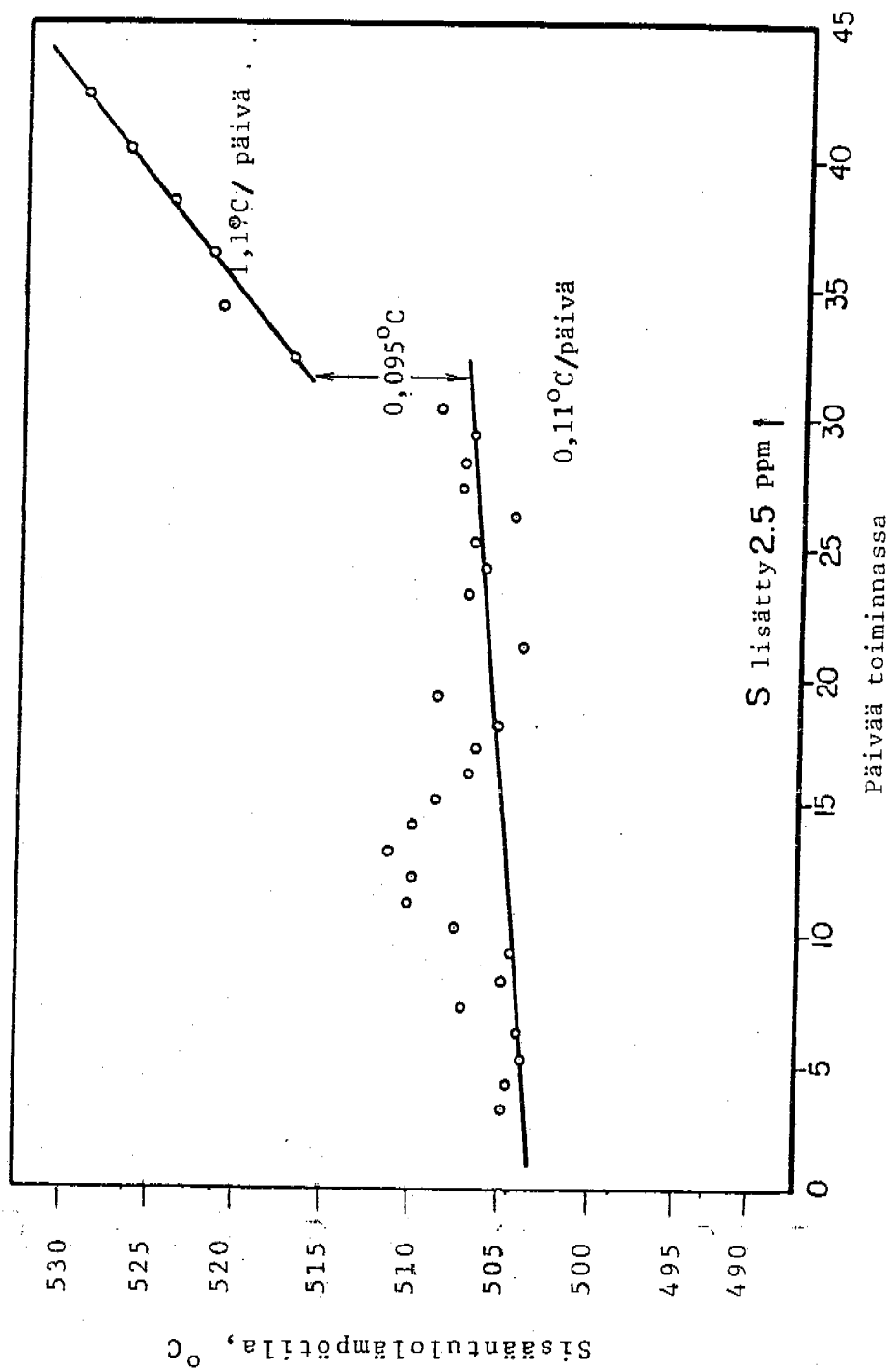


FIG. 6

C5+-SAANTO OKTAANILUVULLA 98_R+0

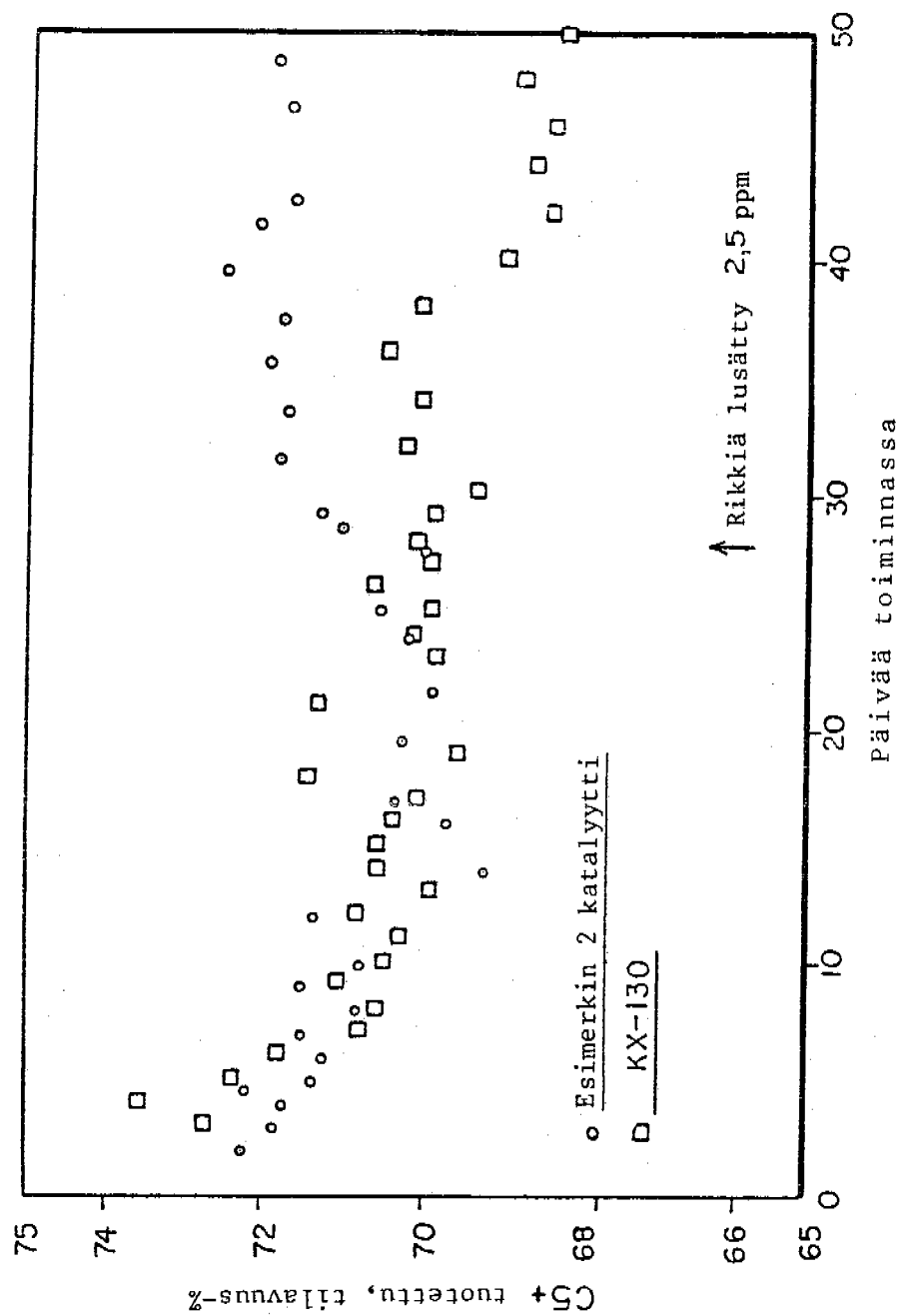
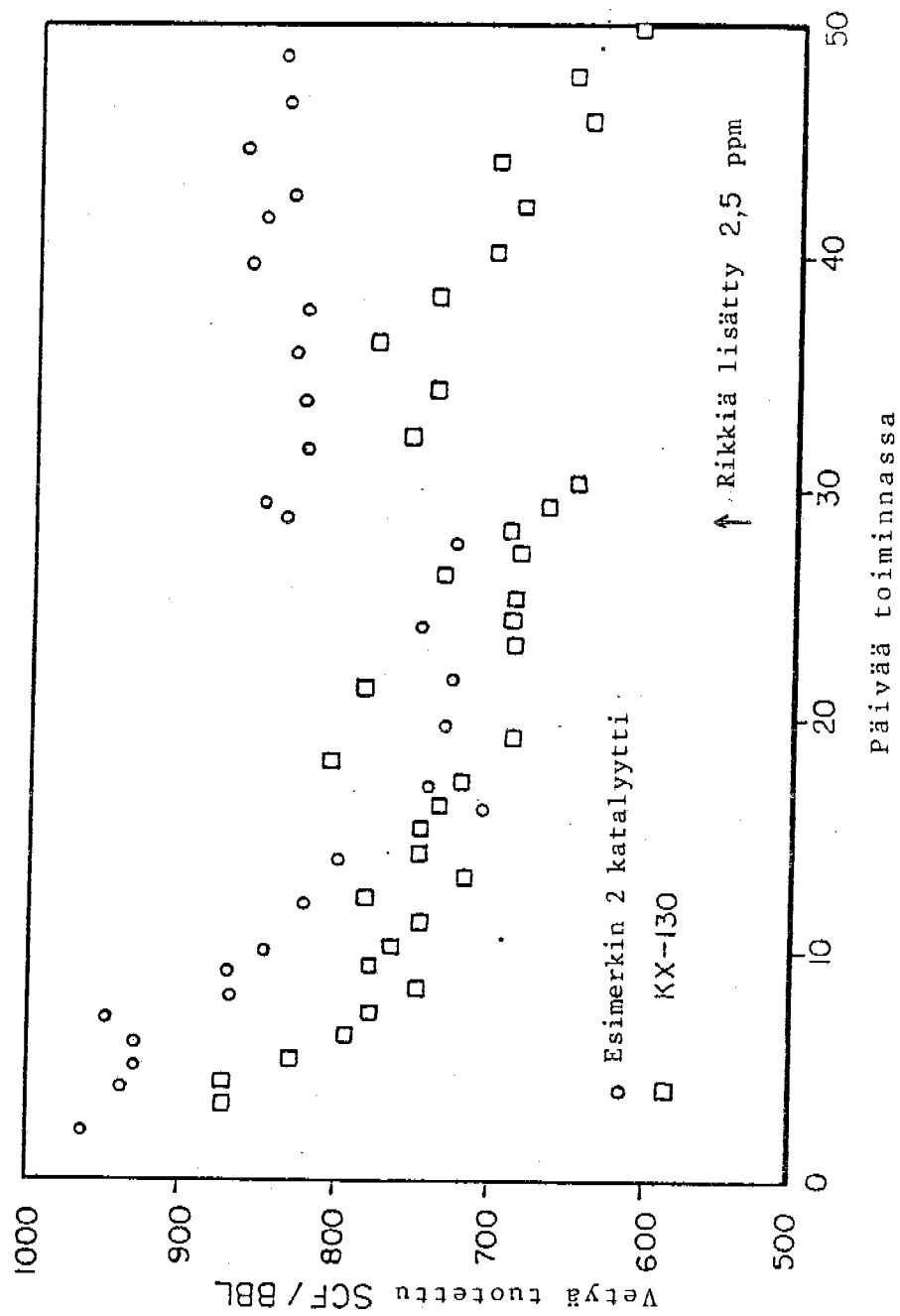


FIG.7

VEDYN TUOTANTO OKTAANILUVULLA 98 R + 0



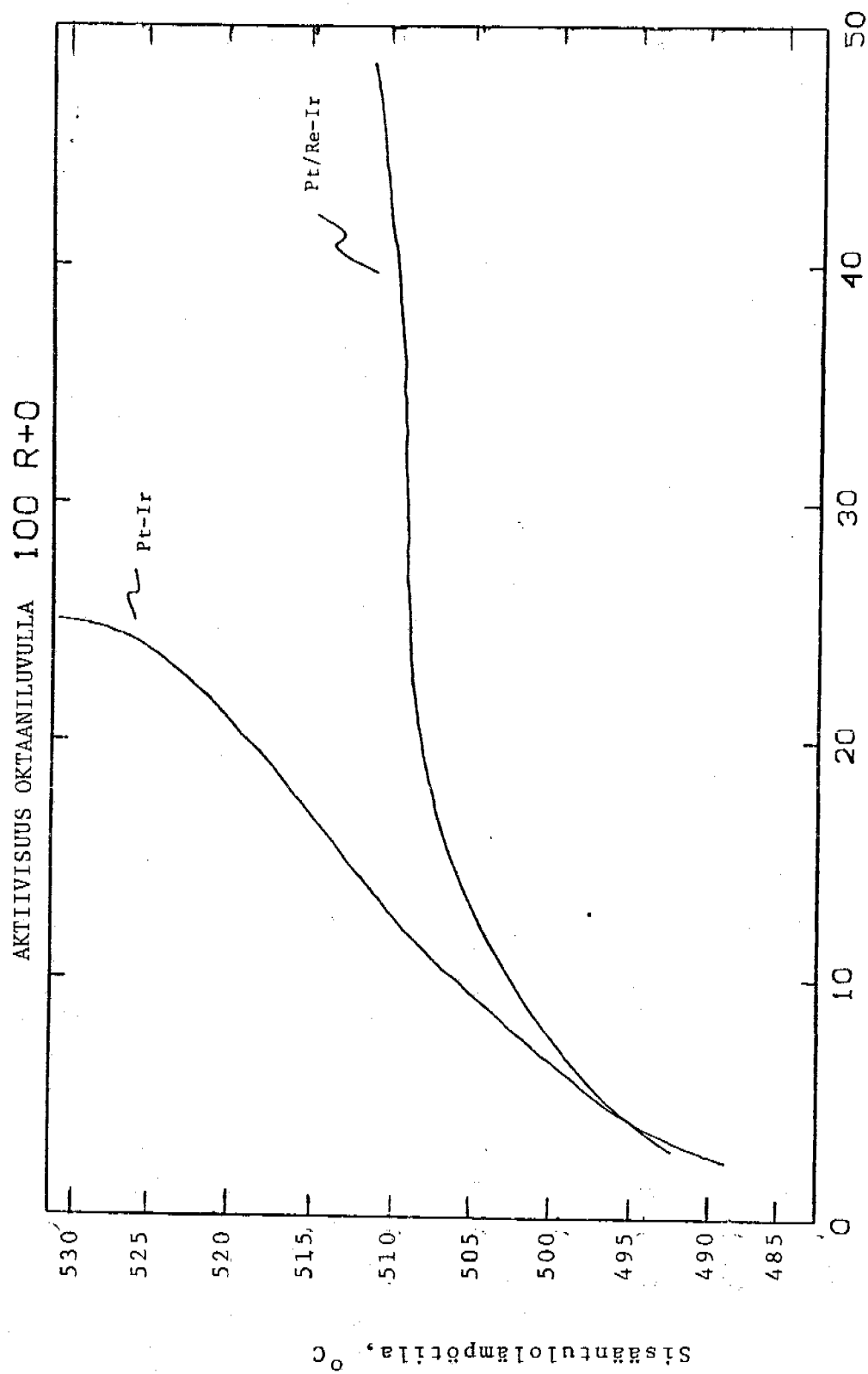


FIG. 8

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

80 0445 (B01J)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland H 2627 892 (CLOG 35/08)

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA 3 507 780 (CLOG 35/08)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

17.2.83

PV

Allekirjoitus