



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62553

C Patentti myönnetty 10 01 1933
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 10 G 11/14, B 01 J 23/90

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	770332
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	31.01.77
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	31.01.77
(41) Tullut julkisaksi — Blivit offentlig	20.08.77
(44) Nähtävölkäpänön ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.09.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	19.02.76
04.05.76 USA(US) 659308, 683115	

(71) Mobil Oil Corporation, 150 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017,
USA(US)

(72) Edward Joseph Demmel, Gloucester, N.J., Albert B. Schwartz, Phila-
delphia, Pennsylvania, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Kiertävä, regeneroiva, katalyyttinen krakkausprosessi - Cyklisk,
regenererande, katalytisk krackningsprocess

Tämä keksintö koskee hiilivetyjen katalyyttistä krakkausta ilman li-
sättyä vetyä. Se koskee erityisesti menetelmää hiilimonoksidin pala-
misen säätämiseksi katalyyttisen krakkauslaitteen regeneraattorissa
lisäämällä hyvin pieniä hapetuskatalyyttin, kuten platinan määriä
krakkauskatalyyttiin. Eräessä toteutusmuodossa krakkauskatalyyttin
sivuvirta saatetaan kosketukseen metalliyhdisteen liuoksen kanssa
säätäen näten hiilimonoksidin palamista katalyyttisen krakkauslait-
teen regeneraattorissa.

Eräs tyypillinen esimerkki teollisesti toteutetusta liikkuvan kerrok-
sen hiilivedyn katalyyttisestä krakkauksesta tunnetaan nimellä
thermofoor katalyyttinen krakkaus (TCC). Tässä prosessissa katalyytti
on pallosten tai kuulien muodossa, joiden keskimääräinen hiukkaskoko
on n. 0,4-6 mm, mieluummin n. 3 mm. Aktiiviset kuumat katalyyttipallo-
set kulkevat alaspäin rinnan hiilivetysyöttöraaka-aineen kanssa krak-
kausreaktiovyöhykkeen läpi. Tässä vyöhykkeessä hiilivetysyöttö kraka-
taan endotermisesti pienemmän molekyylipainon hiilivedyiksi samalla,
kun koksia kerrostuu katalyyttin pinnalle. Reaktiovyöhykkeen alapäässä
hiilivetytuotteet erotetaan koksaantuneesta katalyyttistä ja otetaan
talteen. Koksaantunut katalyytti johdetaan sitten alaspäin regene-

rointivyöhykkeeseen, johon ilmaa syötetään siten, että osa ilmasta kulkee ylöspäin vastavirtaan koksaantuneeseen katalyyttiin nähden ja osa ilmasta kulkee alaspäin rinnan osittain regeneroidun katalyytin kanssa. Saadaan kahta hiilidioksidia sisältävää polttokaasua. Regeneroitu katalyytti erotetaan polttokaasusta ja nostetaan sitten pneumaattisesti tai mekaanisesti takaisin reaktiovyöhykkeen yläosaan.

Hiilivetyöljyjen leijutettu katalyyttinen krakkaus on pääasiallinen jalostusprosessi. Asennetut laitokset on tavallisesti suunniteltu käsittelemään n. 800-2200 m³/päivä tuoretta syöttöä. Useimmat laitoksista ovat melko suuria ja kykenevät käsittelemään vähintään n. 6500 m³/päivä. Laitoksen katalyyttiosa koostuu krakkausosasta, jossa raskas hiilivetyä syöttö krakataan kosketuksessa leijutetun krakkaus-katalyytin kanssa, ja regeneraattoriosasta, jossa leijutettu, krakkausoperaatiossa koksaantunut katalyytti regeneroidaan polttamalla ilmalla. Kaikissa laitoksissa käytetään suurta kiertävää määrää krakkauskatalyyttiä, jota kierrätetään jatkuvasti krakkaus- ja regeneraattoriosien välillä. Tämän kiertävän varaston koko on useimmissa nykyisissä laitoksissa välillä 50-600 tonnia.

Vaikka eri laitosten mallit ja rakenteet vaihtelevat, kuvat 1 ja 2 kuvaavat oleellisia kokonaisuuden osia, erityisesti katalyytin virtausta, jotka kuvat esittävät nestemäisen katalyyttisen krakkauslaitoksen tavanomaista katalyyttiosastoa.

Kuva 1 ja sen kuvassa 2 esitetty leikkausosa kuvaavat kaupallisen nestemäisen katalyyttisen krakkausyksikön katalyyttiosastoa. Viitaten nyt kuvaan 1, hiilivetyä syöttöä 2, kuten välillä n. 315-538°C kiehuva kaasuyöly johdetaan sen esilämmityksen jälkeen nousuputken 4 pohjaosaan sekoitettavaksi kuumen regeneroidun katalyytin kanssa, jota syötetään laskuputken 6 kautta, joka on varustettu virtauksen säätöventtiilillä 8. Katalyytin suspensio hiilivetyhöyryissä, jotka ovat vähintään n. 510°C:n lämpötilassa, mutta tavallisesti vähintään 538°C:ssa, muodostuu täten nousuputken 4 alaosaan virrataakseen ylöspäin sen läpi hiilivedyn konversio-olosuhteissa. Nousuputkessa alunperin muodostunutta suspensiota voidaan pidättää nousuputken läpi tapahtuvan virtauksen aikana hiilivetyjen viipymisajan, joka on välillä 1-10 sekuntia.

Nousuputkireaktorissa muodostettu hiilivetyhöyry-katalyyttisuspensio johdetaan ylöspäin nousuputken 4 läpi hiilivetyjen konversio-olosuhteissa, jotka ovat vähintään 482°C ja tavallisimmin vähintään 538°C , ennen sen purkamista yhteen tai useampiin syklonierotusvyöhykkeisiin, jotka ovat nousuputken purkauspään ympärillä ja joita esittää syklonierotin 14. Laitteessa voi olla useita tällaisia syklonierotinyhdistelmiä, jotka käsittävät ensimmäisen ja toisen syklonierotinlaitteen, jotka on kiinnitetty tai asetettu erilleen nousuputken purkauspäästä katalyyttihiukkasten erottamiseksi hiilivetyhöyryistä. Erotetut hiilivetyhöyryt johdetaan erottimesta 14 kupukammioon 16 poistettavaksi siitä putken 18 kautta. Nämä hiilivetyhöyryt yhdessä kaasumaisen materiaalin kanssa, joka on erotettu strippaamalla kaasu alla määritellyllä tavalla, johdetaan putken 18 kautta jakotislauslaitteeseen, jota ei ole esitetty. Katalyytti, joka on erotettu hiilivetyhöyryistä syklonierotuslaitteessa, johdetaan upotushaarojen avulla, joita edustaa upotushaara 20, erotetun katalyytin tiiviiseen leijukerrokseen 22, jota pidetään nousuputkikonversiovyöhykkeen 4 yläosan ympärillä. Katalyyttikerrosta 22 pidetään alaspäin liikkuvana katalyytin leijukerroksena vastavirtaan nousevaan kaasumaiseen materiaaliin nähden. Katalyytti liikkuu alaspäin välittömästi sen alapuolella olevan strippausvyöhykkeen 24 läpi ja vastavirtaan nousevaan strippauskaasuun nähden, jota syötetään sen alaosaan putken 26 kautta. Välilevyt 28 on sijoitettu strippausvyöhykkeeseen strippaustoimenpiteen parantamiseksi.

Katalyyttiä pidetään strippausvyöhykkeessä 24 riittävän pitkä aika syötön kerrostuneiden yhdisteiden korkean lämpötilan desorboitumisen aikaansaamiseksi, jotka sitten johdetaan strippauskaasujen avulla ylävirtaukseen. Strippauskaasu desorboituine hiilivetyineen kulkee yhden tai useampien syklonierotuslaitteiden 32 läpi, joissa mukana kulkeutuneet katalyytin hienojakoiset osat erotetaan ja palautetaan katalyyttikerrokseen 22 upotushaaran 34 avulla. Nousuputken 4 käsittävä hiilivedyn konversiovyöhyke voi päättyä katalyytin keräyssäiliön ylempään laajennettuun osaan yleisesti tunnettuine lintuhäkkipoistolaitteineen tai päästä avoin "T"-liitos voi olla kiinnitetty nousuputken purkauspäähän, joka ei ole suoraan liitetty katalyytin syklonierotuslaitteeseen. Syklonierotuslaite voi olla sijoitettu erilleen nousuputken purkauspäästä niin, että ensimmäinen katalyytin erotus toteutetaan ulospuretun suspension nopeuden ja suunnan muutoksella niin, että katalyytin hienojakoisten osien vähemmän rasittamat höyryt voidaan sitten johtaa yhden tai useampien syklonierotuslaitteiden

läpi ennen niiden johtamista tuotteen erotusvaiheeseen. Kaikissa näissä järjestelyissä kaasumaiset materiaalit, jotka sisältävät stripauskaasun hiilivetyhöyryjä ja desorboituja rikkiyhdisteitä, johdetaan erottimen 32 edustamasta syklonierotuslaitteesta kupukammioon 16 poistettavaksi krakkausoperaation hiilivetytuotteiden kanssa putken 18 kautta. Hiilivetyhöyryistä koostuva kaasumainen materiaali johdetaan putken 18 kautta tuotteen jakotislausvaiheeseen, jota ei ole esitetty. Kuuma stripattu katalyytti poistetaan strippausvyöhykkeen alaosaan putken 36 kautta siirrettäväksi katalyytin leijutuskerrokseen, jota regeneroidaan katalyytin regenerointivyöhykkeessä. Koksaantuneen katalyytin putki 36 on varustettu virtauksen säätöventtiilillä 38.

Tämän tyyppisestä katalyytin regenerointitoimenpiteestä käytetään nimitystä pyörretyyppinen katalyytin regenerointi johtuen siitä, että katalyyttikerros pyrkii pyörimään tai kiertämään kehässä astian pysty-akselin ympäri ja tätä liikettä edistää tangentin suuntainen käytetyn katalyytin syöttö kiertävään katalyyttikerrokseen. Näin ollen tangentsuuntaisesti korotetussa lämpötilassa syötetty katalyytti sekoittuu edelleen kuumaan regeneroituun katalyyttiin tai regenerointia läpikäyvään katalyyttiin korotetussa lämpötilassa ja saatetaan liikkumaan ympyrä- tai pyörrekuviossa regeneraattorin pystyakselin ympäri samalla kun se myös liikkuu yleisesti alaspäin katalyytin poistokanavaan 40 (käytetään joskus nimitystä "kylpyamme") regenerointikaasun jakoritilän vierestä. Tässä katalyytin regenerointiympäristössä on havaittu, että regenerointikaasut, jotka sisältävät hiilipitoisen materiaalin poltosta saatuja polttokaasutuotteita, pyrkivät liikkumaan yleensä pystysuoraan ylöspäin yleensä vaakasuoraan liikkuvan pyörivän katalyytin läpi syklonierottimiin, jotka sijaitsevat katalyyttikerroksen yläpuolella jossakin määrättyssä segmentissä. Kuten kuvassa 2 on esitetty putken 36 kautta regeneraattoriin tangentin suuntaisesti syötetty katalyytti saa katalyytin kiertämään myötäpäivään tässä nimenomaisessa toteutusmuodossa. Kun katalyyttikerros jatkaa pyörivää liikettään, jotkut katalyyttihiukkaset kulkevat regenerointikaasun suspendoitujen katalyyttihiukkasten massan yläosasta alaspäin sen läpi katalyytin poistokanavaan 40 astian lohossa, joka on katalyytin syöttölohkon vieressä. Regenerointivyöhykkeessä 42, joka sisältää kiertävien suspendoitujen katalyyttihiukkasten massan 44 ylösvirtaavassa happea sisältävässä regenerointikaasussa, jota syötetään sen alaosaan putkijakolaitteen 46 avulla, suspendoitujen katalyyttihiukkasten massan tiheyttä voidaan vaihdella missä tahansa annetussa jakoritilän lohossa tai

lohkoissa käytetyn regenerointikaasun tilavuuden avulla. Yleisesti puhuen katalyyttihiukkasten kiertävä, suspendoitu massa 44, joka läpikäy regeneroitumista happea sisältävän kaasun avulla hiilipitoisten saostumien poistamiseksi polttamalla, säilyy pyörivien katalyyttihiukkasten suspendoituneena massana, jonka tiheys vaihtelee katalyytin virtauksen suunnassa, ja paljon vähemmän tiivis suspendoituneiden katalyyttihiukkasten faasi 48 on sen yläpuolella regenerointivyöhykkeen yläosassa. Huolellisesti valituissa suhteellisen pienissä regenerointikaasun nopeuden olosuhteissa melko silmiinpistävä rajaviiva voidaan saada esiintymään suspendoitujen katalyyttihiukkasten tiiviin leijukerroksen ja sen yläpuolella olevan dispergoidumman suspendoidun katalyyttifaasin (laimea faasi) välillä. Kuitenkin kun regenerointikaasun nopeusolosuhteita nostetaan, esiintyy vähemmän rajaviivaa ja suspendoitu katalyytti kulkee katalyytin hiukkastiheysalueiden läpi, jotka ovat yleensä alle $n. 0,5 \text{ g/cm}^3$. Alempi katalyyttikerroksen tiheys vähintään luokkaa $0,3 \text{ g/cm}^3$ on suositeltava.

Lohkottu regenerointikaasun jakoritilä 50, joka on sijoitettu regenerointiastian 42 poikkileikkausalueen alaosaan, on aikaansaatu kuvassa 1 esitetyllä tavalla ja se on sovitettu säätämään sen regenerointikaasun virtausta, jota johdetaan sen yläpuolella olevan katalyyttikerroksen mihin tahansa annettuun pystysuoraan segmenttiin. Tässä järjestelyssä on havaittu, että jopa käytettäessä yleisesti vaakasuoraan kiertävää katalyyttimassaa regenerointikaasun virtaus tapahtuu yleisesti pystysuoraan ylöspäin katalyyttihiukkasten massan läpi niin, että katalyyttikerrokseen minkä tahansa annetun ritilän lohkon tai sen osan kautta syötettyä regenerointikaasua voidaan säätää ritilän mahdolliseksi tehtyjen aukaisujen ja siihen tulevan ilman virtausnopeuden avulla. Näin ollen sen jälkeen kun happea sisältävät polttokaasut ovat olleet kosketuksessa katalyytin kanssa regenerointivyöhykkeessä, ne erotetaan mukana kulkeutuneista katalyyttihiukkasista syklonilaitteilla, jotka on aikaansaatu ja sijoitettu pystysuoraan erilleen sen päälle. Kuvassa 1 kaavamaisesti esitetyjen sykloniyhdistelmien on tarkoitettu vastaavan kuvassa 2 esitettyä. Syklonien läpi kulkevista polttokaasuista erotetut katalyyttihiukkaset palautetaan alla olevaan katalyyttimassaan useiden katalyytin upotushaarojen avulla.

Kuten yllä mainittiin kanavan 40 kautta poistettu regeneroitu katalyytti kuljetetaan laskuputken 6 kautta hiilivedyn konversiopystyputkeen 4.

Kuvissa 1 ja 2 esitetty regeneraattorisysteemi on tavallisesti suunniteltu polttokaasun tuottamiseen, joka sisältää huomattavan hiilimonoksidipitoisuuden yhdessä hiilidioksidin kanssa. Itse asiassa tyypillinen CO_2/CO -suhde on n. 1,2.

Kuten yllä mainittiin viime aikoina on esiintynyt merkittävää kasvua halussa pienentää hiilimonoksidiemissiota heijastavan, ei-hydraavan katalyyttisen krakkausprosessin regeneraattorista. Aikaisemmin ehdotetut ratkaisut lisätä regeneraattorin lämpötilaa riittävästi CO :n polttamiseksi termisesti tai liittää kromia tai rautaa krakkauskatalyyttiin katalyyttisen CO -polton tukemiseksi eivät ole saaneet aikaan riittävästä vähenemistä CO -emissioissa tai, kun tämä väheneminen on lähestynyt riittävyttä, se on tapahtunut tämän prosessin krakkauspuolen toiminnan ja tuotejakaantumisen suuren haitan kustannuksella. Sen lisäksi, että kaksin lisääntynyt muodostuminen krakkauspuolella sysää tämän täysin heijastavan systeemin lämpöepätasapainoon, kevyen kaasun kasvanut muodostuminen rasittaa kohtuuttomasti kompressorin ja koko kaasulaitoksen kapasiteettia, so. erotustoimenpidesarjan, jossa kaasumainen C_4 -osa tuotteesta liuotetaan uudelleen sen komponenttiosiin.

Tämän keksinnön tärkeänä tarkoituksena on tämän vuoksi saada aikaan uusi keino hiilimonoksidiemissioiden vähentämiseksi heijastavasta, ei-hydraavasta katalyyttisestä krakkausprosessista.

Tämän keksinnön toisena tarkoituksena on saada aikaan uusi katalyytti tällaiseen prosessiin.

Tämän keksinnön muuna tarkoituksena on saada aikaan parannettu prosessi kaasööljyjen leijutetuksi katalyyttiseksi krakkaamiseksi ilman lisättyä vetyä.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan tunnetunlainen kiertävä, regeneroiva, katalyyttinen krakkausprosessi, jossa katalyytti oltuaan kosketuksessa syötön kanssa reaktorissa krakkausolosuhteissa ilman lisättyä vetyä kulkee ulkoisen piirin läpi, joka sisältää regeneraattorin ja joka palauttaa katalyytin reaktoriin regeneroidussa muodossa katalyytin liikkuvan massan sisältäessä platinaryhmän metallia tai reniumia pitoisuuden, joka on 0,01-50 ppm, jolle prosessille on

luonteenomaista, että platinaryhmän metalli tai renium levitetään katalyytille sen kulkiessa sanotun piirin läpi.

Kuvasta 1 käy ilmi, että sanonta "katalyytin kiertävä varasto", johon tässä viitataan, käsittää katalyytin, joka on pystyputkessa 4, tiiviissä kerroksessa 22, stripperissä 24 olevassa tiiviissä kerroksessa ja regeneraattorissa 44 olevassa tiiviissä kerroksessa sekä putkissa 36 ja 6 olevassa katalyyttimateriaalissa ja katalyyttimateriaalissa, joka on suspendoituna laimeassa faasissa ja reaktoriosan ja regeneraattoriosan sykloneissa. Tämä kiertävä varasto on kaikkialla erittäin kuumaa, oleellisesti yli n. 315°C , sillä regeneraattori toimii yli n. 538°C :n lämpötilassa ja reaktori yli 427°C :ssa.

Varsinaisessa toiminnassa, koska katalyytin kiertävän varaston katalyyttinen aktiivisuus pyrkii iän mukana laskemaan, tuoretta täydennyskatalyyttiä, jonka määrä tavallisesti kohoaa n. 1-2 prosenttiin kiertävästä varastosta, lisätään päivässä ylläpitämään katalyytin optimaalinen aktiivisuus päivittäisen poiston ynnä häviöiden määrän ollessa suunnilleen saman ikääntynyttä kiertävää varastoa. Tämä katalyytin täydennys lisätään tavallisesti suppilon ja putken (ei esitetty) kautta regeneraattoriin.

Platinaryhmän metalli voi olla kaikkien katalyyttihiukkasten tai vain joidenkin katalyyttihiukkasten komponentti. Ottaen huomioon sen pitoisuus koko systeemissä sitä on oltava läsnä riittävän suuri määrä, jotta se kykenisi aikaansaamaan hiilimonoksidin reaktion hapen kanssa hiilidioksidiksi edellyttäen, että olosuhteet regeneraattorissa ovat muutoin riittävät ylläpitämään tätä palamista; esim. riittävän korkea lämpötila ja riittävästi ilmaa. Kuitenkaan sitä ei saa olla läsnä niin suurta määrää, että se oleellisen haitallisesti vaikuttaa prosessin krakkauspuolen toimintaan. Tämä jälkimmäinen, platinaryhmän metallin pitoisuuden yläraja on jossain määrin heijastumaa krakkaus-systeemin suunnitellusta kapasiteetista mukaanluettuna apulaitteet ja myötävirtaan olevat tuotteen liuotuslaitteet verrattuna varsinaiseen toiminnalliseen tuotantomäärään. Platinaryhmän metallin pitoisuuden ylätason on oltava pienempi kuin se, joka aiheuttaisi tämän suunnitellun kapasiteetin ylityksen.

Edelleen käytännön seikkana jokaisella tässä määritellyn platinaryhmän seitsemällä metallilla on erilainen tehokkuusaste niiden aiottuun käyttöön tässä systeemissä. Tämän vuoksi metallimäärien numeeriset ylä- ja alarajat ovat koko ryhmää kattavia. Ne eivät ole välttämättä sovellettavissa sopivana alueena mille tahansa tämän metallisuvun lajille. Niinpä esimerkiksi sopiva yläraja koko platinaryhmän metallisuvun metallin määrälle on n. 100 miljoonasosaa laskettuna lopullisesta katalyyttiseoksesta. Samalla kun on selvää, että tämä on sopiva yläraja tälle suvulle, on myös selvää, että tämä numeerinen arvo saattaa olla melko korkea tietyille suvun lajeille, varsinkin platinalle ja iridiumille jossa tapauksessa suositeltava yläraja saattaisi olla parempi asettaa arvoon n. 10 ppm samalla tavoin laskettuna.

On myös selvää, että vaikka alempaa numeerista rajaa voidaan soveltaa tässä katalyytissä käytetyn "platinaryhmän metallin" määrälle, tätä arvoa on myös pidettävä ko. suvulle kuuluvana ja on huolellisesti harkittava uudelleen kunkin yksityisen lajin suhteen. Niinpä n. 0,1 ppm:n alarajaa platinaryhmän metallia pidetään sopivana eräiden metallien, kuten platinan käytön suhteen, mutta tämä arvo saattaa olla pienempi kuin sopiva minimi muiden metallien, kuten esimerkiksi reniumin käytölle.

Kuitenkin joka tapauksessa sopivin mitta minkä tahansa tietyn platinaryhmän metallin määrälle on suhteessa yksinomaan siihen, kuinka se toimii heijastavassa, endotermisessä, ei-hydraavassa katalyyttisessä krakkauksessa. Sitä tulee olla riittävä määrä ylläpitämään niin paljon hiilimonoksidin palamista kuin halutaan ottaen huomioon minkä tahansa annetun käyttösystemin sisäiset rajoitukset, kuten laitteiston metallurgiaan ja/tai kulloisenkin syötön tai syöttöliuskeen koksia muodostaviin taipumuksiin perustuvat lämpötilarajoitukset.

Tässä yhteydessä on tärkeää huomauttaa, että joissakin tapauksissa saattaa olla toivottavaa saada oleellisesti kaikki regeneraattorissa poltettu hiili hapettumaan aina hiilidioksidiksi asti. Toisissa tapauksissa saattaa olla toivottavaa saattaa vain osa hiilestä hapettumaan hiilidioksidiksi saakka ja sallia jonkin huomattavan määrän hapettua vain osittain hiilimonoksidiksi. Kyseessä olevan katalyytin käyttö sallii nyt jalostajan valita tarkan regeneraattorissa synnytetyn lämpömäärän tehokkaan hiilimonoksidin polton funktiona. Se sallii hänen nostaa regeneraattorin lämpötilan polttamalla osan siinä

olevasta hiilimonoksidista (jolloin jäännöskoksi regeneroidulla katalyytillä pienenee ja regeneroidun katalyytin aktiivisuus kasvaa) ja polttamalla loput regeneraattorin ulkopuolella, esimerkiksi höyryä kehittävässä CO-kattilassa.

Koska käytetty platinaryhmän metallin määrä on niin hyvin pieni, on erittäin vaikeaa analysoida katalyytillä olevan metallin muotoa toiminnassa, erityisesti kun se on ollut käynnissä jonkin aikaa ja on läpikäynyt monia krakkaus- ja regenerointijaksoja.

Platinaryhmän metalli liitetään krakkauskomponenttiin viimeainnitun ollessa krakkaus/regenerointisysteemissä. Keksinnön edullisessa sovellutusmuodossa kulunutta katalyysaattoria poistetaan jaksottaisesti liikkuvasta katalyysaattorimassasta ja korvataan sinänsä tunnetulla tavalla uudella katalyysaattorilla, ja metallia lisätään aika ajoin katalyysaattoriin metallin konsentraation säilyttämiseksi pääasiassa vakiona. Metallia voidaan myös lisätä endotermiseen krakkaus/regenerointisysteemiin emulsiona, suspensiona tai liuoksena, esimerkiksi öljysyötössä. Metallia, so. Pt, Pd, Ru, Ir, Os, Rh tai Re voi olla missä tahansa suuresta määrästä metallisia tai ei-metallisia muotoja, joita yhteisesti kuvataan tässä "hajaantumiskykyisinä". Hajaantumiskykyisiksi metalliyhdisteiksi luetaan esimerkiksi: kolloidisen platinan suspensiot; platinan dispersiot epäorgaanisella alustalla, kuten alumiinioksidilla, tämän alustan hiukkaskoon ollessa oleellisesti pienempi, so. alle n. puolet katalyytin, kuten kolloidisen alumiinioksidin keskimääräisestä hiukkaskoosta; edellä mainittujen dispersioiden suspensiot nestemäisessä kantoaineessa, kuten polttoöljyssä, ilmassa tai vedessä; platinayhdisteiden vesiliuosten emulsiot; ja haihtuvien metalliyhdisteiden höyryt sopivassa kantoaineessa, kuten inertissä kaasussa. Näin ollen sanonta "hajaantumiskykyinen" käsittää tässä käytettynä laajasti kaikki metallin muodot, jotka sopivat liitettäväksi krakkauskomponenttiin. Yleisesti hajaantumiskykyiselle metalliyhdisteelle, kosketuksessa krakkaus/regenerointisysteemissä olevan krakkauskomponentin kanssa, tapahtuu sellainen muuttuminen, että muodostuu läheinen, palautumaton yhdistelmä krakkauskomponentin kanssa, so. hajaantumiskykyinen metalliyhdiste menettää identtisyytensä eikä sitä voida helposti saada talteen sellaisenaan tavallisilla fysikaalisilla erotuskeinoilla.

Hajaantumiskykyiset metalliyhdisteet ovat yllä mainitut; esimerkkinä vaihtoehtoisesti metallin öljyliukoinen tai öljyyn dispergoituva yhdiste voidaan lisätä sopivaan määrään hiilivetysyöttöraaka-ainetta, kuten kaasuöljysyöttöraaka-ainetta liitettäväksi katalyyttiin. Tällaisia yhdisteitä ovat metallidiketonaatit, karbonyylit, metalloseenit, 2-20 hiiltä sisältävät olefiinikompleksit, asetyleenikompleksit, alkyyli- tai aryyli- fosfiinikompleksit ja karboksylaattit, joissa on 1-20 hiiltä. Tyypillisiä esimerkkejä näistä ovat platina-asetyyliasetonaatti, tris(asetyyliasetonaatto)rodium (III), trijodi-iridium(III)-trikarbonyyli, η -syklopentadienyylirhemium(I)-trikarbonyyli, rutenoseeni, η -syklopentadienyylirhosmium(I)-dikarbonyylidimeeri, dikloori(etyleeninen) palladium(II)-dimeeri, (η -syklopentadienyylinen) (etyleeninen)-rodium(I), difenyyliasetyleenibis(trifenyyli- fosfino)platina(0), bromimetyyli- bis(trietyyli- fosfino)palladium(II), tetrakis(tri- fenyyli- fosfino)palladium(0), kloorikarbonyyli- bis(tri- fenyyli- fosfino)iridium(I), palladiumasetonaatti ja palladiumnaftenaatti.

Metalli voidaan myös lisätä katalysaattoriin sekoitamalla metallin ja tulenkestävän kantaja-aineen yhdistelmää katalysaattorin kanssa. Kantaja-aine on edullisesti epäorgaaninen oksidi, kuten alumiinioksidit, piidioksidit-alumiinioksidit tai savimaa. Vielä edullisemmin kantaja-aine on raemainen ja sen dimensiot ovat pääasiassa samat kuin katalysaattorilla.

Syöttöraaka-aineita, joita voidaan krakata käyttäen tämän keksinnön katalyyttejä, ovat kaikki tavanomaiset hiilivetyraaka-aineet, kuten polttoöljyt, kaasuöljyt, kevyet ja raskaat tisleet, jäännösöljyt yms.

Viitaten nyt kuvaan 1, jonka tarkoituksena on kuvata FCC-yksikköä, hajaantumiskykyinen metalliyhdiste voidaan syöttää suspendoituna ilmasyöttöön 46 regeneraattoriin; tai höyryn mukana, jota syötetään reaktorin strippausosastoon kohdasta 26; tai suoraan käytetyn katalyytin siirtoputkeen 36; tai regeneroidun katalyytin laskuputkeen 6; tai tiiviiseen leijukerrokseen 22; tai pystyputkikonversiovyöhykkeeseen 4 yläosaan; tai syklonierotuslaitteeseen 32; tai upotushaaraan 34; tai katalyytti-

kerrokseen 44; tai suspendoituihin katalyyttihiukkasiin 48; tai erotuslaitteisiin, kuten vaipan 42 sisältämiin upotushaaroihin 60, 62, 64 ja 66. Suora ruiskutus regeneraattorin 44 tiiviiseen kerrokseen on suositeltava syöttötapa.

Vaikka valinnaisia menetelmiä hajaantumiskykyisen metalliyhdisteen syöttämiseksi on kuvattu FCC-yksikölle (fluid catalytic cracking), liikkuvakerroksiset systeemit tarjoavat niinikään lukuisia kohtia ruiskutukselle. Myös jos kuvan 1 "pyörre"-regeneraattori korvataan nousuputkiregeneraattorilla, jota kuvataan täydellisemmin jäljempänä, hajaantumiskykyinen metalliyhdiste voidaan syöttää itse nousuputkeen, regeneroidun katalyytin tiiviiseen kerrokseen tai putkeen, jossa palautetaan regeneroitua katalyyttiä käytettyyn katalyyttiin, sekä muihin laitteen kohtiin, jotka vastaavat kuvassa 1 kuvattuja.

Pienet määrät tässä keksinnössä käytettyjä metalliyhdistekatalyyttejä, vaikuttavat koko katalyyttiseen krakkausprosessiin erilaisessa määrin ja eri tavalla kuin aikaisemmat katalyytit, joita öljyteollisuus on käyttänyt yrityksissään polttaa CO:a regeneraattorissa. Ne aiheuttavat myös erilaisia tuloksia verrattuna ei-katalyyttiseen CO-polttoon. Nikkelin ja vanadiinin tiedetään molempien kerrostuvan krakkauskatalyytille hiilivetyäsyötöstä ja molempien tiedetään olevan hiilimonoksidin hapetuskatalyyttejä. Kuitenkin öljyteollisuus katsoo näiden materiaalien olevan katalyyttimyrkkyjä. Tämän ymmärtämiseksi on otettava huomioon, että katalyyttisen krakkauksen tarkoituksena on bensiinin ja muiden alhaalla kiehuvien tislejakeiden lisääntyneen tuotanto koko raakaöljystä.

Kun katalyyttikomponentin, kuten nikkelin tai vanadiinin katsotaan olevan myrkky, vaikka sillä on jonkin verran aktiivisuutta halutun päämäärän saavuttamisessa, esim. CO:n hapettumisen katalysoinnissa, näin tapahtuu, koska sen kokonaisvaikutus on pienentää bensiinin saantoa koko systeemistä. Kun on kyse nikkelistä ja vanadiinista ja ehkä vähäisemmässä määrin muista siirtymämetalleista, kuten mangaanista ja/tai kromista, esiintyy merkittävää kasvua tässä määritellyn heijastavan katalyyttisen krakkausprosessin krakkauspuolella tuotetun koksen määrässä. Tämä kasvanut koksen tuotanto saattaa johtaa suurempaan jäännöshiilimäärään regeneroidun katalyytin pinnalla huolimatta jonkin verran lisääntyneestä katalyyttisestä CO:n poltosta. Suuremmalla jäännöshiilimäärällä näiden metallien kerrostumisen kokonais-

vaikutus on pienentää krakkauskomponentin katalyyttistä aktiivisuutta ja bensiiniselektiivisyyttä. Sitä vastoin tämän keksinnön CO-hapetuksen erikoiskatalyyttikomponenttien erittäin pienillä määrillä on kokonaisvaikutuksena koksen tasapainomäärien pienentäminen krakkaus-katalyytin pinnalla. Näillä uusilla katalyyteillä on myös kokonaisvaikutuksena bensiiniselektiivisyyden lisäys.

Termisen (ei-katalyyttisen) CO-hapetuksen tarkastelu osoittaa, että ei-katalyyttisen CO-hapetuksen aloittaminen ja ylläpitäminen vaatii ja tuottaa paljon korkeampia lämpötiloja kuin katalyytin läsnäollessa. Osoittautuisi, että tseoliittikrakkauskatalyytin saattaminen alttiiksi korkeille lämpötiloille, jollaisia tavataan termisessä (ei-katalyyttisessä) CO-poltossa saattaa vaikuttaa siihen haitallisesti. Tämän vuoksi ei-katalyyttisen CO-polton kokonaisvaikutus heijastavan, ei-hydraavan krakkaussysteemin regeneraattorissa saattaa olla bensiinin tuotannon lasku.

Tavanomaisessa heijastavassa, ei-hydraavassa, endotermisessä katalyyttisessä hiilivetyjen krakkauksessa, johon on liitetty nopea katalyytin kiertoregenerointi (koksen poispoltto), regeneraattori toimii yhdellä useista yleisistä tavoista. FCC-tyyppisissä toimintamuodoissa eräässä regeneraattorikaaviossa, josta kuva 1 on esimerkkinä, käytetään katalyytin tiivistä leijutettua kerrosta, johon jäähdytettyä, koksaantunutta katalyyttiä syötetään krakkausreaktiovöhykkeestä ja josta regeneroitua kuumennettua katalyyttiä otetaan siirrettäväksi krakkauspuolen reaktiovöhykkeen sisäänsyöttökohtaan. On tavallista, että laimean faasin lämpötila tällaisissa regeneraattoreissa on korkeampi, joskus jopa 37°C tai enemmänkin kuin tiiviin kerroksen lämpötila. Polttokaasu voi olla vielä korkeammassa lämpötilassa. Eräs merkittävä etu tämän keksinnön mukaisen platinaryhmän metallilla modifioidun katalyytin käytöstä yhdessä regenerointivöhykkeeseen menevän hapen syötön lisäyksen kanssa on se, että se pyrkii saamaan hiilimonoksidin palaamaan tiiviissä faasissa eikä laimeassa faasissa, mikä pienentää lämpötilaeron (ΔT) näiden kahden faasin välillä. Lai-
mean faasin lämpötilaa voidaan merkittävästi alentaa samalla, kun tiiviin faasin lämpötilaa nostetaan vain kohtuullisesti. Tämä tekee mahdolliseksi CO-poltossa syntyneen lisälämmön varastoimisen suurem-
sa määrin katalyyttiin, joka palautetaan krakkausvöhykkeeseen.

Markkinoilla on nykyään uusia FCC-yksikköjen malleja, jotka toimivat tavanomaisilla katalyyteillä ja CO:n konversio toteutetaan termisesti eikä katalyyttisesti. Näiden yksiköiden varsinaisessa toiminnassa esiintyy kuitenkin monia ongelmia. Nämä ongelmat voidaan poistaa käyttämällä tämän keksinnön katalyyttiä. Katalyyteillä, jotka sisältävät sopivan pieniä pitoisuuksia, tavallisesti yhteensä selvästi alle 10 ppm yhtä tai useampia metalleja, jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os ja Re, useat edut käyvät ilmeisiksi näiden yksikköjen toiminnassa. ΔT -arvot laskevat: so. tiiviin kerroksen lämpötila nousee ja laimean faasin, syklonin ja poistokaasun lämpötilassa tapahtuu terävä lasku. Tiivis kerros pidättää tällöin enemmän prosessilämpöä käytettäväksi reaktorissa. Kohonneella tiiviin kerroksen lämpötilalla tarvitaan pienempi katalyytin kierrätysnopeus tuomaan sama määrä lämpöä reaktoriin. Hidastunut katalyytin kierto johtaa pienempään hioutumiseen ja pienempään hiukkasmaisen aineen poistumiin ulosvirtaavan regenerointikaasun mukana ja se saattaa myös pienentää katalyytin täydennysvaatimuksia annetun aktiivisuuden ylläpitämiseen. Tiiviin kerroksen lämpötilan ollessa korkeampi katalyytin pinnalla reaktoriin palautuva jäännöshiilimäärä on pienempi. On todettu, että pienempi jäännöshiilimäärä johtaa suurempaan tehokkaan katalyytin aktiivisuuteen. Katalyytin pienempi kiertonopeus ja pienempi jäännöshiilimäärä parantavat selektiivisyyttä, erityisesti pienentämällä syötöstä laskettuna koksisaantoa ja lisäämällä vastaavasti talteenotettavia tuotteita. Tämän keksinnön katalyyttiä käytettäessä höyryn ruiskuttaminen korkeiden syklonilämpötilojen alentamiseksi on tarpeetonta. Polttoöljyn ruiskuttaminen tiiviin kerroksen lämpötilan nostamiseksi CO:n termisen konversion ylläpitämiseksi on myös tarpeetonta. Puuttumatta höyryn ja polttoöljyn kustannuksiin molemmat nämä säädöt kiihdyttävät katalyytin deaktivoitumista ja tekevät prosessin vaikeammaksi hallita. Katalyytin alentuneen kiertonopeuden lisäetu on pienempi systeemin sisäosien kuluminen. Vaikka krakkausyksiköön menevän syötön esilämmitys voi myös aiheuttaa tai tehdä mahdolliseksi katalyytin kiertonopeuden laskun, reaktoriin lämmön muodossa tapahtuvan energian siirron hyötysuhde on suurempi, kun lämpö kehitetään suoraan katalyyttikerroksessa.

Joissakin leijukrakkausyksiköissä samoin kuin liikkuvan kerroksen yksiköissäkin koksia kerrostuu riittämättömästi katalyytille krakkausjakson aikana kehittäkseen tarpeeksi lämpöä, kun koksi poltetaan regeneraattorissa. Tällaisissa tapauksissa lämpötila regeneraattorissa on liian alhainen pienentääkseen tehokkaasti jäännöshiilimäärän

toivotulle tasolle (esim. alle 0,2 paino-% C). Sitä paitsi uusia, suuremman selektiivisyyden omaavia krakkauskatalyyttejä, jotka tuottavat enemmän arvokkaita nestemäisiä tuotteita koksien kustannuksella, ei voida käyttää näissä yksiköissä, sillä ne olisivat vielä vaikeampia regeneroida. Tämän keksinnön katalyyttiä käytettäessä kehittyy riittävästi lisälämpöä hiilimonoksidin hapettumisen avulla kaikkien tällaisten parantuneiden selektiivisyyksien hyödyntämiseksi.

Toisessa FCC-regenerointisysteemin tyypissä käytetään katalyytin alemmaa tiivistä leijutettua kerrosta, johon jäähdytettyä, koksaantunutta katalyyttiä lisätään krakkausvyöhykkeestä ja ylemmää dispergoitunutta tai laimeaa faasia, johon kaikki katalyytti tiiviistä faasista singotaan. Osa ylemmän laimean faasin kuumasta regeneroidusta katalyytistä voidaan palauttaa alempaan tiiviiseen kerrokseen tiiviin kerroksen lämpötilan pitämiseksi tarpeeksi kuumana ainakin koksien polton aloittamiseksi. Tässä muodossa oleellisesti kaikki krakkausvyöhykkeeseen palautettu regeneroitu katalyytti otetaan ylemmästä dispergoituneesta faasista ja oleellisesti mitään ei tule suoraan alemmasta tiiviistä kerroksesta. Platinaryhmän metallilla modifioituneen krakkauskatalyytin käyttö yhdessä riittävän regeneraattoriin menevän happimäärän kanssa ylläpitämään hiilimonoksidin polttoa johtaa tiiviin kerroksen lämpötilan nousuun, jäännöskoksimäärän laskuun tiiviissä kerroksessa olevan katalyytin pinnalla ja ylemmästä laimeasta faasista alempaan tiiviiseen faasiin tapahtuvan kuumen katalyytin kierrätyksen vähenemiseen tai ehkä jopa eliminoimiseen.

Liikkuvan kerroksen heijastavassa katalyyttisessä krakkauksessa, josta esimerkkinä on yllä mainittu TCC-prosessi, koksaantunut katalyytti siirretään krakkausvyöhykkeestä regenerointivyöhykkeeseen, jota kutsutaan joskus hehkutusuuniksi. Itse hehkutusuunissa on ylempi vyöhyke ja alempi vyöhyke. Happea sisältävää kaasua, mieluummin ilmaa syötetään vyöhykkeiden välille samalla, kun koksaantunutta katalyyttiä syötetään kahdesta vyöhykkeestä ylemmään. Ilma kulkee koksaantuneeseen katalyyttiin nähden vastavirtaan ylemmään vyöhykkeeseen polttaen pois jonkin verran koksia muodostaen polttokaasua, joka sisältää hiilen oksideja mukaanluettuna huomattavat määrät hiilimonoksidia. Osittain koksista puhdistettu katalyytti kulkee nyt ylemmästä vyöhykkeestä myötävirtaan syötetyn ilman osan kanssa alempaan vyöhykkeeseen, jossa lisää koksikerrostumia poltetaan pois ja muodostuu hiilen oksideja sisältävää polttokaasua. Kun käytetään tässä esitetyn kaltaista

platinaryhmän metallia sisältävää katalyyttiä ja riittävästi happea syötetään hehkutusuuniin, havaitaan pieniä muutoksia hiilidioksidin ja hiilimonoksidin välisessä suhteessa ylemmästä, vastavirtaregeneroitivvyöhykkeestä tulevassa polttokaasussa. Näissä samoissa olosuhteissa havaitaan kuitenkin, että alemmasta, myötävirtaregeneroitivvyöhykkeestä tuleva polttokaasu ei pidä sisällään oleellisesti lainkaan hiilimonoksidia sen tultua oleellisesti kokonaan hapetuttua hiilimonoksidiksi. Hehkutusuunista lähtevä regeneroitu katalyytti on oleellisesti kuumempi kuin ilman kyseessä olevaa platinaryhmän metallimonidointia ja koko polttokaasussa, joka on hehkutusuunin ylemmän ja alemman vyöhykkeen polttokaasujen yhdistelmä, saattaa olla jonkin verran vähemmän hiilimonoksidia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä platinaryhmän metallin hajaantuva yhdiste saatetaan kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa sillä aikaa, kun sitä käytetään krakkausprosessissa. Esimerkiksi TCC-prosessissa platinaryhmän metallin hajaantuvaa yhdistettä voidaan levittää suoraan koksaantuneelle krakkauskatalyytille krakkausreaktiovyöhykkeen ja regenerointihehkutusvyöhykkeen välillä. Tämän tyyppinen toiminta yhdistettynä riittävän ilmamäärän syöttöön saa ainakin osan ylemmässä vastavirtaregeneroitivvyöhykkeessä koksia polttamalla kehittyneestä hiilimonoksidista palamaan hiilidioksidiksi, mikä ainakin pienentää ylemmästä regeneroitivvyöhykkeestä tulevan polttokaasun hiilimonoksidipitoisuutta. Tässä yhteydessä on ymmärrettävä, että esiintyy huomattavaa kilpailua, erityisesti ylemmässä regeneroitivvyöhykkeessä koksen ja hiilimonoksidin välillä käytettävissä olevasta hapesta. Tämän vuoksi ylemmässä vyöhykkeessä, jossa vallitsevat suhteellisen matalat lämpötilat ja suuret koksipitoisuudet, on vaikea polttaa CO:a kovin korkealla hyötysuhteella.

Toinen tämän keksinnön kohta, joka näyttää tekevän mahdolliseksi lisätä sen krakkauskatalyytin käyttökelpoisuutta, jota tässä on modifioitu lisäämällä pieniä määriä platinaryhmän metallia, erityisesti liikkuvan kerroksen tyyppisessä krakkauksessa, on kierrättää jotain pientä määrää regeneroitua katalyyttiä hehkutusuunin poistokohdasta sen syöttökohtaan. Kierrätysmäärät voivat olla aina n. 10 paino-%:iin saakka tai ehkä enemmänkin. On sopivaa pitää tämä kierrätysmäärä minimissään, sillä se lisää tarvittavaa katalyyttivarastoa. Se on

kuitenkin edullinen siinä mielessä, että se johtaa kuumempaan ja puhtaampaan regeneroituun katalyyttiin ja polttokaasun pienempään hiilimonoksidimäärään.

Tämän keksinnön lisäkohtaan liikkuvan kerroksen, esim. TCC-krakkaus-systeemien yhteydessä, joissa käytetään platinaryhmän metallilla modifioitua krakkauskatalyyttiä liittyy muutos tavanomaisessa polttokaasun purkauskaaviossa. Tavanomaisessa toiminassa alemmasta hehkutus-uunista tuleva polttokaasu sekoitetaan ylemmstä hehkutus-uunista tulevaan polttokaasuun ja seos lasketaan ulos. Keksinnön tämän kohdan mukaisesti ylemmstä hehkutus-uunista tuleva polttokaasu, joka sisältää huomattavia määriä hiilimonoksidia, syötetään alemman hehkutus-uunin muodostamaan regenerointivyöhykkeeseen yhdessä siihen syötetyn ilman kanssa. Tämä tekee mahdolliseksi hiilimonoksidilla kuormitetun ylemmän polttokaasun pääsyn kosketukseen osittain ja täysin regeneroidun, platinaryhmän metallia sisältävän katalyytin ja ylimäärin olevan ilman kanssa ja tekee tämän vuoksi mahdolliseksi ja edistää hiilimonoksidin palamista hiilidioksidiksi suuremmassa määrin kuin tähän saakka on ollut mahdollista.

Liikkuvan kerroksen katalyyttisissä krakkaussysteemeissä on tavanomaisesti toimia koko krakkausjakso ja sitä seuraava regenerointi katalyytin virratessa jatkuvasti alaspäin ja nostaa sitten pneumaattisesti tai mekaanisesti regeneroitu katalyytti regeneraattorihehkutus-uunin pohjalta krakkausreaktorin huipulle. Joissakin jalostamoissa käytetään ilmaa pneumaattisessa nostossa, joissakin käytetään höyryn ja polttokaasun yhdistelmää. Liittämällä pieniä määriä platinaryhmän metallia krakkauskatalyyttiin tarjoutuu mahdollisuus oleellisesti pienentää tai ehkä jopa poistaa hiilimonoksidi polttokaasusta. Keksinnön tämän kohdan mukaisesti kuumaa, regeneroitua katalyyttiä nostetaan mahdollisimman hitaasti polttokaasun ja ilman seoksen kanssa. Platinaryhmän metalli kuumalla regeneroidulla krakkauskatalyytillä katalysoi hiilimonoksidin palamista nostoputkessa. Tämä ei vain puhdistaa uloslasketua polttokaasua, vaan kuumentaa myös edelleen regeneroitua katalyyttiä tehden sille mahdolliseksi tehokkaammin katalysoida hiilivedyn krakkausreaktioita.

Tähän prosessiin syötetyt öljyt ovat pääasiassa maaöljytisleitä, jotka tunnetaan yleisesti kaasuöljyinä, jotka kiehuvat lämpötila-alueella n. 343-538°C ja jota täydentävät ajoittain koksauslaitoksen kaasuöljy,

tyhjötorin ylävirtaus jne. Nämä öljyt ovat yleensä oleellisesti vapaita metalliepäpuhtauksista.

Syöttöraaka-aine, jota sanontaa tässä käytetään viittaamaan yhden tai useampien öljyjen muodostamaan koko tuoreeseen syöttöön, krakataan reaktoriosassa reaktiovyöhykkeessä, jota pidetään lämpötilassa n. $427-649^{\circ}\text{C}$, n. 1-5 atm:n paineessa ja öljyn tavallisella viipymisajalla, joka on n. 1-10 sekuntia nykyaikaisella lyhyen kosketusajan nousuputkirakenteella. Katalyytin viipymisaika on n. 1-15 sekuntia.

Koska syöttöraaka-aine sisältää hivenmääriä metallia, pääasiassa nikkeliä ja vanadiinia, katalyytin kiertävä varasto kerää näitä metalleja, kunnes tasapaino asettuu katalyytin poiston ja häviöiden mukana varastosta poistettujen metallien ja tuoreen syötön mukana syötetyn määrän välille. Katalyytin kiertävästä varastosta, joka on ollut käytössä jonkin aikaa ja saavuttanut nikkelin ja vanadiinin normaalin täydennysmäärän, on tapana käyttää nimitystä "tasapainokatalyytti". Tasapainokatalyytille on tavallisesti luonteenomaista metallien pitoisuus välillä n. 200-600 ppm nikkeliekvivalenttia metallia, joka määritellään

$$\text{ppm nikkeliekvivalenttia} = \text{ppm nikkeliä} + 0,25 \text{ ppm vanadiinia.}$$

Kuten on mainittu, keksinnön suositeltavassa toteutusmuodossa krakkauskatalyytin kiertävästä varastosta otetaan sivuvirta ja kyllästetään se kosketusvyöhykkeessä liuoksella, joka sisältää sanotun palamista edistävän metallin yhdistettä liuotettuna liuottimeen, joka kiehuu yli n. 60°C :ssa, mutta alle 315°C :ssa, mikä kosketus saa aikaan metalliyhdisteen kerrostumisen katalyytin pinnalle. Ennen kosketusta tai sen aikana sivuvirta jäähdytetään alle n. 315°C :n lämpötilaan. Tämän jälkeen sivuvirta palautetaan katalyytin kiertävään varastoon. Sivuvirta voidaan rajoittaa yhteen ainoaan astiaan, joka on suljettu lukuunottamatta sen yhteyttä katalysaattoriin. Astia voi avautua reaktoriin, koksatun katalysaattorin johtoon tai regeneroidun katalysaattorin lasakuputkeen. Sivuvirta voi täten olla peräisin katalyyttiosaston eri osista. On kuitenkin suositeltavaa ottaa se reaktoriosasta tai koksautuneen katalyytin putkesta koksautuneen katalyytin sivuvirran aikaansaamiseksi. On myös suositeltavaa, että ainakin osa kosketuksesta toteutetaan suunnilleen liuottimeen kiehumispisteessä tai sen yläpuolella alla kuvatulla tavalla.

Jotta saataisiin aikaan läheinen kosketus ja sen seurauksena palamista edistävän metalliyhdisteen kerrostuminen tai kyllästys sillä, on suositeltavaa, että katalyytti leijutetaan kosketusvyöhykkeessä koske-

tusjakson aikana. Käyttökelpoisia liuottimia ovat vesi ja nestemäiset orgaaniset yhdisteet, joilla on kuvatut kiehumisspesifikaatiot.

On havaittu, että keksinnön tämän toteutusmuodon mukaisesti palamista edistävän metallin tehokkuus hiilimonoksidin palamisen edistämiseksi paranee ja mahdollinen edistinmetallin osan häviö tai tämän metallin kerrostuminen osittain muualle kuin katalyytin pinnalle vältetään. Vaikka kulloisenkin metallin tehokkuus saattaa riippua siitä tavasta, jolla se syötetään katalyyttiin, kuvassa 3 annetaan osoitus suhteellisesta tehokkuudesta, joka saadaan sarjalla krakkauskatalyyttejä, jotka sisältävät erilaisia palamista edistäviä metalleja, jotka on kerrostettu tavanomaiseen tapaan näiden katalyyttien valmistuksen aikana. Tämän keksinnön tarkoituksiin on suositeltavaa käyttää platinaa.

Tässä keksinnössä hyödyllisiä metalliyhdisteitä ovat metallihalidit, mieluummin kloridit, nitraatit, ammiinihalidit, oksidit, sulfaatit, fosfaatit ja muut vesiliukoiset epäorgaaniset suolat; myös 1-5 hiiliatomia sisältävät metallikarboksylaattit; tai alkoholaattit. Tyypillisiä esimerkkejä ovat palladiumkloridi, klooriplatinahappo, tetramiiniplatina(II)dikloridi, ruteenipenta-ammiinikloridi, osmiumkloridiperrheniumhappo, dioksibis(etyleenidiamiini)rhenium(V)kloridi, rodiumkloridi yms. Myös kuvattujen metallien metalliorgaanisia yhdisteitä tai organometalliyhdisteitä voidaan käyttää, mukaanluettuna metallidiketonaattit, karbonyylit, metalloseenit, 2-20 hiiliatomia sisältävät olefiinikompleksit, asetyleenikompleksit ja 1-20 hiiliatomia sisältävät alkyyli- tai aryylifosfiinikompleksit ja karboksylaattit. Tyypillisiä esimerkkejä näistä ovat platina-asetyyliasetonaatti, tris(asetyyliasetonaatto)rodium(III), trijodi-iridium(III)trikarbonyyli, η -syklopentadienyylirhenium(I)trikarbonyyli, rutenoseeni, η -syklopentadienyyliosmium(I)-dikarbonyylidimeeri, dikloori(etyleeni)palladium(II)dimeeri, (η -syklopentadienyyli)(etyleeni)rodium(I), difenyyliasetyleenibis(trifenyylifosfiino)platina(0), bromimetyylibis(trietylifosfiino)palladium(II), tetrakis(trifenyylifosfiino)palladium(0), kloorikarbonyylibis(trifenyylifosfiino)iridium(I), palladiumasetaaatti ja palladiumnaftenaatti.

Tämän keksinnön erikoisuutena on, että voidaan käyttää suhteellisen yksinkertaisia ja halpoja metalliyhdisteitä, kuten klooriplatinahappoa tai tetra-ammiiniplatinadikloridia.

Tämän keksinnön prosessissa hyödyllisiä liuottimia ovat vesi, polaariset orgaaniset liuottimet ja nestemäiset hiilivedyt ja yleensä kaikki orgaaniset ja epäorgaaniset nesteet, jotka ovat liuottimia valitulle metalliyhdisteelle. Tyypillisiä esimerkkejä orgaanisista liuottimista ovat alkoholit, kuten metanoli, etanoli, isopropanoli, tert.-butanoli, 2-etyyliheksanoli, oktanoli, glyseroli ja etyleeniglykoli; esterit, kuten etyyliasetaatti, butyyliasetaatti; amyyliasetaatti; eetterit, kuten dietyleeniglykoli, di-isopropyylieetteri, di-n-butyylieetteri, sellosolvi, metyyli sellosolvi, butyyli sellosolvi; hiilivedyt, kuten oktaani, nonaani, dekaani, dodekaani, heksadekaani, benseeni, tolueeni, ksyleeni, kumeeni ja näiden seokset.

Liuottimien seoksia voidaan käyttää hyödyksi, kuten jäljempänä yksityiskohtaisemmin kuvataan. Tällaisia seoksia ovat esimerkiksi vesi ja etyleeniglykoli, benseeni ja kumeeni ja tertiäärinen butyylialkoholi ja vesi. Nämä seokset esitetään vain kuvaamistarkoituksessa eikä niitä ole pidettävä rajoittavina.

Tässä keksinnössä hyödyllisiä suositeltavia liuottimia tai niiden seoksia ovat ne, jotka kiehuvat yli n. 60°C :ssa, mutta alle 315°C :ssa kosketusvyöhykkeen paineessa.

Tämän keksinnön tarkoituksiin uskotaan olevan välttämätöntä jäähdyttää krakkauskatalyytin kuuma kiertävän varaston sivuvirta, joka on oleellisesti yli 315°C :n lämpötilassa ja jäähdyttää se alle 315°C :n lämpötilaan. Vaikka ei haluta sitoutua mihinkään teoreettisiin otaksumiin, uskotaan että tämän keksinnön menetelmä on tehokas ainakin osittain siksi, että sillä vältetään palamista edistävän metalliyhdisteen ennaikainen hajaantuminen, so. yhdisteen hajaantuminen ennen kuin sillä on ollut riittävää mahdollisuutta päästä kosketukseen katalyytin kanssa ja saavuttaa optimijakaantumista sen pinnalle. Tämän vuoksi on ymmärrettävää, että tarkka lämpötila palamista edistävän metallin liuoksen ja krakkauskatalyytin sivuvirran saattamiseksi kosketukseen edistinmetallin maksimitehokkuuden saavuttamiseksi voi vaihdella riippuen itse metalliyhdisteen termisestä stabiilisuudesta ja liuottimen valinnasta ja joissakin tapauksissa ehkä itse krakkauskatalyytin luonteesta. Epätavallista tehokkuutta on havaittu esimerkiksi, kuten alla kuvataan, tetra-amiiniplatinadikloridilla käyttäen vettä liuottimena n. 135°C :ssa tai sen yläpuolella, joka on suunnilleen veden kiehumispiste kosketusvyöhykkeen ylipaineessa n.

210 kPa. Yleisesti on suositeltavaa suorittaa kosketusvaihe sellaisissa olosuhteissa, että ainakin osa liuottimesta kostuttaa katalyyttiä.

Ennen kosketusvaihetta krakkauskatalyytin sivuvirta voidaan epäsuorasti jäähdyttää jäähdyttimellä käyttäen ilmaa tai muuta lämmönsiirtoväliainetta lämmön poistamiseksi mekaanisen esteen, kuten putken seinämän läpi. Se voidaan myös suoraan jäähdyttää saattamalla kosketukseen inertin kaasun tai veden kanssa, jota ruiskutetaan virtaan. Suoran ja epäsuoran jäähdytyksen yhdistelmiä voidaan myös käyttää.

Alaan perehtyneet myöntävät, että ainakin jonkin verran suoraa jäähdytystä tapahtuu pakosta saatettaessa krakkauskatalyytin sivuvirta kosketukseen palamista edistävän metallin yhdisteen liuoksen kanssa, tämän jäähtymisen johtuessa liuottimen haihtumisesta. Näin ollen huomattava osa, ellei kaikkea haluttua jäähdytystä, voidaan aikaansaadaks yksinkertaisesti laimentamalla metalliedistinyhdisteen liuosta huomattavalla ylimäärällä liuotinta ja ruiskuttamalla suhteellisesti suurempia jakeita liuoksesta kosketusvyöhykkeeseen.

Haihtuvuudeltaan erilaisten liuottimien seoksia voidaan edullisesti käyttää, kuten pienehköä määrää glyserolia veden muodostaman pääjakeen kanssa. Tällaisessa tapauksessa vesi toimii keraliuottimena ja jäähdyttäjänä, kun taas vähemmän haihtuva glyseroli varmistaa, että metalliedistinyhdiste säilyttää yhtenäisyytensä hajaantumatta, kunnes riittävä kosketus katalyytin kanssa on saavutettu. Liuottimen haihtuvuudesta johtuvaa jäähdytyksen tehokkuutta voidaan parantaa käyttämällä liuotinta, joka hajaantuu endotermisesti kosketuksessa kuumen krakkauskatalyytin kanssa. Esimerkkejä ovat alkoholit, kuten tertiäärinen butyylialkoholi, joka dehydratoituu isobutyleeniksi ja vedeksi, tai isopropylialkoholi, joka muodostaa propyleenia ja vettä. Tällaisia endotermisesti hajaantuvia liuottimia voidaan käyttää yksin tai sekoitettuina muihin liuottimiin.

Liuottimien seokset, jotka kiehuvat yli n. 60°C:ssa, mutta alle 315°C:ssa, ovat sopivia. Seokset karakterisoidaan yleensä kiehumisalueen avulla ja on ymmärrettävää, että kun tässä käytetään ilmaista "kiehumisalue", sen tarkoitetaan käsittävän sekä niiden lämpötilojen alueen, jotka soveltuvat seoksille, kun sellaisia käytetään, että yhden lämpö-

tilan ilmaisevan kiehumispisteen yksityiselle liuottimelle, kun sel-
laista käytetään, jossa vähintään 95 % liuottimesta, so. oleellisesti
kaikki liuotin tislautuu. Sitä paitsi, kun tässä viitataan kiehumi-
seen tai kiehumisalueeseen mainitsematta vallitsevaa painetta, on ym-
märrettävä, että on käytettävä kosketusvyöhykkeessä vallitsevaa yli-
painetta, joka on useimmiten n. 70-350 kPa.

Vaikka katalyytin sivuvirta voidaan poistaa krakkauskatalyytin kuuman,
kiertävän varaston mistä kohdasta tahansa, osoittautuu edulliseksi
käyttää koksaantuneen katalyytin sivuvirtaa tämän keksinnön tarkoi-
tuksiin. Tämän vuoksi on suositeltavaa poistaa sivuvirta reaktoris-
ta tai koksaantuneen katalyytin putkesta. Kun poisto tapahtuu reak-
torista, on suositeltavaa poistaa katalyytti strippausvyöhykkeestä
mahdollisten vaikeuksien välttämiseksi, jotka johtuvat haihtuvien
hiilivetyjen läsnäolosta katalyytin pinnalla, so. koksaantuneen kata-
lyytin tulee olla oleellisesti vapaa kaasuöljystä tai sen konversio-
tuotteista, kun se saatetaan kosketukseen palamista edistävän metallin
liuoksen kanssa.

Poistettu sivuvirta johdetaan kosketusvyöhykkeeseen, jossa se saate-
taan kosketukseen liuoksen kanssa. Liuos voidaan syöttää ruiskusuut-
timella tai muulla sopivalla laitteella, joka edistää läheistä kos-
ketusta. On toivottavaa pitää katalyytti kosketusvyöhykkeessä leiju-
tetussa tilassa mikä edistää tasaista lämpötilaa ja metalliyhdisteen
hyvää jakautumista katalyytille. Liuottimen haihtuminen edistää lei-
juttamista. Kyllästyksen jälkeen sivuvirta johdetaan takaisin ja
sen annetaan sekoittua katalyytin kuuman, kiertävän varaston kanssa.
Yhdisteen palatessa korkeisiin lämpötiloihin sen uskotaan hajaantu-
van aikaansaaden metallipalamisedistimen aktiivisen muodon. Johtuen
erittäin pienistä läsnä olevan metallin määrästä ei ole mahdollista
tarkasti määrittää metallin luonnetta sen aktiivisessa muodossa,
so. onko se läsnä alkuainemetallina, sulfidina, oksidina tai jossakin
muussa muodossa.

Palamista edistävä metalli, joka on aikaansaatu katalyyttivarastoon
tämän keksinnön menetelmällä, voi olla kaikkien katalyyttihiukkasten
tai vain joidenkin katalyyttihiukkasten komponentti. Mitä tulee
sen pitoisuuteen koko systeemissä sitä on oltava läsnä tarpeeksi
suuri määrä, jotta kyetään aikaansaamaan hiilimonoksidin reaktio
hapon kanssa hiilidioksidiksi edellyttäen, että olosuhteet regeneraat-

torissa ovat muutoin riittävät ylläpitämään tätä palamista; esim. riittävän korkea lämpötila ja riittävästi ilmaa. Kuitenkaan sitä ei saa olla läsnä niin suurta määrää, että se vaikuttaa oleellisen haitallisesti prosessin krakkauspuolen toimintaan. Tämä jälkimmäinen metalliedistimen pitoisuuden yläraja on jossain määrin heijastumaa krakkaussysteemin lasketusta kapasiteetista mukaanluettuna apulaitteet ja alavirran puolella olevat tuotteen erotuslaitteet verrattuna varsinaiseen käytännön tuotantomäärään. Platinaryhmän metallipitoisuuden ylärajan on oltava alempi kuin se, joka aiheuttaisi tämän laskentakapasiteetin ylityksen.

Palamista edistävän metallin konsentraatio voi olla esimerkiksi 0,01-50 ppm ja sopivimmin 0,5-10 ppm.

Kuvat 4 ja 5 esittävät kahta sivuvirta- ja kosketusvyöhykkeen järjestelyä, jotka ovat esimerkkeinä tämän keksinnön systeemisistä. Molemmissa kuvissa kuvassa 1 esitetty katalyyttiosasto on kuvattu yksinkertaisella viivapiirroksella; merkit joita ei muutoin ole identifioitu seuraavissa kappaleissa, toistetaan kuvasta 1 ja ne tarkoittavat samoja rakenneosia kuin tässä kuvassa.

Kuvassa 4 esitetyissä sivuvirta- ja kosketusjärjestelyissä, koksaantunut katalyytti kulkee koksaantuneen katalyytin putkesta 36 putkeen 70, joka on varustettu säätöventtiilillä 71. Säätöventtiili toimii säädellen sivuvirran virtausnopeutta. Venttiilin läpi kulkeva materiaali johdetaan putken 72 kautta lämmönvaihtimen 73 läpi, joka toimii jäähdyttäen sivuvirtaa. Jäähdytetty katalyytti kulkee putken 74 kautta astiaan 75. Astia 75 on varustettu suuttimella, ruiskutuspäällä tai muulla purkauslaitteella 78, joka toimii purkaen palamista edistävän metallin yhdisteen liuosta, jota syötetään purkauslaitteeseen putken 77 kautta. Putki 79 kulkee astiaan 75 ja on myös yhtey-

dessä purkauslaitteeseen 78. Tämä putki, joka voi olla erillään putkesta 77 tai yhdistetty siihen, toimii johtaen puristettua ilmaa, höyryä, typpeä, haihtuvaa liuotinta tai muuta inerttiä dispergointiväliainetta astiaan 75 tarkoituksena pitää katalyytti leijutetussa tilassa kosketusvyöhykkeessä 75. Kosketukseen saatettu katalyytti johdetaan putken 80 kautta regeneraattoriin ja palautetaan näin kiertävään varastoon.

Vaikka kuvan 4 esitys esittää sivuvirran otettavaksi putkesta 36, joka lähtee kuvassa 1 esitetystä strippausvyöhykkeestä 24, se voidaan yhtä hyvin ottaa reaktoriastiasta 81 suoraan tai regeneraattorista tai regeneroidun katalyytin putkesta 6 tai mistä tahansa katalyytin kuumen kiertävän varaston sopivasta kohdasta. Vaikka sivuvirta kuvassa 4 esitetään palautettavaksi kiertävään varastoon putken 80 kautta, joka palauttaa virran regeneraattoriin, se voitaisiin yhtä hyvin palauttaa mihin tahansa katalyyttiosaston sopivaan kohtaan, kuten esimerkiksi regeneroidun katalyytin putkeen 6.

On huomattava, että astia 75 on sopivaa varustaa lämpötilan mittauslaitteella, kuten lämpöparilaitteella 76. Kuva 5 esittää toista tämän keksinnön systeemin järjestelyä. Tässä järjestelyssä putkeen 91 yhteydessä oleva astia 90 on kiinnitetty reaktoriastian 81 strippausvyöhykkeeseen siten, että strippausvyöhykkeen ja astian 90 sisällöllä on vapaa yhteys putken 91 kautta. Putket 77 ja 79 ja purkauslaite 78 viittaavat samoihin rakenneseisiin kuin kuvassa 4 esitettiin. Putket 77 ja 79 johtavat astiaan 90 ja purkauslaite 78 on sijoitettu sanottuun astiaan. Tässä systeemissä leijutettu katalyytti kulkee strippausvyöhykkeestä 24 astiaan 90, saatetaan kosketukseen palamista edistävän metalliyhdisteen liuoksen kanssa ja palautetaan samaa putkea pitkin strippausvyöhykkeeseen. On ilmeistä, että kiinnitys 91 voidaan tehdä muuallekin kuin on esitetty, kuten regeneraattoriin. On kuitenkin suositeltavaa, että kiinnitys on sellaisissa kohdissa, jotka saavat aikaan astian 90 sisällön ja kuumen, koksaantuneen katalyytin leijutetun kerroksen yhteyden.

Vaikka tätä keksintöä on kuvattu viitaten pyörre-regeneraattoriin, jollainen esitetään esimerkiksi kuvassa 1, se soveltuu yhtä hyvin systeemiin, jossa käytetään muita regeneraattorimalleja, kuten nousu-putkiregeneraattoria, joka on suunniteltu hiilimonoksidin täydelliseen polttoon. Tämän keksinnön menetelmällä palamista edistävän me-

tallin yhdisteen liuos voidaan levittää tuoreelle katalyytille tai tasapainokatalyytille. Sitä paitsi sitä voidaan käyttää ainoana menetelmänä sanotun palamista edistävän metallin aikaansaamiseksi sanot-
tuun katalyyttiin tai sitä voidaan käyttää täydennyskatalyytin yhteydessä, joka sisältää palamista edistävää metallia kerrostettuna sen pinnalle sen valmistuksen aikana. Tämän keksinnön menetelmää voidaan käyttää säätävään hiilimonoksidin palamista regeneraattorissa, joka säätö toteutetaan sopivalla kytkinlaitteella, joka säätää sivuvirran virtausnopeutta tai palamista edistävän metallin yhdisteen liuoksen pumppausnopeutta tai väkevyyttä esimerkiksi polttokaasun koostumuksen mukaisesti.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tiettyjä tämän keksinnön piirteitä eikä niitä ole pidettävä sitä rajoittavina. Kaikki annetut osat ja prosentit on laskettu painon mukaan ellei toisin mainita.

Esimerkki 1

Tässä ja seuraavissa esimerkeissä käytettiin jatkuvatoimista FCC-koetehdasta. Koetehdas koostui regeneraattorista, nousuputkireaktorista vastaten kuvan 1 numeroa 4, joka oli yhteydessä strippausvyöhykkeen kanssa vastaten kuvan 1 numeroa 24, ja putkien kanssa vastaten kuvan 1 numeroita 6 ja 36. Tasapainokatalyyttiä poistettiin kaupallisesta katalyyttisestä krakkauslaitoksesta ja käytettiin tässä ja seuraavissa tässä kuvatuissa esimerkeissä. Katalyytti oli tyypillinen harvinaisella maametallilla vaihdettua faujasiittityyppiä oleva kaupallinen materiaali, jossa faujasiitti oli dispergoitu piidioksidialumiinioksidimatriisiin. Sen koostumuksen havaittiin olevan 61,3 % SiO_2 , 35,9 % Al_2O_3 , 2,77 % Re_2O_3 , 0,51 % Na, 3,59 ppm nikkeliä ja 404 ppm vanadiinia.

Tämän esimerkin tarkoituksiin putken muodossa oleva astia, jollaista kuvataan kuvassa 5, oli kiinnitetty ja yhteydessä regeneraattorissa olevan tiiviin kerroksen kanssa. Putken tilavuus oli 25 cm³.

Astia oli varustettu typen syötöllä katalyytin pitämiseksi leijutettuna putkessa.

Ennen kuin aloitettiin katalyytin saattamista kosketukseen ja kyllästämistä palamista edistävän metallin yhdisteellä, koetehdasyksikkö ladattiin 3500 g:n varastolla yllä kuvattua katalyyttiä ja keskiman-

tereen raakaöljystä saadun laajatisleisen kaasuöljyn ollessa syöttönä ja käyttöolosuhteet säädettiin suunnilleen seuraavasti:

Reaktorin lämpötila, °C	538
Stripperin lämpötila, °C	538
Regeneraattorin lämpötila, °C	676
Katalyytin viipymisaika nousureaktorissa, s	7,0
Öljyn viipymisaika nousureaktorissa, s	4,5
Katalyytin ja öljyn välinen painosuhde	6,0

Liuos, jossa oli 6 mg metallista platinaa tetrammiiniplatinadikloridina 250 ml:ssa vettä, panostettiin syöttöbyrettiin. Liuos pumpattiin ruiskuna ylläkuvattuun putkeen, joka sisälsi leijutetun katalyytin ja pumppausnopeus säädettiin antamaan n. 177°C:n kosketusvyöhykkeen lämpötila ilmaistuna pintalämpötilamittauksella. Ennen liuoksen syöttämistä kosketusvyöhykkeen lämpötilaksi mitattiin n. 482°C. Säädetty pumppausnopeus oli 66 ml/h ja se lopetettiin, kun 231 ml liuosta oli pumpattu kosketusvyöhykkeeseen. Katalyyttinäytteitä poistettiin stripperistä puolen tunnin välein ja niiden katalyyttinen tehokkuus arvioitiin hiilimonoksidin poltossa.

Tulokset on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1

Näyte n:o	Kyllästysaika	ppm Pt	CO ₂ /CO-suhde
1	0 minuuttia	0	2,7
2	30 "	0,22	4,7
3	60 "	0,44	3,7
4	90 "	0,66	3,9
5	120 "	0,88	3,6
6	150 "	1,10	4,7

Esimerkki 2

Esimerkin 1 menettely toistettiin tasapainokatalyytin tuoreella syöttöllä paitsi, että Sour West Texas-raakaöljystä peräisin olevaa raskasta tyhjökaasuöljyä käytettiin laajatisleisen kaasuöljyn sijasta. Tässä kokeessa 6 mg platinaa tetrammiiniplatinadikloridina liuotettiin 180 ml:aan vettä. Liuosta pumpattiin nopeudella 119 ml/h tunnin ajan, jolloin lämpötila kosketusvyöhykkeessä oli suunnilleen huoneenlämpötila. Katalyyttinäyte, joka poistettiin stripperistä yhden

tunnin kohdalla, ei osoittanut lainkaan kasvanutta aktiivisuutta CO:n palamisen edistämisessä. Kyllästystä jatkettiin toinen tunti pumpa-
ten 78 ml kuvattua liuosta, jonka jakson lopussa kosketusvyöhykkeen
lämpötila on n. 177°C . Katalyyttinäyte, joka poistettiin kahden tun-
nin kyllästyksen jälkeen, antoi CO_2/CO -suhteeksi 6,3 verrattuna suh-
teeseen 2,7 katalyytillä ennen kyllästystä. Näytteen laskettu edis-
tinmetallin pitoisuus oli 1,9 ppm.

Esimerkki 3

Tämän keksinnön tarkoituksiin kosketukseen käytetty putkimainen astia
kiinnitettiin koetehtaan strippausvyöhykkeeseen. Systeemiin panos-
tettiin käsittelemätöntä tasapainokatalyyttiä ja säädettiin esimerkis-
sä 1 kuvatulla tavalla, mutta käyttäen esimerkissä 2 käytettyä ras-
kasta tyhjökaasuöljyä.

Liuosta, jossa oli 2 mg platinaa 250 ml:ssa vettä, pumpattiin nopeu-
della 90 ml/h kosketukseen katalyytin kanssa, kunnes 135 ml liuosta
oli kulutettu. Lämpötila kosketusvyöhykkeessä vaihteli alun n.
 204°C :sta pudoten 104°C :een, jolloin ajo lopetettiin ja katalyytti-
näyte otettiin. Näytteen laskettiin sisältävän 0,31 ppm platinaa
ja se antoi CO_2/CO -suhteeksi 410.

Esimerkki 4

Esimerkki 3 toistettiin tasapainokatalyytin tuoreella panoksella,
mutta kosketusliuoksen virtausnopeus ja typen virtausnopeus säädet-
tiin pitämään kosketusvyöhykkeen lämpötila välillä n. $204-315^{\circ}\text{C}$.
Lopullisen katalyytin näyte, jonka laskettiin sisältävän 0,29 ppm
platinaa, antoi täydellisen hiilimonoksidin palamisen, so. äärettö-
män suuren CO_2/CO -suhteen.

Patenttivaatimukset

1. Tunnetunlainen kiertävä, regeneroiva, katalyyttinen krakkausprosessi, jossa sen jälkeen kun katalyytti on ollut kosketuksessa syötön kanssa reaktorissa krakkausolosuhteissa ilman lisättyä vetyä, se kulkee ulkoisen piirin läpi, joka käsittää regeneraattorin ja joka palauttaa katalyytin reaktoriin regeneroidussa muodossa, katalyytin liikkuvan massan sisältäessä platinaryhmän metallia tai rheniumia pitoisuuden, joka on 0,01-50 ppm katalyyttistä, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli tai rhenium levitetään katalyytille sen kulkiessa sanotussa piirissä reaktorin ulkopuolella.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli tai rhenium levitetään katalyytille yhdisteenä, joka on hajaantumiskykyinen katalyytin prosessin aikana kohtaamissa olosuhteissa.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli tai rhenium levitetään katalyytille kolloidisena suspensiona sopivassa väliaineessa tai dispersiona hiukkaskooltaan kolloidisella tulenkestävällä oksidikantajalla.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli tai rhenium levitetään katalyytille metallin yhdisteen emulsiona nesteessä tai tämän yhdisteen höyrynä kaasumaisessa kantoaineessa.
5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että käytettyä katalyyttiä poistetaan jaksottain sanotusta liikkuvasta massasta ja korvataan tuoreella katalyytillä tunnetulla tavalla ja että platinaryhmän metallia tai rheniumia levitetään katalyytille aika ajoin sanotun väkevyyden pitämiseksi oleellisesti muuttumattomana.
6. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli tai rhenium levitetään katalyytille katalyytin ollessa sivuvirrassa.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen prosessi, t u n n e t t u

siitä, että sivuvirta poistetaan katalyytin strippausvyöhykkeestä.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että sivuvirta poistetaan koksaantuneen katalyytin putkesta.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6-8 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että sivuvirta käsittää suljetun astian, joka on yhdistetty reaktoriin tai koksaantuneen katalyytin putkeen.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että sivuvirrassa oleva katalyytti on leijutettu.

Patentkrav

1. Cyklisk, regenererande, katalytisk krackningsprocess av känt slag, vid vilken katalysatorn sedan den varit i kontakt med en charge i en reaktor under krackningsbetingelser utan tillsats av väte passerar genom en yttre krets innefattande en regenerator och som återför katalysatorn i regenererat tillstånd till reaktorn, varvid den rörliga massan av katalysatorn innehåller en metall från platinagruppen eller rhenium i en halt, som uppgår till 0,01-50 ppm av katalysatorn, k ä n n e t e c k n a d av att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn under dennas passage genom nämnda krets utanför reaktorn.
2. Process enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn i form av en förening, som förmår sönderfalla under de betingelser katalysatorn utsättes för under processen.
3. Process enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn i form av en kolloidal suspension i ett lämpligt medium eller en dispersion på en eldfast oxidbärare med koloidal partikelstorlek.
4. Process enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn i form av en emulsion av en förening av metallen i en vätska eller i form av ånga av denna förening i ett gasformigt bärmaterial.
5. Process enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att förbrukad katalysator uttages periodiskt ur den nämnda rörliga massan och ersättes med frisk katalysator på i och för sig känt sätt och att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn från tid till tid för att hålla den nämnda koncentrationen väsentligen oförändrad.
6. Process enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att metallen från platinagruppen eller rhenium appliceras på katalysatorn då denna befinner sig i en sidoström.

7. Process enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d av att sidoströmmen uttages ur en strippningszon för katalysatorn.
8. Process enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d av att sidoströmmen uttages ur en ledning för förkoksad katalysator.
9. Process enligt något av patentkraven 6-8, k ä n n e t e c k n a d av att sidoströmmen omfattar ett slutet kärl, som är anslutet till reaktorn eller ledningen för förkoksad katalysator.
10. Process enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d av att katalysatorn i sidoströmmen är fluidiserad.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 481 563 (B 01 J 29/12). USA(US) 3 696 025 (C 10 g 11/04).

Figure 1

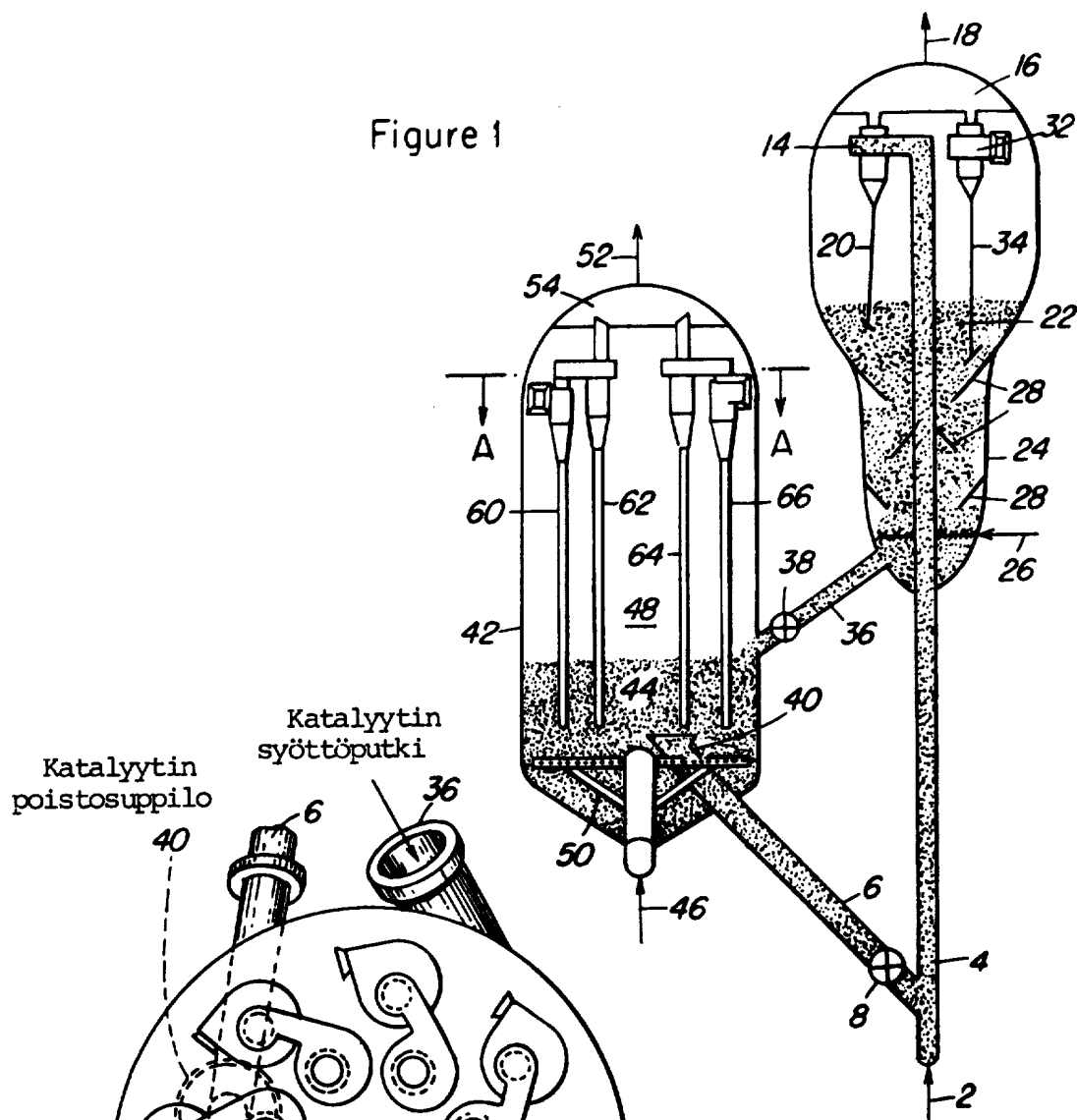


Figure 2

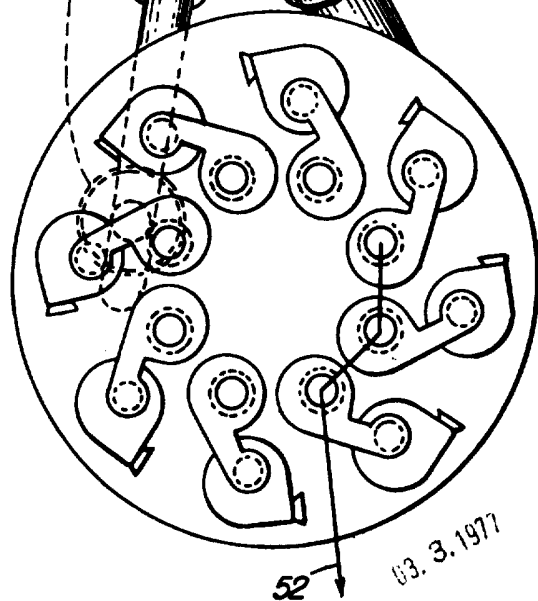


FIGURE 3

Suhteellinen hapetusaktiivisuus

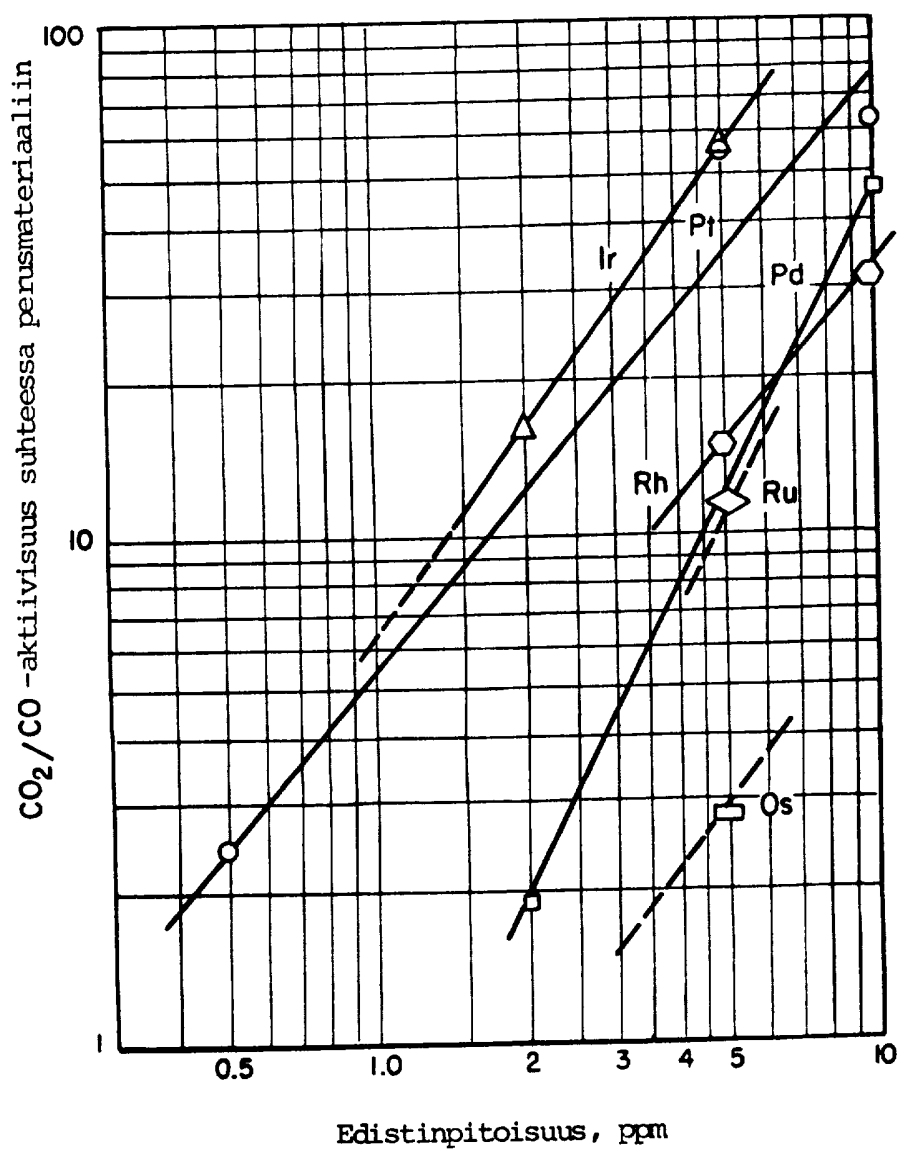


Figure 4

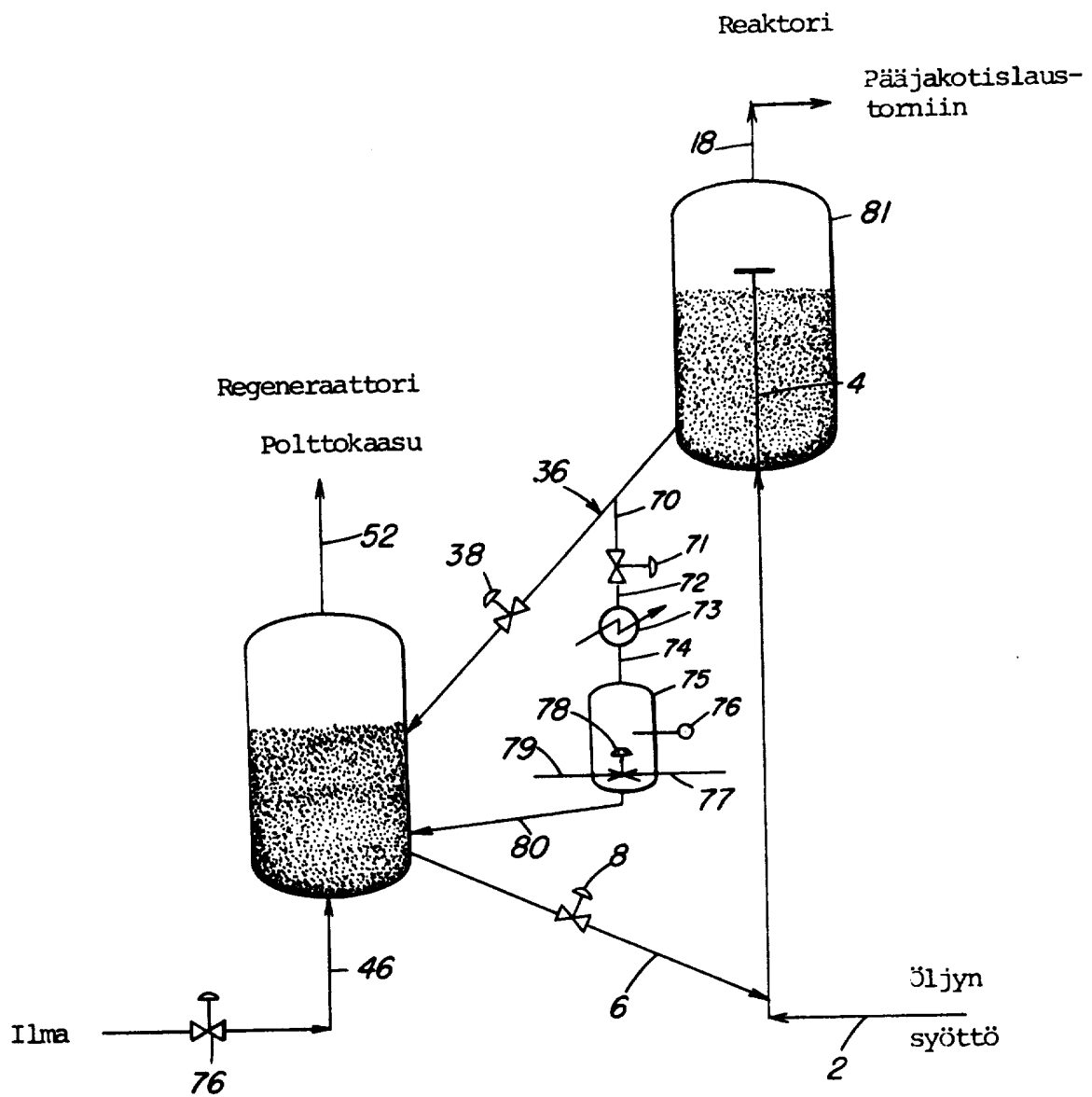


Figure 5

