Octrooiraad

(10) A **Terinzagelegging** (11) **8005244**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het kraken van een zwavel bevattende koolwaterstofstroom, alsmede een preparaat voor toepassing daarbij.**

(51) Int.Cl³.: C10G 11/18.

(71) Aanvrager: Chevron Research Company te San Francisco, Californië, Ver. St. v. Am.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8005244.

(22) Ingediend 19 september 1980.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 april 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het kraken van een zwavel bevattende koolwaterstofstroom, alsmede een preparaat voor toepassing daarbij.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verminderen van het gehalte verontreinigend gas in afvalgassen ontwikkeld in katalysatorregeneratoren bij katalytische kraaksystemen van koolwaterstoffen.

Bij moderne katalytische kraaksystemen van koolwaterstoffen wordt een bewegend bed of een gefluïdiseerd bed van een deeltjesvormige katalysator gebruikt. Katalytische kraking wordt uitgevoerd bij afwezigheid van extern toegevoerde moleculaire waterstof en is daarbij verschillend van hydrokraking, waarbij waterstof gebruikt wordt. Bij katalytische kraking is de katalysator onderhevig aan een continue cyclische kraakreactie en een katalysatorregeneratiemethode. In een gefluïdiseerd katalytisch kraaksysteem (FCC) wordt een stroom koolwaterstoftoevoer in aanraking gebracht met gefluïdiseerde katalysatordeeltjes in een koolwaterstofkraakzone of reactor gewoonlijk bij een temperatuur van ongeveer 427 - 600°C. De reacties van koolwaterstoffen in de koolwaterstofstroom bij deze temperatuur resulteren in afzetting van koolstof houdende kooks op de katalysatordeeltjes. De verkregen vloeibare produkten worden daarna gescheiden van de verkookste katalysator en worden aan de kraakzone onttrokken. De verkookste katalysator wordt gestript van vluchtige bestanddelen, gewoonlijk met stoom, en wordt in kringloop gebracht naar een katalysatorregeneratiezone. In de katalysatorregenerator wordt de verkookste katalysator in aanraking gebracht met een gas, zoals lucht,dat een vooraf bepaalde concentratie moleculaire zuurstof bevat, om een gewenst gedeelte van de kooks van de katalysator af te branden en tegelijkertijd de katalysator te verhitten tot een hoge temperatuur, die gewenst is wanneer de katalysator opnieuw in aanraking wordt gebracht met de koolwaterstofstroom in de kraakzone. Na de regeneratie wordt de katalysator in kringloop gebracht naar de kraakzone, waar deze gebruikt wordt om koolwaterstoffen te verdampen en de koolwaterstofkraking te katalyseren. Het gevormde afvalgas door verbranding van kooks in de katalysatorregenerator wordt uit de regenerator verwijderd. Het kan behandeld worden voor het verwijderen van deeltjes en koolstofmonoxide eruit, waarna het gewoonlijk in de atmosfeer wordt geloosd. Zorg over de emissie van verontreinigingen in afvalgas, zoals zwaveloxiden, heeft geresulteerd in een onderzoek naar verbeterde methoden voor het bestrijden van dergelijke verontreini-

gingen.

De hoeveelheid omzetting verkregen bij een FCC-kraakbehandeling is het volumepercentage verse koolwaterstoftoevoer veranderd tot benzine en lichtere produkten gedurende de omzettingstrap. Het eindkookpunt van benzine voor het doel van bepaling van de omzetting wordt gewoonlijk gedefinieerd als 221°C. Omzetting wordt vaak gebruikt als een maatstaf van de zwaarte van een technische FCC-behandeling. Bij een gegeven stel bedrijfsomstandigheden geeft een actievere katalysator een grotere omzetting dan een minder actieve katalysator. Het vermogen een hogere omzetting te verschaffen in een gegeven FCC-eenheid is gewenst doordat het voor de FCC-eenheid mogelijk wordt op een meer flexibele wijze te worden bedreven. De doorvoer van de toevoer in de eenheid kan verhoogd worden of ook kan een grotere mate van omzetting gehandhaafd worden met een constante doorvoersnelheid van de toevoer. Het type omzetting, dat wil zeggen selectiviteit, is eveneens belangrijk, doordat een slechte selectiviteit resulteert in minder nafta, het gewenste gekraakte produkt, en meer gas en kooks maakt.

De koolwaterstoftoevoeren bewerkt in technische FCC-eenheden bevatten gewoonlijk zwavel, meestal "toevoerzwavel" genoemd. Gevonden werd, dat ongeveer 2 - 10% of meer van de toevoerzwavel in een koolwaterstoftoevoerstroom verwerkt in een FCC-systeem onveranderlijk wordt omgezet vanuit de toevoer naar de katalysatordeeltjes als een deel van de kooks gevormd op de katalysatordeeltjes tijdens het kraken. De zwavel afgezet op de katalysator, hierna aangeduid als "kookszwavel", wordt uit de kraakzone geleid naar de verkookste katalysator in de katalysatorregenerator. Ongeveer 2 - 10% of meer van de toevoerzwavel wordt continu overgebracht uit de kraakzone naar de katalysatorregeneratiezone in de verkookste katalysator. In een FCC-katalysatorregenerator wordt zwavel, aanwezig in de kooks, verbrand tezamen met de koolstof van de kooks en waterstof onder vorming van gasvormig zwaveldioxide en zwaveltrioxide, die doelmatig uit de regenerator verwijderd worden in het afvalgas.

Het grootste deel van de toevoerzwavel wordt geen kookszwavel in de kraakreactor. In plaats daarvan wordt deze toevoerzwavel omgezet tot normaal gasvormige zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide en koolstofoxysulfide of tot normaal vloeibare organische zwavelverbindingen. Al deze zwavelverbindingen worden meegevoerd met de dampvormige gekraakte koolwaterstofprodukten teruggewonnen uit de kraakreactor. Ongeveer 90% of meer van de toevoerzwavel wordt continu uit de

kraakreactor verwijderd in de stroom verwerkte gekraakte koolwaterstoffen met ongeveer 40 - 60% van deze zwavel in de vorm van waterstofsulfide. Voorzieningen worden gewoonlijk getroffen om waterstofsulfide te verwijderen uit de afvoer van de kraakreactor. Gewoonlijk wordt in een gasterugwinningseenheid een dampstroom met afvalgas met een zeer laag molecuulgewicht gescheiden van de C_3+ vloeibare koolwaterstoffen en het afvalgas wordt behandeld, bijvoorbeeld door wassen met een amine-oplossing, voor het verwijderen van het waterstofsulfide. Verwijdering van zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide uit de vloeibare afvoerstroom van een FCC-kraakreactor, bijvoorbeeld door wassen met amine, is relatief eenvoudig en goedkoop, met betrekking tot de verwijdering van zwaveloxiden uit een afvalgas van een FCC-regenerator volgens gebruikelijke methoden. Wanneer al het zwavel dat verwijderd moet worden uit stromen bij een FCC-behandeling teruggewonnen zouden kunnen worden in een enkele bewerking uitgevoerd bij het afvalgas van de reactor, kan bovendien van het gebruik van meervoudige zwavelterugwinningsbehandelingen in een FCC-eenheid worden afgezien, wat de kosten verlaagt.

Voorgesteld is de hoeveelheid zwaveloxiden in het afvalgas van een FCC-regenerator te verminderen door ontzwaveling van een koolwaterstoftoevoer in een afzonderlijke ontzwavelingseenheid voorafgaande aan het kraken of het afvoergas van de regenerator zelf te ontzwavelen volgens een gebruikelijke ontzwavelingsmethode van afvalgas, na de verwijdering ervan uit de FCC-regenerator. Het is duidelijk dat elk van de voorafgaande alternatieven een uitgebreide, verwerkingsbehandeling van buiten af vereist en grote kapitaal- en investeringskosten meebrengt.

Wanneer zwavel, gewoonlijk verwijderd uit de FCC-eenheid als zwaveloxiden in het afvalgas van de regenerator in plaats daarvan verwijderd wordt uit de kraakreactor als waterstofsulfide tezamen met de verwerkte gekraakte koolwaterstoffen, vormt de zwavel, op deze wijze verschoven van het afvalgas van de regenerator naar de afvoerstroom van de reactor eenvoudig een kleine toename in de grote hoeveelheid waterstofsulfide en organisch zwavel, dat onveranderlijk aanwezig is in de afvoerstroom van de reactor. De eventuele bijkomende kleine kosten van verwijdering van zelfs zo veel als 5 - 15% meer waterstofsulfide uit een afvalgas van een FCC-reactor met beschikbare middelen is aanzienlijk minder dan de kosten van verlaging van het zwaveloxidenniveau van het afvalgas door een gescheiden ontzwaveling van de toevoer. De huidige technische faciliteiten voor

verwijdering van waterstofsulfide uit afvalgas van de reactor kunnen in de meeste, zo niet alle gevallen eventuele extra waterstofsulfide hanteren, die zouden worden toegevoegd aan het afvalgas, wanneer de zwavel, gewoonlijk afgevoerd in het afvalgas van de regenerator in hoofdzaak geheel zal worden verschoven voor het vormen van waterstofsulfide in het afvalgas van het FCC-reactor. Het is dientengevolge gewenst vrijwel alle toevoerzwavel te leiden in de verwijderingsweg van de vloeibaar gemaakte gekraakte produkten uit de kraakreactor en daarbij de hoeveelheid zwaveloxiden in het afvalgas van de regenerator te verminderen.

Er is bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 3.699.037 voorgesteld de hoeveelheid zwaveloxide in het afvalgas van een FCC-regenerator te verminderen door toevoeging van deeltjes van metaaloxiden en/of -carbonaten van groep IIA van het Periodieke Systeem, zoals dolomiet, MgO of $CaCO_3$, aan de circulerende katalysator in een FCC-eenheid. De metalen van groep IIA reageren met de zwaveloxiden in het afvalgas onder vorming van vaste zwavel bevattende verbindingen. De metaaloxiden van groep IIA missen fysische sterkte. Ongeacht de grootte van de toegevoegde deeltjes worden zij snel verminderd tot fijne produkten door afschuiving en gaan snel uit de FCC-eenheid met de fijne katalysatordeeltjes. Aldus is de toevoeging van dolomiet en dergelijke materialen van groep IIA in hoofdzaak een één-trapsproces en relatief grote hoeveelheden produkt dienen continu te worden toegevoegd teneinde het niveau van zwaveloxiden in het afvalgas te verminderen.

Er is eveneens voorgesteld, bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 3.835.031, de hoeveelheid zwaveloxiden in een afvalgas van een FCC-regenerator te verminderen door metaaloxiden van groep IIA te impregneren op een gebruikelijke siliciumoxide-aluminiumoxide-kraakkatalysator. Het afschuivingsprobleem, dat ontmoet wordt bij toepassing van metalen van groep IIA, die niet op een drager zijn aangebracht, wordt daarbij verminderd. Echter is gebleken, dat metaaloxiden van groep IIA, zoals magnesiumoxide, indien toegepast als een component van kraakkatalysatoren, een tamelijk uitgesproken ongewenst effekt hebben op de activiteit en de selectiviteit van de kraakkatalysatoren. De toevoeging van een metaal van groep IIA aan een kraakkatalysator resulteert in twee bijzonder opmerkelijke ongunstige gevolgen met betrekking tot de resultaten verkregen bij het kraken zonder aanwezigheid van metalen van groep IIA: (1) de opbrengst aan vloeibare koolwaterstoffraktie is aanzienlijk verminderd, gewoonlijk

met meer dan 1 vol.% van het toevoervolume en (2) het octaangetal van de benzine- of de naftafraktie (kooktrajekt 24 - 221°C) is aanzienlijk verminderd. Beide van de hiervoor vermelde nadelige gevolgen zijn ernstig nadelig voor de ekonomische levensvatbaarheid van een FCC-kraakbewerking, zodat zelfs volledige verwijdering van zwaveloxiden uit het afvalgas van de regenerator gewoonlijk niet de gelijktijdige verliezen in opbrengst en octaangetal zal compenseren, die resulteren uit toevoeging van metalen van groep IIA aan een FCC-katalysator.

Aluminiumoxide is een component geweest van vele FCC-katalysatoren en kraakkatalysatoren van een bewegend bed, evenwel gewoonlijk in een innige chemische combinatie met ten minste 40 gew.% siliciumoxide. Aluminiumoxide zelf heeft een lage zuurgraad en is in het algemeen als ongewenst opgevat voor gebruik als kraakkatalysator. De stand der techniek leert dat aluminiumoxide niet selectief is, dat wil zeggen de gekraakte koolwaterstofprodukten gewonnen uit een FCC of andere kraakeenheid onder toepassing van een aluminiumoxidekatalysator zouden geen wenselijke waardevolle produkten geven, maar zouden bijvoorbeeld relatief grote hoeveelheden C_2 en lichtere koolwaterstofgassen bevatten.

In het Amerikaanse octrooischrift 4.071.436 wordt het gebruik beschreven van aluminiumoxide voor het verminderen van de hoeveelheid zwaveloxiden in het afvalgas gevormd tijdens de regeneratie van een kraakkatalysator. Het aluminiumoxide kan gebruikt worden in de vorm van een deeltjesvormige vaste stof gemengd met kraakkatalysatordeeltjes. In sommige gevallen is aluminiumoxide, aanwezig in de kraakkatalysatordeeltjes eveneens geschikt; echter is aluminiumoxide aanwezig in gebruikelijke kraakkatalysatoren gewoonlijk niet erg actief, aangezien het grondig gemengd is met een grote fraktie siliciumoxide.

In de Amerikaanse octrooischriften 4.115.250 en 4.115.251 wordt het synergistisch gebruik beschreven van oxydatie bevorderende metalen voor koolstofmonoxideverbranding in combinatie met het gebruik van aluminiumoxide voor het verminderen van de hoeveelheid zwaveloxiden in afvalgas van een kraakkatalysatorregenerator. Wanneer aluminiumoxide en sterk actieve oxydatie bevorderende metalen beide aanwezig zijn in hetzelfde deeltje is het aluminiumoxide in het deeltje niet werkzaam voor het verwijderen van zwaveloxiden uit het afvalgas van de regenerator, in het bijzonder bij aanwezigheid van zelfs een kleine hoeveelheid koolstofmonoxide. Wanneer anderzijds het aluminium-

oxide en het de verbranding bevorderende metaal worden gebruikt op afzonderlijke deeltjes, die met elkaar circuleren in een kraaksysteem in een fysisch mengsel, kan het vermogen van het aluminiumoxide om het gehalte zwaveloxiden in het afvalgas te verminderen, aanzienlijk vergroot worden.

Bij het verlagen van het gehalte zwaveloxiden in afvalgas van een katalysatorregenerator onder toepassing van aluminiumoxide, zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.017.436, 4.115.250 en 4.115.251 in een katalytisch kraaksysteem onder technische bedrijfsomstandigheden, is nu opgemerkt, dat silicium en siliciumverbindingen, in het bijzonder siliciumoxide, in de deeltjesvormige katalysator, gebruikt in een katalytisch kraaksysteem, een onverwacht schadelijk effekt kan uitoefenen op de activiteit en stabiliteit van aluminiumoxide aanwezig in deeltjes anders dan de katalysatordeeltjes in de deeltjesvormige voorraad, met betrekking tot de capaciteit en de reactiesnelheid van het aluminiumoxide bij het vormen van zwavel bevattende vaste stoffen in een katalysatorregenerator. Silicium aanwezig in zeolietachtige kristallijne aluminosilicaten migreert blijkbaar niet in enige wezenlijke mate en veroorzaakt daarom geen aluminiumdeactivering. Het was voorheen bekend, dat verontreiniging van aluminiumoxide met siliciumoxide een probleem vormde wanneer het siliciumoxide chemisch gecombineerd werd met aluminiumoxide voorafgaande aan de toevoer aan een circulerende voorraad vaste deeltjes, of meer in het algemeen, wanneer het siliciumoxide reeds aanwezig was in dezelfde deeltjes als het aluminiumoxide. Gevonden werd nu, dat onder de omstandigheden aangetroffen bij technische katalytische kraak- en regeneratiesystemen, siliciumoxide kan migreren uit deeltjes met een hogere siliciumconcentratie naar deeltjes met een lagere siliciumoxideconcentratie of in het geheel geen siliciumoxideconcentratie tijdens de circulatie van een mengsel van dergelijke deeltjes in een kraaksysteem. Siliciumoxide, dat onderhevig is aan een dergelijke migratie, kan "amorf" of "niet-kristallijn" siliciumoxide genoemd worden om het te onderscheiden van siliciumoxide in de vorm van zeolietachtige kristallijne aluminosilicaten, dat relatief stabiel is en onderhevig is aan weinig of geen migratie tussen deeltjes onder technische FCC-bedrijfsomstandigheden. Verondersteld wordt, dat het silicium meegevoerd wordt tussen deeltjes in de hete gassen, zoals stoom, die in de katalytische kraaksystemen aanwezig zijn. De onderhavige uitvinding is ten dele gericht op het overwinnen van het probleem van deactivering van alu-

miniumoxide resulterend uit siliciumoxide-migratie vanuit deeltjes met een hoog siliciumoxidegehalte naar aluminiumoxide bevattende deeltjes in de deeltjesvormige vaste stoffen-voorraad in een katalytisch kraaksysteem.

Bij een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt een verbetering verschaft bij een werkwijze voor het kraken van een zwavel bevattende koolwaterstofstroom bij afwezigheid van extern toegevoerde moleculaire waterstof, die de trappen inhoudt van (a) circulatie van een voorraad deeltjesvormige vaste stoffen, die zure kraakkatalysatordeeltjes bevatten, tussen een kraakzone en een katalysatorregeneratiezone; (b) het kraken van de zwavel bevattende koolwaterstofstroom in de kraakzone in aanraking met de kraakkatalysatordeeltjes, waarbij de katalysatordeeltjes ten minste 20 gew.% van een siliciumbestanddeel bevatten, berekend als siliciumdioxide en onder uitsluiting van silicium in de vorm van zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat, in een kraakzone bij kraakomstandigheden met inbegrip van een temperatuur in het trajekt van 425°C - 700°C, waarbij zwavel bevattende kooks wordt afgezet op de katalysatordeeltjes en verwijdering van de koolwaterstofstroom uit de kraakzone; (c) het brengen van kooks bevattende katalysatordeeltjes uit de kraakzone en een zuurstof bevattend gas naar de katalysatorregeneratiezone, het verbranden van de zwavel bevattende kooks daarin bij een temperatuur in het trajekt van 538°C - 816°C onder vorming van een afvalgas, dat zwaveloxiden bevat, en verwijdering van het afvalgas uit de katalysatorregeneratiezone; (d) het vormen van een zwavel bevattende vaste stof in de regeneratiezone door reactie van de zwaveloxiden met aluminiumoxide in ten minste één deeltjesvormige vaste stof in de deeltjesvormige vaste stoffen-voorraad anders dan de katalysatordeeltjes, waarbij de deeltjesvormige vaste stof minder dan 20 gew.% silicium, berekend als siliciumoxide, bevat; (e) het terugleiden van de verkregen van kooks bevrijde katalysatordeeltjes uit de katalysatorregeneratiezone voor het contact met de koolwaterstofstroom in de kraakzone en (f) het vormen van waterstofsulfide in de kraakzone door de zwavel bevattende vaste stof in aanraking te brengen met de koolwaterstofstroom; waarbij de methode voor het verminderen van de vergiftiging van aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof voor reactie met zwaveloxiden veroorzaakt wordt door migratie van silicium op een siliciumverbinding uit de katalysatordeeltjes op de deeltjesvormige vaste stof, met het kenmerk, dat in de deeltjesvormige vaste stof 100 gew.dln per miljoen tot 1,0 gew.%,

betrokken op de hoeveelheid aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof en berekend op elementaire basis, van een promotor wordt toegepast, die ten minste één element of verbinding van een element bevat gekozen uit natrium, mangaan en fosfor.

Zwaveloxiden kunnen uit het afvalgas van de regenerator verwijderd worden door omzetting met aluminiumoxide met een groot specifiek oppervlak aanwezig in deeltjes anders dan de katalysator, gecirculeerd in een fysisch mengsel met siliciumachtige katalysatordeeltjes in een kraaksysteem. Silicium en/of siliciumverbindingen, zoals siliciumoxide, migreren vanuit de katalysatordeeltjes naar de aluminiumoxidedeeltjes, in het bijzonder in een stoom bevattende atmosfeer, zoals een katalysatorstripper of regenerator. Vergiftiging van de actieve aluminiumoxidecomponent door verontreiniging met siliciumoxide, dat uit de katalysatordeeltjes migreert, wordt verminderd volgens de onderhavige uitvinding door toepassing van aluminiumoxide bevattende deeltjes, die ten minste één element of verbinding van een element gekozen uit natrium, mangaan en fosfor bevatten. Gevonden werd, dat actief aluminiumoxide ten minste een deel van zijn vermogen om te reageren met zwaveloxiden verliest, indien het verontreinigd is met migrerend siliciumoxide. Het activiteitsverlies kan in hoofdzaak worden verminderd door opname van ten minste één van de hiervoor vermelde elementen, of een verbinding daarvan, in de aluminiumoxide bevattende deeltjes.

De onderhavige uitvinding wordt toegepast in verband met een kraakproces met vloeibare katalysator voor het kraken van koolwaterstoftoevoeren. Dezelfde koolwaterstoftoevoeren, die gewoonlijk verwerkt worden in technische FCC-systemen kunnen verwerkt worden in een kraaksysteem onder toepassing van de onderhavige uitvinding. Tot geschikte toevoeren behoren bijvoorbeeld aardoliedestillaten of residuen, hetzij ruw of ten dele geraffineerd. Synthetische toevoeren zoals koololiën en lei-oliën zijn eveneens geschikt.

Geschikte toevoeren koken gewoonlijk in het trajekt van ongeveer 200°C - 600°C of hoger. Een geschikte toevoer kan in kringloop gebrachte koolwaterstoffen bevatten, die reeds aan een kraakbehandeling zijn onderworpen.

De kraakkatalysatoren, waarmee de onderhavige uitvinding wordt toegepast, zijn die, die een aanzienlijke concentratie siliciumoxide bevatten en die door de deskundige herkend worden als geschikt zuur en actief voor het katalytisch kraken van koolwaterstoffen bij aanwezigheid van extern toegevoerde moleculaire waterstof. De uit-

vinding is het meest geschikt in verband met katalysatoren, die ten minste 20 gew.% siliciumoxide bevatten, in het bijzonder ten minste 30 gew.% siliciumoxide, onder uitsluiting van siliciumoxide in de vorm van zeolietachtige kristallijne aluminosilicaten. Siliciumoxide is in het algemeen ingesloten in technisch toegepaste kraakkatalysatoren in combinatie met één of meer andere anorganische oxiden zoals aluminiumoxide, magnesiumoxide, enz. Vele technische katalysatoren bevatten tegenwoordig een zeolietcomponent tezamen met een niet-kristallijn siliciumoxide-aluminiumoxide of siliciumoxide bevattende kleimatrix. Katalysatoren van het niet-zeoliettype met inbegrip van siliciumoxide, zoals amorfe siliciumoxide-aluminiumoxiden, siliciumoxide-magnesiumoxiden, kleisoorten, enz., vallen evenwel eveneens binnen het kader van de uitvinding. Bijzonder geschikte kraakcomponenten zijn de zure, zeolietachtige kristallijne aluminosilicaten, zoals de faujasieten van het X-type en Y-type, bij voorkeur in de waterstofvorm, de zeldzame aardmetaalvorm of een andere gelijke stabiele vorm. Zeolietachtige kristallijne aluminosilicaten, zijn zure kraakcomponenten, die de voorkeur verdienen, doordat silicium ingesloten in zeolieten niet bijzonder vatbaar is voor migratie tussen deeltjes tijdens het gebruik bij het katalytisch kraken en dus niet bijdraagt aan vergiftiging van de aluminiumoxide-activiteit voor zwaveloxidenverwijdering uit afvalgas. Bij voorkeur bevat de voorraad deeltjesvormige vaste stoffen toegepast in een systeem bij een uitvoeringsvorm van de uitvinding ten minste 75 gew.% deeltjes, die 5 - 30 gew.% van een zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat bevatten. Anderzijds kunnen zure, niet-kristallijne katalysatoren zoals siliciumoxide-aluminiumoxiden gebruikt worden. Het kan bijvoorbeeld op ekonomische gronden gewenst zijn een mengsel te gebruiken van kraakkatalysatoren, waarvan er één ten minste een zeolietachtige kraakcomponent bevat, terwijl de andere slechts relatief goedkoop amorf siliciumoxide-aluminiumoxide bevat, bijvoorbeeld in systemen, waarbij katalysatoren frequent moeten worden toegevoegd als gevolg van grote metaalgehalten van de toevoer of dergelijke.

Een zeoliet bevattende kraakkatalysatorcomponent kan gevormd worden door behandeling van kaolienklei, zoals door suspenderen van de klei, sorteren naar grootte en sproeidrogen, gevolgd door behandeling met alkali bij verhoogde temperatuur gedurende een voldoende tijd om een fraktie van het gewenste zeoliet te ontwikkelen in de behandelde klei, waarbij de klei als matrix fungeert. De zeolietcomponent in de deeltjes kan vervolgens desgewenst worden omgezet door

ionenuitwisseling tot de ammoniumvorm en/of zeldzame aardvorm. Vanzelfsprekend is er gewoonlijk nog een aanzienlijk niet kristallijn siliciumoxidegehalte in katalysatoren, die op deze wijze worden bereid. Het zeoliet kan ook afzonderlijk bereid worden en aan de gewenste matrix of het bindmiddelmateriaal worden toegevoegd. Gebruikelijke bindmiddelen zoals kleisoorten,met zuur behandelde kleisoorten, synthetische siliciumoxide-aluminiumoxide-cogelen, enz., kunnen als bindmiddel of als component van het bindmiddel gebruikt worden.

Kraakomstandigheden toegepast bij het kraken of de omzettingstrap in een FCC-systeem worden veelal ten dele verschaft door voorverhitting of warmte-uitwisseling van koolwaterstoftoevoeren om deze op een temperatuur van ongeveer 315 - 400°C te brengen, voordat zij in de kraakzone worden gebracht; echter is voorverhitting van de toevoer niet essentieel. Tot kraakomstandigheden, die gewoonlijk worden toegepast behoren een katalysator/koolwaterstof-gewichtsverhouding van ongeveer 3 - 10. Een koolwaterstofgewicht ruimtesnelheid in de kraakzone van ongeveer 5 - 50 per uur wordt bij voorkeur gebruikt. De gemiddelde hoeveelheid kooks aanwezig in de katalysator na contact met de koolwaterstoffen in de kraakzone, wanneer de katalysator naar de regenerator wordt geleid, ligt bij voorkeur tussen ongeveer 0,5 gew.% en ongeveer 2,5 gew.%, ten dele afhankelijk van het koolwaterstofgehalte van de geregenereerde katalysator bij het bijzondere systeem, alsmede de warmtebalans van het bijzondere systeem.

De katalysatorregeneratiezone, gebruikt in een FCC-systeem, onder toepassing van een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding kan van elk gebruikelijk ontwerp zijn. Bij voorkeur wordt de totale druk in de regeneratiezone gehandhaafd op ten minste 140 kPa. De gasvormige atmosfeer in de regeneratiezone omvat gewoonlijk een mengsel van gassen in concentraties, die variëren volgens de plaats binnen de regenerator. De concentraties van gassen variëren ook volgens de kooksconcentratie op de katalysatordeeltjes, die de regenerator binnentreden, en volgens de hoeveelheid moleculaire zuurstof en stoom, die in de regenerator komt. In het algemeen bevat de gasvormige atmosfeer in een regenerator 5 - 25% stoom, variërende hoeveelheden zuurstof, koolstofmonoxide, koolstofdioxide en stikstof. De onderhavige uitvinding is toepasbaar in gevallen, waarbij een zuurstof bevattend en stikstof bevattend gas, zoals lucht, wordt toegepast voor de verbranding van kooks in de katalysatorregenerator. Zoals voor de deskundige duidelijk zal zijn, wordt lucht in hoofdzaak onverander-

lijk toegepast voor het verschaffen van de zuurstof, die vereist is voor de verbranding in FCC-regeneratoren.

Zwaveloxiden worden uit het afvalgas in een katalysatorregeneratiezone verwijderd door reactie van zwaveloxiden, bijvoorbeeld zwaveltrioxide, met aluminiumoxide in de regeneratiezone. Het aluminiumoxide, dat actief is voor reactie met zwaveloxiden, heeft gewoonlijk een specifiek oppervlak van ten minste 50 m^2/g, bijvoorbeeld gamma- of eta-aluminiumoxide. Een geschikt aluminiumoxide dient niet in een innige combinatie te zijn met meer dan 20 gew.% siliciumoxide, betrokken op de aluminiumoxide en siliciumoxideconcentraties in een gegeven deeltje en bij voorkeur zijn de gebruikte aluminiumoxide bevattende deeltjes in hoofdzaak vrij van menging met siliciumoxide. Aluminiumoxide van elke bron is geschikt voor toepassing bij de onderhavige werkwijze, wanneer het een gemiddelde van ongeveer 0,1 - 100 gew.% "reactief aluminiumoxide" bevat, zoals bepaald door behandeling van deeltjes, die het aluminiumoxide bevatten, met de volgende trappen:

(1) het leiden van een stroom van een gasmengsel, dat 10 vol.% water, 1 vol.% waterstofsulfide, 10 vol.% waterstof en 79 vol.% stikstof bevat, over het vaste deeltje op continue wijze bij een temperatuur van 650°C en atmosferische druk tot het gewicht van het vaste deeltje praktisch constant is;

(2) het leiden van een stroom van een gasmengsel, dat 10 vol.% water, 15 vol.% koolstofdioxide, 2 vol.% zuurstof en 73 vol.% stikstof bevat, over het vaste deeltje verkregen bij trap (1) bij een temperatuur van 650°C en atmosferische druk tot het gewicht van het vaste deeltje praktisch constant is, welk gewicht van het deeltjes op dit moment wordt aangeduid als "Wa"; en

(3) het leiden van een stroom van een gasmengsel, dat 0,05 vol.% zwaveldioxide bevat, en bovendien dezelfde gassen in dezelfde verhoudingen als gebruikt bij trap (2), over het vaste deeltje verkregen bij trap (2) bij een temperatuur van 650oC en atmosferische druk tot het gewicht van het vaste deeltje praktisch constant is, welk gewicht van het vaste deeltje op dit tijdstip wordt aangeduid als "Ws".

De gewichtsfraktie reactief aluminiumoxide in het vaste deeltje, aangeduid met "Xa", wordt bepaald door de formule

$$Xa = \frac{Ws-Wa}{Wa} \times \frac{\text{mol.gew. aluminiumoxide}}{3 \times \text{mol.gew. zwaveltrioxide}}.$$

Het aluminiumoxide, dat gebruikt wordt bij uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding, wordt opgenomen in deeltjesvormige vaste stoffen anders dan katalysatordeeltjes, die fysisch geschikt

zijn voor circulatie in het kraaksysteem. Geschikte deeltjes hebben gewoonlijk een aluminiumoxidegehalte van ten minste 80 gew.% en bij voorkeur is het aluminiumoxidegehalte van dergelijke deeltjes 90 gew.% of meer. Bij een uitvoeringsvorm, die in het bijzonder de voorkeur verdient, bestaan de aluminiumoxide bevattende deeltjes uit gamma-aluminiumoxide. Aluminiumoxide kan gevormd worden tot deeltjes van geschikte grootte voor circulatie met FCC-katalysator in een FCC-systeem door sproeidrogen, fijn maken van grotere deeltjes, enz.

Bij het uitvoeren van de uitvinding worden aluminiumoxide bevattende deeltjes in het kraaksysteem gebracht en gecirculeerd in fysisch mengsel met siliciumoxide bevattende kraakkatalysator. De hoeveelheid afzonderlijke, aluminiumoxide bevattende deeltjes, toegepast in de voorraad deeltjesvormige vaste stoffen is bij voorkeur 25 gew.% of minder van de totale voorraad deeltjesvormige vaste stoffen, die in het kraaksysteem circuleren. De toevoeging van een hoeveelheid aluminiumoxide tussen 1,0 en 25 gew.% van de totale voorraad deeltjesvormige vaste stoffen verdient in het bijzonder de voorkeur. De grootte, vorm en dichtheid van de afzonderlijke, aluminiumoxide bevattende deeltjes, gecirculeerd gemengd met katalysatordeeltjes, is bij voorkeur zodanig, dat de aluminiumoxide bevattende deeltjes in hoofdzaak op dezelfde wijze circuleren als de gebruikelijke katalysatordeeltjes in het bijzondere kraaksysteem, bijvoorbeeld worden parels gebruikt in een parelkatalysatoreenheid met bewegend bed, terwijl deeltjes met een diameter van 50 - 100 /um zeer geschikt zijn in een FCC-eenheid. Aluminiumoxide reageert met zwaveltrioxide of zwaveldioxide en zuurstof in de kraakkatalysatorregenerator voor het vormen van ten minste één zwavel bevattende vaste stof, zoals een sulfaat van aluminium. Op deze wijze worden zwaveloxiden uit de regeneratoratmosfeer verwijderd en worden niet uit de regenerator geloosd in het afvalgas.

Deeltjes, die het vaste aluminium- en zwavel-bevattende materiaal bevatten, worden in de kraakzone geleid tezamen met de andere deeltjesvormige vaste stoffen, zoals geregenereerde katalysator. In de kraakzone wordt aluminiumoxide geregenereerd en wordt waterstofsulfide gevormd door reactie van zwavel in de zwavel bevattende vaste stof door de zwavel bevattende vaste stof in aanraking te brengen met de stroom koolwaterstof, die in de kraakinrichting behandeld wordt. Naast de vorming van waterstofsulfide kan de reactie tussen de zwavel en aluminium bevattende vaste stof en de koolwaterstoftoe-

voer enkele andere zwavelverbindingen voortbrengen zoals koolstofoxysulfide, organische sulfiden, enz., die onder de kraakomstandigheden in de dampfase zijn. Het verkregen waterstofsulfide en andere zwavelverbindingen in de dampfase verlaten de kraakzone als een deel van de stroom gekraakte koolwaterstoffen, tezamen met een veel grotere hoeveelheid zwavelverbindingen in de dampfase, die direkt gevormd zijn uit zwavel in de koolwaterstoftoevoer tijdens de kraakreacties. Afvalgas, dat vervolgens gescheiden wordt van de gekraakte koolwaterstofstroom omvat dus waterstofsulfide, direkt gevormd uit de toevoerzwavel en waterstofsulfide gevormd door reactie van de zwavel en aluminium bevattende vaste stof met de koolwaterstofstroom in de kraakzone.

Gevonden werd, dat door opname van ten minste één van de componenten natrium, mangaan of fosfor in de aluminiumoxide bevattende deeltjes, toegepast voor omzetting met zwaveloxiden, deactivering van het aluminiumoxide voor reactie met SO_x, veroorzaakt door siliciumoxidemigratie, aanzienlijk kan worden verminderd. Hoewel natrium, mangaan en fosfor, of verbindingen daarvan, de meest geschikte materialen zijn voor toevoeging aan aluminiumoxide voor het voorkomen van deactivering door het migreren van siliciumoxide, kunnen verschillende andere materialen een positief effekt hebben in vele gevallen. Hiertoe behoren lithium, kalium, nikkel, lanthaan, tin en ijzer. Anderzijds lijken de laatstgenoemde materialen niet zo effektief te zijn als natrium, mangaan of fosfor, zoals beoordeeld uit gegegevens, die thans beschikbaar zijn.

De natrium, mangaan of fosforcomponent kan op elke geschikte wijze gecombineerd worden met het aluminiumoxide. Bijvoorbeeld kan een water oplosbare verbinding ingevoerd worden in deeltjes, die aluminiumoxide bevatten, door waterige impregnering. Het gewenste materiaal kan gemengd worden met aluminiumoxide voorafgaande aan de vorming, zoals door droog mengen, gezamenlijk grondig malen en mengen of dergelijke. De hoeveelheid toegevoegd natrium, mangaan of fosfor is op elementbasis gewoonlijk ten minste 100 gew.dln per miljoen van het aluminiumoxide. De maximale hoeveelheid toegevoegd bedraagt 1,0 gew.%. Bij voorkeur wordt niet meer dan 0,5 gew.% van de promotor opgenomen in het aluminiumoxide op elementbasis. De concentraties van promotor zijn gebaseerd op het aluminiumoxidegehalte van de aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof. De deskundige zal opmerken, dat het aluminiumoxide gecombineerd kan zijn als mengsel, deeltjes-vormige verpakking of dergelijke, met andere materialen zo-

als andere poreuze anorganische oxiden, bijvoorbeeld chroomoxide, magnesiumoxide, titaanoxide, enz.

Verrassenderwijze werd gevonden, dat concentraties van natrium, mangaan of fosfor in aluminiumoxide van 0,1 gew.% meer effektief zijn bij het voorkomen van deactivering van het aluminiumoxide met siliciumoxide dan hogere concentraties zoals 0,5 gew.% of meer.

Voorbeeld I.

Monsters van deeltjesvormig aluminiumoxide geïmpregneerd met in water oplosbare zouten van verschillende promotors werden bereid. Het toegepaste aluminiumoxide was Reynolds RH-30, een in de handel verkrijgbaar produkt. Twee monsters aluminiumoxide, die elke promotor bevatte, werden bereid, één dat 0,1 gew.% promotor en het ander, dat 0,5 gew.% promotor bevatte. Als monsters werden bereid door waterige impregnering met een in water oplosbaar zout. Elk monster werd in droge lucht 4 uren bij 593°C gecalcineerd.

Voorbeeld II.

0,5 g Van elk monster bereid zoals beschreven in voorbeeld I werd fysisch gemengd met 4,5 g van een evenwicht zeoliet bevattende FCC-katalysator van een in de handel verkrijgbaar type, die ongeveer 37 gew.% siliciumoxide bevat, onder uitsluiting van siliciumoxide in de vorm van een zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat. Elk van de katalysator-aluminiumoxidedeeltje mengsels werd vervolgens 6 uren bij 650°C gestoomd voor het opwekken van siliciumoxidemigratie van de katalysatordeeltjes naar de aluminiumoxidedeeltjes. De reactiesnelheden van de gestoomde monsters van aluminiumoxide werden vervolgens bepaald door thermogravimetrische analyse volgens de volgende methode: (1) een deel van elk gestoomd katalysator-aluminiumoxidemengsel werd tot 650°C verhit in een stromende atmosfeer, die 2 vol.% O_2, 15 vol.% CO_2 en 10 vol.% H_2O in N_2 bevatte tot het gewicht van het monster constant was; (2) de atmosfeersamenstelling werd gewijzigd tot 10 vol.% H_2 en 10 vol.% H_2O in N_2 en gehandhaafd tot het gewicht van het monster constant was; (3) de atmosfeer werd teruggebracht tot de samenstelling, die gebruikt wordt bij trap (1) en gehandhaafd tot het gewicht van het monster constant was en (4) 0,2 vol.% SO_2 werd aan de atmosfeer toegevoegd en de gewichtstoename gedurende 6 minuten blootstelling aan SO_2 werd gemeten. De reactiesnelheid voor de monsters wordt gedefinieerd als de gemiddelde gewichtstoename per minuut voor de eerste 6 minuten gedeeld door het totale gewicht van het monster na trap (3). De resultaten voor elk promotor bevattend aluminiumoxide, voor een controlemonster van geen promotor bevattend alu-

miniumoxide en voor een monster katalysator zonder aluminiumoxide-deeltjes zijn opgenomen in tabel A. Onder verwijzing naar tabel A blijkt dat natrium, mangaan en fosforpromotors een aanzienlijk hogere activiteit verschaffen voor reactie met SO_x nadat een monster is onderworpen aan siliciumoxidemigratie dan de andere onderzochte promotors, in het bijzonder in de monsters die 0,1 gew.% promotor bevatten.

Tabel A.

Promotor	Snelheid (dpm/minuut)	
	0,1 gew.%	0,5 gew.%
fosfor	77	66
mangaan	71	63
natrium	74	68
nikkel	69	61
lanthaan	64	64
tin	60	62
ijzer	64	67
koper	66	61
vanadium	62	43
titaan	63	51
magnesium	60	56
cerium	59	54
lood	52	59
boor	53	46
molybdeen	46	50
arseen	57	52
geen	54	54
alleen katalysator	51	51.

Voorbeeld III.

Voor vergelijkingsdoeleinden met de aluminiumoxidedeeltjes toegepast voor de verbetering van de uitvinding, werden deeltjes silicagel met natrium of mangaan geïmpregneerd. Het gebruikte silicagel was Davison kwaliteit 70 gel gezeefd tot 0,044-0,15 mm. Vier monsters silicagel werden geïmpregneerd met een water bevattende oplossing van natriumnitraat of mangaan-nitraat in voldoende hoeveelheden om een monster te geven, dat 0,1 gew.% natrium, 0,5 gew.% natrium, 0,1 gew.% mangaan en 0,5 gew.% mangaan bevat.

Voorbeeld IV.

Een monster van 0,5 g van de gewone gel werd gemengd met 4,5 g van dezelfde evenwicht zeoliet bevattende FCC-katalysator toegepast

bij de proeven van voorbeeld II. Vier mengsels werden samengesteld, die elk 4,5 g van de FCC-katalysator en 0,5 g van de silicagel bevatten, welk silicagel 0,1 gew.% Na, 0,5 gew.% Na, 0,1 gew.% Mn of 0,5 gew.% Mn bevat. De vijf mengsels, bereid zoals beschreven, werden elk 96 uren bij 650°C gestoomd. De eventuele reactiesnelheid voor reactie met zwaveloxiden werd vervolgens gemeten volgens dezelfde methode zoals beschreven in voorbeeld II. De resultaten voor de niet gemengde katalysator en elk van de vijf mengsels zijn in tabel B opgenomen.

Tabel B.

Promotor	Snelheid (dpm/minuut)	
	0,1 gew.%	0,5 gew.%
niet gemengde katalysator	51	51
katalysator met gewone silicagel	29	29
met mangaan geïmpregneerd	40	37
met natrium geïmpregneerd	31	27.

Onder verwijzing naar tabel B blijkt duidelijk, dat alle silicagelmengsels aanzienlijk slechter waren voor reactie met zwaveloxiden dan de FCC-katalysator alleen.

Uitvoeringsvoorbeeld.

Een gebruikelijk technisch FCC-verwerkingssysteem met een capaciteit van ongeveer 3500 m^3 per dag wordt toegepast. De gebruikte toevoer is een mengsel van koolwaterstoffen met een kooktrajekt van 304 - 593°C met een zwavelgehalte van 0,85 gew.%. In de kraakreactor wordt een combinatie toegepast van stijgbuis en dicht-bed-kraking. De toegepaste kraakomstandigheden omvatten een gemiddelde temperatuur van de reactor van ongeveer 495°C, een koolwaterstofgewicht ruimtesnelheid van ongeveer 5 per uur en een omzettingssnelheid (toevoer omgezet tot 220°C) van ongeveer 85%. De katalysator wordt gecirculeerd met een snelheid van ongeveer 8000 kg/minuut met een totale voorraad van ongeveer 154.000 kg. De gebruikte katalysator bevat zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat type Y, gedispergeerd in een niet kristallijne silicium-aluminiumoxidematrix. Een gescheiden verbrandingspromotor wordt gebruikt om volledige verbranding in de regenerator te krijgen. De siliciumoxideconcentratie in de katalysator, onder uitsluiting van siliciumoxide in de vorm van zeoliet, bedraagt ongeveer 40 gew.%. De uitgeputte katalysator bevat ongeveer 0,8 gew.% kooks en de kooks bevat ongeveer 0,7 gew.% zwavel. Tot de regeneratie-omstandigheden behoren een temperatuur van ongeveer 670°C. Na de regeneratie bevat de katalysator ongeveer 0,2 gew.% kooks.

8005244

Voorafgaande aan de toevoeging van aluminiumoxide aan de circulerende voorraad voor de reactie met SO_x, bevat het afvalgas, verwijderd uit de katalysatorregenerator ongeveer 300 vol.dln per miljoen SO_x, berekend als SO_2. Voor vergelijkingsdoeleinden wordt eerst een onbehandeld deeltjesvormig gamma-aluminiumoxide gebruikt voor de verwijdering van SO_x uit het afvalgas van de regenerator. Voldoende aluminiumoxide wordt toegevoerd en in kringloop gebracht voor het verschaffen van 10 gew.% van de voorraad deeltjesvormige vaste stoffen. De hoeveelheid SO_x aanvankelijk verwijderd uit het afvalgas is relatief hoog, maar over een periode van vijf dagen bedrijf wordt waargenomen dat migratie van siliciumoxide uit de kraakkatalysatordeeltjes de activiteit van het aluminiumoxide vermindert, zodat het volume SO_x in het afvalgas toeneemt tot ongeveer 220 vol.dln per miljoen. Volgens de uitvinding wordt het geen promotor bevattend aluminiumoxide onttrokken aan het FCC-systeem en deeltjes van aluminiumoxide, die 0,1 gew.% fosfor als promotor bevatten, worden toegevoegd in een voldoende hoeveelheid om 10 gew.% van de voorraad deeltjesvormige vaste stoffen in het FCC-systeem te geven. Het promotor bevattende aluminiumoxide is bereid door sproeidrogen van aluminiumoxide en daarop volgende waterige impregnering van een ammoniumfosfaatoplossing. Na toevoeging van het fosfor bevattende aluminiumoxide wordt opnieuw gevonden dat de hoeveelheid SO_x, aanvankelijk verwijderd uit het afvalgas van de regenerator, relatief hoog is. Na een bedrijf van 5 dagen wordt een aanzienlijk lagere deactivering door siliciumoxidemigratie van het fosforpromotor bevattende aluminiumoxide waargenomen dan gevonden werd bij toepassing van het geen promotor bevattende aluminiumoxide, resulterend in een gehalte SO_x in het afvalgas van slechts 140 vol.dln per miljoen.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het kraken van een zwavel bevattende koolwaterstofstroom bij afwezigheid van extern toegevoerde moleculaire waterstof, die de volgende trappen omvat (a) het in kringloop brengen van een voorraad deeltjesvormige vaste stoffen met inbegrip van zure kraakkatalysatordeeltjes tussen een kraakzone en een katalysatorregeneratiezone; (b) het kraken van de zwavel bevattende koolwaterstofstroom in de kraakzone in contact met de kraakkatalysatordeeltjes, welke katalysatordeeltjes ten minste 20 gew.% van een siliciumcomponent, berekend als siliciumdioxide en onder uitsluiting van silicium in de vorm van zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat bevatten, in een kraakzone bij kraakomstandigheden met inbegrip van een temperatuur in het trajekt van 425 - 700°C, waarbij zwavel bevattende kooks wordt afgezet op de katalysatordeeltjes en het verwijderen van de koolwaterstofstroom uit de kraakzone; (c) het leiden van de kooks bevattende katalysatordeeltjes uit de kraakzone en een zuurstof bevattend gas in de katalysatorregeneratiezone, het verbranden van de zwavel bevattende kooks daarin bij een temperatuur in het trajekt van 538°C - 816°C voor het vormen van een afvalgas, dat zwaveloxiden bevat, en het verwijderen van het afvalgas uit de katalysatorregeneratiezone; (d) het vormen van een zwavel bevattende vaste stof in de regeneratiezone door omzetting van zwaveloxiden en met aluminiumoxide in ten minste een deeltjesvormige vaste stof in de voorraad deeltjesvormige vaste stoffen anders dan de katalysatordeeltjes, welke deeltjes minder dan 20 gew.% silicium, berekend als siliciumdioxide bevatten; (e) het terugleiden van de verkregen van kooks bevrijde katalysatordeeltjes uit de katalysatorregeneratiezone voor het in aanraking brengen met de koolwaterstofstroom in de kraakzone en (f) het vormen van waterstofsulfide in de kraakzone door de zwavel bevattende vaste stof in aanraking te brengen met de koolwaterstofstroom, m e t h e t k e n m e r k , dat men voor het verminderen van de vergiftiging van aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof voor de reactie met zwaveloxiden, veroorzaakt door migratie van silicium of een siliciumverbinding uit de katalysatordeeltjes in de deeltjesvormige vaste stof, in de deeltjesvormige vaste stof 100 gew.dln per miljoen tot 1,0 gew.% met betrekking tot de hoeveelheid aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof en berekend op elementbasis van een promotor toepast, die ten minste één element of een verbinding van een element zoals natrium, mangaan of fosfor bevat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k,

dat men een aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof toepast, die 100 gew.dln per miljoen tot 0,5 gew.%.fosfor, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof bevat.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men een aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof toepast, die 100 gew.dln per miljoen tot 0,5 gew.% natrium, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof bevat.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, m e t h e t k e n m e r k, dat men een aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof toepast, die 100 gew.dln per miljoen tot 0,5 gew.% mangaan, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof bevat.

5. Preparaat geschikt voor toepassing bij een werkwijze voor het kraken van koolwaterstoffen bij afwezigheid van extern toegevoerde moleculaire waterstof, g e k e n m e r k t door:

75 - 99 gew.% van een zure, deeltjesvormige kraakkatalysator, die ten minste 20 gew.% van een siliciumcomponent bevat, berekend als siliciumoxide en onder uitsluiting van silicium in de vorm van zeolietachtig kristallijn aluminosilicaat;

1 - 25 gew.% van een deeltjesvormige vaste stof, die ten minste 75 gew.% aluminiumoxide en 100 gew.dln per miljoen tot 1,0 gew.%, betrokken op de hoeveelheid aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof en berekend op elementbasis bevat, van een promotor, die ten minste één element of verbinding van een element zoals natrium, mangaan of fosfor bevat, welke deeltjesvormige vaste stof minder dan 20 gew.% silicium, berekend als siliciumoxide, bevat.

6. Preparaat volgens conclusie 5, m e t h e t k e n m e r k, dat de aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof 100 gew.-dln per miljoen tot 0,5 gew.% fosfor, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof, bevat.

7. Preparaat volgens conclusie 5, m e t h e t k e n m e r k, dat de aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof 100 gew.-dln per miljoen tot 0,5 gew.% natrium, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof, bevat.

8. Preparaat volgens conclusie 5, m e t h e t k e n m e r k, dat de aluminiumoxide bevattende deeltjesvormige vaste stof 100 gew.-dln per miljoen tot 0,5 gew.% mangaan, betrokken op aluminiumoxide in de deeltjesvormige vaste stof, bevat.

******