



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64900

C (45) Patentti myönnetty 10.02.1984
Patent beviljat
(51) Kv. Ik. 3/Int. Cl. 3 B 01 J 29/04, C 10 G 11/05

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	783204
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	20.10.78
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	20.10.78
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	26.04.79
(44) Nähtävöksiannon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.10.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	25.10.77
12.09.78 USA(US) 845184, 941896	

- (71) Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, Oklahoma
74004, USA(US)
- (72) Brent Joseph Bertus, Bartlesville, Oklahoma, Dwight Lamar McKay,
Bartlesville, Oklahoma, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Krakkauskatalyyttiseos ja menetelmä hiilivetysyöteaineen krakkaamiseksi
- Krackningskatalysatorkomposition och förfarande för krackning av ett
kolväte-inmatningsmaterial

Keksintö koskee krakkauskatalyyttiseosta ja menetelmää hiilivety-
syöteaineen krakkaamiseksi.

Hiilivetyyöteaine, joka sisältää suhteellisen suuren molekyylipainon omaavia hiilivetyjä, krakataan saattamalla se kohotetussa lämpötilassa kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa, jolloin tuotteiksi saadaan tisleitä, kuten bentsiiniä ja korkeammassa lämpötilassa kiehuvia hiilivetyypolttoaineita, esim. paloöljyä, dieselöljyä, polttoöljyä ja sentapaisia. Krakkauskatalyytti kuitenkin vähitellen huononee tämän prosessin aikana. Eräänä syynä tähän huononemiseen on pilaavien metallien kuten nikkelin, vanadiinin, raudan, kuparin ja koboltin saostuminen katalyytille, mistä johtuu vedyn ja koksen tuoton lisääntyminen ja katalyytin krakkausaktiivisuuden heikentyminen. Lisäksi nämä metallit vähentävät hiilivetyjen muuttumista bentsiiniksi ja korkeammassa lämpötilassa kiehuviksi hiilivetyypolttoaineiksi. Sen vuoksi on olemassa sellaisen krakkausmenetelmän tai muunnetun krakkauskatalyytin tarvetta, joka estää tai vähentää mainittujen pilaavien metallien huonontavia vaikutuksia.

Keksinnön tarkoituksena on siten saada aikaan parannettu katalyyttinen krakkausmenetelmä.

Lisäksi on keksinnön tarkoituksena saada aikaan parannettu krakkauskatalyytti, joka johtaa bentsiinin tai korkeammassa lämpötilassa kiehuvien hiilivetypolttoaineiden, kuten paloöljyn, dieselöljyn tai polttoöljyn suuriin saantoihin ja hyvään selektiivisyyteen.

Näin ollen keksintö koskee krakkauskatalyyttiseosta, joka sisältää zeoliitillä modifioidun piidioksidi-alumiinioksidikrakkauskatalyytin ja (A) alkuaineantimonin ja/tai antimoniyhdistettä ja tälle seokselle on tunnusomaista, että se lisäksi sisältää (B) alkuainetinaa ja/tai tinayhdistettä, jolloin ainesosia (A) ja (B) on läsnä niin paljon, että antimonimääräksi saadaan 0,0001-8 paino-% ja tinan määräksi 0,0001-8 paino-%, jotka määrät perustuvat krakkauskatalyytin painoon ennen ainesosien (A) ja (B) lisäystä.

Lisäksi keksintö koskee menetelmää hiilivetysyöteaineen krakkaamiseksi saattamalla hiilivetysyöteaine kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa krakkausolosuhteissa, jolloin krakkauskatalyytti on modifioitu (A) alkuaineantimonilla ja/tai antimoniyhdisteellä, ja tälle menetelmälle on tunnusomaista, että se lisäksi suoritetaan (B) alkuainetinan ja/tai tinayhdisteen läsnäollessa, niin että sekä ainesosaa (A) että (B) on läsnä niin paljon, että antimonimääräksi saadaan 0,0001-8 paino-% ja tinan määräksi 0,0001-8 paino-%, jotka määrät perustuvat krakkauskatalyytin painoon ennen ainesosien (A) ja (B) lisäystä.

Antimonikomponenttia käytetään määrässä, joka aikaansaa vähintään 0,0001, yleensä vähintään 0,005, sopivimmin vähintään 0,01 ja sopivimmin vähintään 0,05 painoprosentin antimonipitoisuuden krakkauskatalyyttiin tai -katalyytin pinnalle, näiden prosenttiarvojen perustuessa krakkauskatalyytin painoon ennen käsittelyä antimonilla ja tinalla tai niiden yhdisteillä. Samoin käytetyn antimonin määrä on vähemmän kuin 8, yleensä vähemmän kuin 2, sopivammin vähemmän kuin 1 ja sopivimmin vähemmän kuin 0,8 painoprosenttia krakkauskatalyytin painosta ennen käsittelyä antimonilla ja tinalla tai niiden yhdisteillä. Tinakomponenttia käytetään määrässä, joka aikaansaa vähintään 0,0001, yleensä vähintään 0,0005, sopivammin vähintään 0,001 ja sopivimmin vähintään 0,005 painoprosentin pitoisuuden, laskettuna krakkauskatalyytin painosta ennen käsittelyä

antimonilla ja tinalla tai niiden yhdisteillä. Samoin käytetyn tinan määrä on vähemmän kuin 8, yleensä vähemmän kuin 2, sopivammin vähemmän kuin 1 ja sopivimmin vähemmän kuin 0,8 paino-% krakkauskatalyytin painosta ennen käsittelyä antimonilla ja tinalla tai niiden yhdisteillä. Ts. antimonin ja tinan määrä on sellainen, että katalyytin pinnalla on 0,0001-8, yleensä 0,05-2, sopivammin 0,01-1 ja sopivimmin 0,01-0,8 paino-% antimonin ja 0,0001-8, yleensä 0,0005-2, sopivammin 0,001-1 ja sopivimmin 0,001-0,8 paino-% tinaa, jotka määrät perustuvat krakkauskatalyytin painoon ennen käsittelyä antimonilla ja tinalla tai niiden yhdisteillä. Vaikka mitä tahansa antimonin ja tinan painosuhdetta, joka aikaansaa mainitun tehostuksen, voidaan käyttää, yleensä se on välillä 0,001:1 - 1000:1 ja yleisemmin välillä 0,01:1 - 100:1. Antimonin ja tinan painosuhte välillä 0,05:1 - 50:1 on yleensä sopiva, arvon välillä 2:1 - 20:1 ollessa sopivampi ja arvon välillä 5:1 - 15:1 ollessa sopivin.

Lisäämällä sekä antimonin että tinaa tämän keksinnön mukaisesti krakkauskatalyyttiin joko ennen sen käyttöä, käytön aikana tai käytön jälkeen saavutetaan ainakin yksi seuraavista: katalyytin aktiivisuuden lisäys, bentsiinin tai korkeammassa lämpötilassa kiehuvien hiilivetypolttoaineiden, esim. paloöllyn, dieselöllyn, polttoöljyjen tai sentapaisten tuotoksen lisäys, koksen tuoton väheneminen ja vedyn tuoton väheneminen.

Tässä käytetty termi "krakkauskatalyytti" tarkoittaa joko uusia tai käytettyjä krakkauskatalyyttimateriaaleja, jotka ovat käyttökelpoisia hiilivetyjen krakkauksessa lisätyn vedyn poissaollessa. Mainittu krakkauskatalyytti voi olla mikä tahansa tavanomukainen krakkauskatalyytti. Tässä käytetty termi "muuntamaton krakkauskatalyytti" tarkoittaa mitä tahansa krakkauskatalyyttiä, jota ei ole modifioitu eli muunnettu saattamalla se yhteyteen joko antimonin tai tinan kanssa.

Tällaisia krakkauskatalyyttimateriaaleja voivat olla kaikki ne krakkauskatalyytit, joita tavanomukaisesti käytetään lämpötilan 204°C yläpuolella kiehuvien hiilivetyjen katalyyttiseen krakkaukseen bentsiinin, moottoripolttoaineen, sekoituskomponentin ja kevyitten tislaitten tuottamiseen. Nämä tavanomukaiset krakkauskatalyytit sisältävät yleensä piidioksidia tai piidioksidi-aluminiumoksidia. Näihin

aineisiin liittyy usein zeoliittimateriaaleja. Zeoliittimateriaalit voivat esiintyä luontaisesti tai niitä voidaan valmistaa tavallisilla ioninvaihtomenetelmillä, jotka aikaansaavat katalyyttin aktiivisuutta parantavia metalli-ioneja. Zeoliitti-muunnetut piidioksidi-aluminiumoksidi-katalyytit ovat erikoisen käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Esimerkkejä krakkauskatalyyteistä, joihin tai joiden pintaan antimonia ja tinaa voidaan lisätä, ovat mm. hiilivedynkrakkauskatalyytit, jotka on saatu sekoittamalla epäorgaanisen oksidin geeliä aluminosilikaatin kanssa, sekä aluminosilikaattiseokset, jotka ovat voimakkaasti happamia johtuen käsittelystä sellaisen nestemäisen väliaineen kanssa, joka sisältää ainakin yhden harvinaisen maametallin kationin ja vetyionin tai ionin, joka kykenee muuttumaan vetyioniksi. Tässä käytetty aikaisemmin käyttämätön katalyyttinen krakkausmateriaali on yleensä rakeisessa muodossa, osasten koon ollessa pääasiassa välillä n. 10 - n. 200 mikrometriä.

Jos niin halutaan, krakkauskatalyytti voi sisältää palamisen joudutinta kuten platinaa tai kromia.

Tässä keksinnössä käytettävä aikaisemmin käyttämätön katalyyttinen krakkausmateriaali ei sisällä olennaisesti lainkaan nikkeliä, vanadiinia, rautaa, kuparia tai kobolttia. Erikoisesti ja sopivimmin sen käyttämättömän katalyyttisen krakkausmateriaalin, joka muodostaa keksinnön mukaisen käyttämättömän krakkauskatalyytin pääosan, nikkeli-, vanadiini-, rauta- ja kuparimetallien pitoisuudet ovat seuraavissa rajoissa:

nikkeliä	0 - 0,02 paino-%
vanadiinia	0 - 0,06 paino-%
rautaa	0 - 0,8 paino-%
kuparia	0 - 0,02 paino-%

Tämän taulukon painoprosenttiarvot perustuvat käyttämättömän katalyyttisen krakkausmateriaalin kokonaispainoon, mukaan luettuna metallit nikkeli, vanadiini, rauta ja kupari mutta lukuunottamatta lisättyä antimonia ja tinaa. Näiden metallien pitoisuus krakkauskatalyytissä voidaan määrittää tunnetuilla standardimenetelmillä, esim. atomiabsorptiospektroskopiaa tai röntgenfluoresenssispektroskopiaa käyttäen.

Katalyyttiset krakkausmateriaalit voivat vaihdella huokostilavuuden ja pinta-alan suhteen. Käyttämättömän krakkauskatalyytin huokostilavuus on kuitenkin yleensä välillä 0,1 - 1 ml/g ja sen pinta-ala välillä 50 - n. 500 m²/g.

Muoto, jossa antimoni on läsnä krakkauskatalyytissä tai sen pinnalla tai jossa sitä käytetään antimonina ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen, ei ole kriittinen. Mitä antimoniyhdistettä tahansa, joka aikaansaa krakkauskatalyytille saostuneitten pilaa-vien metallien passivoinnin, voidaan käyttää. Niinpä antimoni alkuaineen muodossa, epäorgaaniset antimoniyhdisteet ja orgaaniset antimoniyhdisteet sekä minkä tahansa kahden tai useamman mainitun aineen seokset ovat sopivia antimonin lähteitä. Termi "antimoni" tarkoittaa yleensä jotakin näistä antimonilähteistä. Esimerkkejä eräistä epäorgaanisista antimoniyhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat mm. antimonioksidit kuten antimonitrioksidi, antimonitetroksidi ja antimonipentoksidi, antimonisulfidit kuten antimonitrisulfidi ja antimonipentasulfidi, antimoniselenidit kuten antimonitriselenidi, antimonitelluridit, kuten antimonitritelluridi, antimonisulfaattit kuten antimonitrisulfaatti, antimonihapot, kuten meta-antimonihappo, ortoantimo-

nihappo ja pyroantimonihappo, antimonihalogenidit kuten antimonitrifluoridi, antimonitrikloridi, antimonitribromidi, antimonitriiodidi, antimonipentafluoridi ja antimonipentakloridi, antimonyylihalogenidit kuten antimonyylikloridi ja antimonyylitrikloridi, antimonidit kuten indiumantimonidi, ja sentapaiset. Epäorgaanisista antimoniyhdisteistä ovat sopivimpia sellaiset, jotka eivät sisällä halogeenia. Vaikka orgaaniset antimoniyhdisteet, joita käytetään antimonina ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen, sisältävät sopivimmin noin 3-54 hiiliatomia taloudellisuuden ja saantimahdollisuuksien vuoksi, myös tämän alueen ulkopuolella olevat orgaaniset antimoniyhdisteet ovat käyttökelpoisia. Niinpä antimonina sisältäviä orgaanisia polymeerejä voidaan käyttää orgaanisena antimoniyhdisteenä. Hiilen ja vedyn lisäksi orgaaniset antimoniyhdisteet voivat sisältää muita alkuaineita, kuten happea, rikkiä, typpeä, fosforia tai sentapaisia. Esimerkkejä eräistä orgaanisista antimoniyhdisteistä, joita voidaan käyttää antimonina ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen, ovat mm. antimonikarboksylaattit kuten antimonitriformiaatti, antimonitrioktoaatti, antimonitriasettaatti, antimonitridodekanaatti, antimonitrioktadekanaatti, antimonitribentsoaatti ja antimoni-tris(sykloheksaanikarboksylaatti), antimonitiokarboksylaattit kuten antimoni-tris(tioasettaatti), antimoni-tris(ditioasettaatti) ja antimoni-tris(ditiopentanaatti), antimonitiokarbonaatit kuten antimoni-tris(O-propyyliditiokarbonaatti), antimonikarbonaatit kuten antimoni-tris(etyylikarbonaatti), trihydrokarbyyliantimoniyhdisteet kuten trifenyyliantimoni, trihydrokarbyyliantimonioksidit kuten trifenyyliantimonioksidi, fenoliyhdisteiden antimonisuolet kuten antimonitriifenoksidi, tiofenoliyhdisteiden antimonisuolet kuten antimoni-tris(tiofenoksidi), antimonisulfonaatit kuten antimoni-tris(bentseenisulfonaatti) ja antimoni-tris(p-tolueenisulfonaatti), antimonikarbamaatit kuten antimoni-tris(dietylikarbamaatti), antimonitiokarbamaatit kuten antimoni-tris(dipropyyliditiokarbamaatit), antimoni-tris(fenyyliditiokarbamaatti) ja antimoni-tris(butyylitiokarbamaatti), antimonifosfiitit kuten antimoni-tris(difenyylifosfiitti), antimonifosfaatit kuten antimoni-tris(dipropyylifosfaatti), antimonitiofosfaatit, kuten antimoni-tris(O,O-dipropyyli-tiofosfaatti) ja antimoni-tris(O,O-dipropyyliditiofosfaatti) ja sen tapaiset. Viimeksi mainittu yhdiste tunnetaan myös nimellä antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti), ja se on edullisin antimonin lähde, johtuen osaksi sen liukoisuudesta hiilivetyihin ja sen kaupallisista saantimahdollisuuksista. Kahden tai useamman sopivan antimonina sisältävän aineen seoksia voidaan myös käyttää.

Muoto, jossa tina on läsnä krakkauskatalyytissä tai sen pinnalla tai jossa sitä käytetään antimonin ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen, ei ole kriittinen. Mitä tinayhdistettä tahansa, joka tehostaa antimonin passiivointivaikutuksia, voidaan käyttää. Niinpä tina alkuaineen muodossa, epäorgaaniset tinayhdisteet ja orgaaniset tinayhdisteet sekä niiden seokset ovat sopivia tinaa lähteitä. Tässä käytetty termi "tina" tarkoittaa yleisesti jotakin näistä tinalähteistä. Esimerkkejä eräistä epäorgaanisista tinayhdisteistä, joita voidaan käyttää, ovat mm. tinaoksidit kuten stanno-oksidi ja stannioksidit, tinasulfidit kuten stannosulfidi ja stannisulfidi, tinaselenidit kuten stannoselenidi ja stanniselenidi, tinatelluridit kuten stannotelluridi, tinasulfaattit kuten stannosulfaatti ja stannisulfaatti, tinahapot kuten metatintahappo ja tiotintahappo, tinahalogenidit kuten stannofluoridi, stannokloridi, stannobromidi, stannojodidi, stannifluoridi, stannikloridi, stannibromidi ja stannijodidi, tinafosfaattit kuten stannifosfaatti, tinaoksihalogenidit kuten stanno-oksikloridi ja stannioksikloridi sekä sentapaiset. Epäorgaanisista tinayhdisteistä sellaiset, jotka eivät sisällä halogeenia tai piitä, ovat sopivampia tinaa lähteitä. Vaikka antimonin ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen käytettävät orgaaniset tinayhdisteet sisältävät sopivimmin noin 2-48 hiiliatomia taloudellisuuden ja saantimahdollisuuksien vuoksi, myös tämän alueen ulkopuolella olevat orgaaniset tinayhdisteet ovat käyttökelpoisia. Niinpä tilaa sisältäviä orgaanisia polymeerejä voidaan käyttää orgaanisena tinayhdisteenä. Hiilen ja vedyn lisäksi orgaaniset tinayhdisteet voivat sisältää muita alkuaineita, kuten happea, rikkiä, typpeä, fosforia tai sentapaisia. Esimerkkejä eräistä orgaanisista tinayhdisteistä, joita voidaan käyttää antimonin ja tinaa sisältävien katalyyttien valmistukseen, ovat mm. tinakarboksylaattit kuten stannoformiaatti, stannoasettaatti, stannobutyraatti, stanno-oktoaatti, stannodekanoaatti, stanno-oksalaatti, stannobentsoaatti ja stannosykloheksaanikarboksylaatti, tinatiokarboksylaattit kuten stannotioasettaatti ja stannodiotioasettaatti, dihydrokarbyylitina-bis(hydrokarbyylimetokaptoalkanoaatti)-yhdisteet kuten dibutyylitina-bis(iso-oktyylimetokaptoasettaatti) ja dipropyylitina-bis(butyylimetokaptoasettaatti, tinatiokarbonaatit kuten stanno-O-etyyliditiokarbonaatti, tinakarbonaatit kuten stanno-propyylikarbonaatti, tetrahydrokarbyylitina-yhdisteet, kuten tetra-butyylitina, tetraoktyylitina, tetradodekyylitina ja tetrafenyyli-tina, dihydrokarbyylitinaoksidit kuten dipropyylitinaoksidi, dibutyylitinaoksidi, dioktyylitinaoksidi ja difenyyli-tinaoksidi, di-

hydrokarbyylitina-bis(hydrokarbyylimerkaptidi)-yhdisteet kuten dibutyylitina-bis(dodekyyylimerkaptidi), fenoliiyhdisteiden tinasuolat kuten stannotiofenoksidi, tinasulfonaatit kuten stannobentseenisulfonaatti ja stanno-p-tolueenisulfonaatti, tinakarbamaatit kuten stannodietyylikarbamaatti, tinatiokarbamaatit kuten stannopropyyli-tiokarbamaatti ja stannodietyyyliditiokarbamaatti, tinafosfiitit kuten stannodifenyylifosfiitti, tinafosfaatit kuten stannodipropyyli-fosfaatti, tinatiofosfaatit kuten stanno-0,0-dipropyylitiofosfaat-ti, stanno-O,O-dipropyyliditiofosfaatti ja stanni-O,O-dipropyyli-di-tiofosfaatti, dihydrokarbyylitina-bis(O,O-dihydrokarbyylitiofosfaat-ti)-yhdisteet kuten dibutyylitina-bis(O,O-dipropyyliditiofosfaatti), sekä sentapaiset. Kahden tai useamman käyttökelpoisen tinaa sisältävän aineen seoksia voidaan myös käyttää. Dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettaatti) ja stanni-O,O-dipropyyliditiofosfaatti ovat edullisimpia tinaa sisältäviä aineita, johtuen osaksi niiden liukoisuudesta hiilivetyihin sekä yhteensopivuudesta antimoni-tris(O,O-dipropyyliditiofosfaatti)-yhdisteen kanssa. Lisäksi on etuna se, että dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettaatti)-yhdistettä on kaupallisesti saatavissa.

Koska antimonin ja tinan pääasiallisena tarkoituksena katalyytti-sessä krakkausaineessa on ehkäistä tai lieventää muuten (ilman antimonia ja tinaa) esiintyviä pilaavien metallien haitallisia vaikutuksia, nimittäin erikoisesti lisääntyntä vedyn ja koksen muodostumista sekä bentsiinin tai korkeammalla kiehuvien hiilivety-polttoaineiden, kuten paloöljyn, dieselöljyn ja polttoöljyjen tuotosten vähenemistä, mitä nämä pilaavat metallit aiheuttavat, käytettyjen ja krakkauskatalyyttiin tai -katalyytin pinnalle vie-tyjen antimoni- ja tinalähteiden pitäisi olla olennaisesti vapai-ta tällaisista pilaavista metalleista. Niinpä antimoni- ja tina-lähteet eivät saisi olennaisesti sisältää lainkaan nikkeliä, va-nadiinia, rautaa, kuparia ja kobolttia tai muita haitallisia pi-laavia metalleja.

Antimonia ja tinaa sisältävä katalyytti voidaan valmistaa saatta-malla tavanmukainen katalyyttinen krakkausmateriaali yhteyteen sellaisen seoksen kanssa, joka muodostuu antimoniaineosasta ja tina-aineosasta, tai tavanmukainen krakkauskatalyytti voidaan saattaa yhteyteen antimoniaineosan ja tina-aineosan kanssa erik-seen eri vaiheissa, joko käyttäen välivaihetta, kuten kuumennus-

ta tai liuottimen poistoa, tai ilman sitä. Niinpä tavanmukainen krakkaus-katalyytti voidaan saattaa yhteyteen joko kummankin aineosan kanssa samanaikaisesti tai ensin jomman kumman aineosan kanssa ja sen jälkeen toisen kanssa. Ennen käyttöä krakkausprosessissa tai sen aikana antimonია ja tinaa sisältävä katalyytti kuumennetaan kohotettuun lämpötilaan, esim. välillä noin $427-816^{\circ}\text{C}$ olevaan lämpötilaan, hapettavassa tai pelkistävässä kaasukehässä. Kuuminus voi tapahtua katalyyttisessä krakkauslaitteessa, katalyytin regeneraattorissa tai näistä erillään olevassa astiassa. Niinpä antimonია ja tinaa sisältävä katalyytti voidaan valmistaa käytetystä tai parhaiten uudesta tavallisesti krakkaus-katalyytistä lisäämällä tähän tavanmukaiseen katalyyttiin antimonიაaineosaa ja tina-aineosaa erikseen tai seoksena, liuottimen läsnä- tai poissaollessa, poistamalla mahdollisesti käytetty liuotin, kuumentamalla kohotettuun lämpötilaan tai ilman kuumennusta, ja saatua katalyyttiä voidaan lisätä parannettuna katalyyttinä krakkausprosessiin, tämän lisäyksen tapahtuessa sopivimmin katalyyttiregeneraattoriin. Eräässä edullisessa prosessissa antimonიაaineosa ja tina-aineosa, seoksena tai sopivimmin erikseen joko sellaisenaan tai parhaiten liuotettuna tai dispergoituna sopivaan nesteeseen, lisätään katalyyttiseen krakkauslaitteeseen syötettävään öljyyn, aineosien lisäyksen tapahtuessa sellaisella nopeudella, että antimonin ja tinan pitoisuus katalyytissä tai katalyytin pinnalla pysyy edelläesitetyllä välillä. Vähemmän edullisesti antimonია- ja tina-aineosat voidaan lisätä suoraan katalyyttivirtaan krakkausprosessissa. On ilman muuta suotavaa, että krakkaus-katalyytti saatetaan yhteyteen tinalähteen kanssa käyttöpaikallaan krakkausreaktorijärjestelmässä. Kun tinalähdekomponentti lisätään krakkaus-katalyyttiin krakkausreaktorijärjestelmän ulkopuolella, on suotavaa käyttää tällainen tinalla käsitelty katalyytti krakkausprosessissa lyhyen ajan kuluessa, esim. 5 päivän aikana, tinan vanhenemisen krakkaus-katalyyttiin aiheuttamien kaikkien vaikutusten rajoittamiseksi mahdollisimman pieniksi.

Krakkausmenetelmä, jossa antimonია ja tinaa sisältävää krakkaus-katalyyttiä käytetään, on itse asiassa parannus tavanmukaiseen krakkausmenetelmään, jossa käytetään tavanmukaista krakkaus-katalyyttiä sellaisenaan tai muunnettuna joko antimonin tai tinan avulla. Vaikka antimonია ja tinaa sisältävää krakkaus-katalyyttiä voidaan käyttää kiinteää katalyyttikerrosta käyttäen toimivassa krakkausprosessis-

sa, se on erikoisen hyödyllinen katalyyttisessä leijukerrosprosessissa.

Keksinnön mukaisen krakkausmenetelmän eräässä edullisessa sovellutusmuodossa käytetään hyväksi katalyytin kiertovirtausta krakkausvyöhykkeestä regenerointivyöhykkeeseen. Tässä menetelmässä pilaavia metalleja kuten nikkeliä, vanadiinia ja rautaa sisältävä hiilivetysyöteaine saatetaan krakkausvyöhykkeessä vallitsevissa krakkausolosuhteissa ja vetylisäyksen puuttuessa kosketukseen edellä määritellyn antimonin ja tinaa sisältävän krakkauskatalyytin kanssa. Saatu krakkaustuote otetaan talteen, ja krakkauskatalyytti kuljetetaan krakkausvyöhykkeestä regenerointivyöhykkeeseen, jossa krakkauskatalyytti regeneroidaan saattamalla kosketukseen vapaata happea sisältävän kaasun, sopivimmin ilman kanssa. Krakkauksen aikana muodostunut koksi palaa tällöin ainakin osittain katalyytistä. Regeneroitu krakkauskatalyytti palautetaan krakkausvyöhykkeeseen.

Lisäksi on edullista keksinnön mukaista krakkausta suoritettaessa korvata osa krakkauskatalyytin kokonaismäärästä käyttämättömällä krakkauskatalyytillä jatkuvasti tai ajoittain. Yleensä noin 0,5 - n. 6 painoprosenttia krakkauskatalyytin kokonaismäärästä korvataan päivittäin uudella krakkauskatalyytillä. Itse asiassa korvattun katalyytin määrä riippuu käytetyn syöteaineen laadusta. Tämä krakkauskatalyytin laatua parantava lisäys voidaan suorittaa prosessin missä kohdassa tahansa. Sopivimmin uusi krakkauskatalyytti viedään kuitenkin regeneraattoriin krakkauskiertoprosessissa.

On myös selvää, että krakkausvyöhykkeestä saapuva käytetty krakkauskatalyytti, ennen sen viemistä regeneraattoriin, puhdistetaan olennaisesti kaikista sen sisältämistä nestemäisistä tai kaasumaisista

hiilivedyistä. Samoin regeneroitu katalyytti voidaan puhdistaa kaikesta sen sisältämästä hapesta ennen sen paluuta krakkausvyöhykkeeseen. Puhdistus suoritetaan yleensä vesihöyryn avulla.

Krakkausvyöhykkeessä ja regenerointivyöhykkeessä vallitsevat olosuhteet eivät ole kriittisiä, ja ne riippuvat useista parametreista, kuten käytetystä syöteaineesta, käytetystä katalyytistä ja halutuista tuloksista. Sopivimmin ja tavallisimmin krakkaus- ja regenerointiolosuhteet ovat seuraavilla alueilla.

Krakkausvyöhyke

Lämpötila:	427 - 649°C
Aika:	1 - 40 sekuntia
Paine:	alipaineesta 20,7 MPa:han
Katalyytti:öljy-suhde	3:1 - 30:1, painon mukaan

Regenerointivyöhyke

Lämpötila	538 - 816°C
Aika:	2 - 40 minuuttia
Paine:	alipaineesta 20,6 MPa:han
Ilmaa lämpötilassa 16°C ja 1 atm. paineessa	6,2 - 15,6 m ³ /kg koksia

Keksinnön mukaisessa katalyyttisessä krakkausmenetelmässä käytetyt syöteaineet sisältävät pilaavia metalleja kuten nikkeliä, vanadiinia, rautaa, kuparia ja/tai kobolttia ja sentapaisia. Syöteaineet käsittävät sellaisia, joita tavanmukaisesti käytetään katalyyttisissä krakkausprosesseissa bentsiinin ja kevyitten tislausejakeitten tuottamiseen raskaammista hiilivetysyöteaineista. Syöteaineitten kiehumispiste on alkuaan yleensä korkeampi kuin noin 204°C, ja niihin kuuluu nestemäisiä aineita, kuten kaasuöljyjä, polttoöljyjä, syklisiä öljyjä, lieteöljyjä (slurry oils), alkutislattuja raakaöljyjä, liuskekiviöljyjä, tervahiekasta ja hiilestä peräisin olevia öljyjä, kahden tai useamman mainitun öljyn seoksia, ja sentapaisia. "Alkutislattuilla raakaöljyillä" tarkoitetaan sellaisia öljyjä, jotka on saatu raakaöljyn jakotislausekolonnin tislausejäännöksistä. Jos niin halutaan, syöteaineen tai osan siitä voi muodostaa öljy, jonka metallisisällöstä osa on jo aikaisemmin poistettu, esim. hydrokäsittelyn tai liuottimilla uuttamisen avulla.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty syöteaine sisältää tyyppillisesti yhden tai useamman metalleista nikkeli, vanadiini ja rauta seuraavassa taulukossa esitetyissä määrissä:

<u>Metalli</u>	<u>Syöteaineen metallipitoisuus, ppm</u> ⁽¹⁾
Nikkeli	0,02 - 100
Vanadiini	0,02 - 500
Rauta	0,02 - 500
Metalleja yhteensä	0,2 - 1100 ⁽²⁾

(1) ppm-metallipitoisuuden perusarvona on käytetty syöteaine. Tässä taulukossa ja muualla selityksessä mainittu ppm-arvo tarkoittaa miljoonasosia painon suhteen.

(2) Metallien kokonaispitoisuus tässä taulukossa ja muualla tarkoittaa niiden syöteaineen sisältämien metallien, nimittäin nikkelin, vanadiinin ja raudan pitoisuuksien summaa, jotka vaikuttavat pilaavasti katalyyttiin. Metallien kokonaispitoisuus voidaan määrittää tekniikassa tunnettujen menetelmien mukaisesti, esimerkiksi atomiabsorptiospektroskopian avulla.

Eräs tämän keksinnön tärkeimmistä sovellutusmuodoista koskee raskasöljyn krakkausmenetelmää. Tunnettu teollinen raskasöljynkrakkausmenetelmä kykenee krakkaamaan raskasöljyjä, joissa vaikuttavien metallien, ts. metallien, jotka jossakin muodossa haittaavat krakkausprosessia, kokonaispitoisuus on enintään 80 ppm. Taloudellisesti äärimmäiset tulokset saavutetaan öljyillä, joissa vaikuttavien metallien kokonaispitoisuus on välillä 40-80 ppm. Tämän keksinnön mukaisesti raskasöljyjä, joiden kokonaismetallipitoisuus on välillä n. 40 - 100 ppm, jopa välillä n. 100 - 200 ppm ja enemmänkin, voidaan krakata krakkausprosessissa vetylisäyksen puuttuessa edellä määriteltä krakkausprosessia käyttäen, bentsiinin ja muiden polttoaineiden sekä polttoaineisiin sekoitettavien komponenttien tuottamiseksi. Niinpä tunnetut raskasöljyt, joiden kokonaismetallipitoisuudet ovat välillä 80 - 300 ppm ja joita tähän mennessä ei ole voitu suoraan käyttää polttoaineen tuottamiseen ja erikoisesti bentsiinin tai korkeammalla kiehuvien hiilivetypolttoaineiden tuottamiseen, voidaan tämän keksinnön mukaan krakata bentsiinin ja korkeammalla kiehuvien hiilivetypolttoaineiden, kuten paloöljyn, dieselöljyn ja polttoöljyn tuottamiseksi. Edullisimmin antimonin ja tinan pitoi-

suus antimonია ja tinaa sisältävässä krakkauskatalyytissä tai sen katalyytin pinnalla, jota keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään näiden runsaasti metallia sisältävien öljyjen krakkaamiseen, on yhteydessä syöteaineen vaikuttavien metallien keskimääräiseen kokonaispitoisuuteen seuraavan taulukon mukaisesti:

<u>Vaikuttavien metallien kokonaismäärä syöteaineessa (PPM) ⁽²⁾</u>	<u>Antimoni+tina-pitoisuus katalyytissä, paino-% ⁽¹⁾</u>
41 - 40	0,0001 - 0,6
40 - 100	0,05 - 0,8
100 - 200	0,1 - 1
200 - 300	0,15 - 1,5
300 - 800	0,2 - 2

- (1) Perustuen katalyytin painoon ennen antimonია ja tinaa sisältävien muuntavien aineiden lisäämistä.
- (2) Tässä käytetty termi "vaikuttavien metallien kokonaismäärä" tarkoittaa seuraavien lukujen summaa: vanadiinipitoisuus, katalyyttisen raudan pitoisuus, neljä kertaa nikkelipitoisuus, neljä kertaa kuparipitoisuus ja kaikkien muiden pilaavien metallien pitoisuus kerrottuna kunkin metallin suhteellisella aktiivisuudella.

Keksintö selviää vielä täydellisemmin seuraavista esimerkeistä, jotka on tarkoitettu kuvaamaan keksinnön edullisia sovellutusmuotoja. Kuvioissa 1-9 on esitetty graafisesti yhteydet katalyytti/öljy-painosuhteen sekä kunkin suureista: muuttuma, bentsiinituotos, vedyntuotto ja koksintuotto välillä käytettäessä erilaisia katalyyttejä, joista jotkut sisältävät vaihtelevat määrät antimonია ja/tai tinaa, toisten ollessa ilman antimonია ja tinaa.

Esimerkki I

Amorfista piidioksidi-aluminiumoksidia yhdessä zeoliittimateriaalin kanssa käsittävää kaupallista krakkauskatalyyttiä, jota oli käytetty teollisuudessa krakkausyksikössä ja sen jälkeen saatettu regeneroinnin alaiseksi laboratoriossa, käytettiin koesarjassa, joka osoitti antimonin ja tinan yhteisvaikutuksen tehokkuuden metallien pilaaman käytetyn krakkauskatalyytin parantamisessa. Käytetyn krakkauskatalyytin ominaisuudet ennen laboratoriossa suoritettua regenerointia on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Pinta-ala, m ² /g	74,3
Huokostilavuus, ml/g	0,29
Koostumus, paino-prosenttia	
Alumiinia	21,7
Piitä	24,6
Nikkeliä	0,38
Vanadiinia	0,60
Rautaa	0,90
Seriumia	0,40
Natriumia	0,39
Hiiltä	0,06

Käytetty kaupallinen krakkauskatalyytti, jonka ominaisuudet on esitetty taulukossa I, saatettiin regeneroinnin alaiseksi laboratoriossa kuumentamalla katalyytti ilmalla leijutettuna lämpötilaan 649°C ja pitämällä se tässä lämpötilassa noin 30 minuutin ajan edelleen ilmalla leijutettuna. Katalyytti jäähdytettiin sen jälkeen huoneenlämpötilaan (lämpötilaan noin 25°C) leijutettuna typellä, ja saatua regeneroitua katalyyttiä, jota tässä nimitetään katalyytiksi O, käytettiin seuraavasti.

Osa katalyytistä O käytettiin sellaisen katalyyttiseoksen valmistukseen, joka sisälsi 0,5 paino-osaa antimonia ja 0,5 paino-osaa tinaa katalyytin O 100 paino-osaa kohti. Tämä suoritettiin sekoittamalla kuivana 35,0 paino-osaan katalyyttiä O 0,367 paino-osaa dibutyyli-tinaoksidia, jota oli jauhettu hienoksi kunnes se läpäisi 325 mesh-seulan. Saatu seos sekoitettiin sen jälkeen liuokseen, joka oli valmistettu sekoittamalla keskenään 27 paino-osaa sykloheksaania ja 1,61 paino-osaa mineraaliöljyliuosta, joka sisälsi noin 80 painoprosenttia yhdistettä antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti). Seos kuivattiin sen jälkeen hienojakoiseksi jauheeksi kuumentamalla lämpötilaan 260°C kuuman levyn päällä.

Edellä saatua, antimonia ja tinaa sisältävää katalyyttiä käsiteltiin seuraavalla tavalla. Katalyytti asetettiin laboratoriokokoa olevaan, rajoitetun leijukerroksen käsittävään kvartsireaktoriin ja kuumennettiin huoneenlämpötilasta (noin 25°C) lämpötilaan 482°C samalla leijuttaen typellä, minkä jälkeen katalyytin lämpötila kohotettiin arvosta 482°C arvoon 649°C samalla leijuttaen vedyllä. Säilyttäen

lämpötila arvossa noin 649°C katalyyttiä leijutettiin ensin typellä 5 minuuttia ja sen jälkeen ilmalla 15 minuuttia. Sitten katalyytti vanhennettiin käyttäen 10 jaksoa, joista kukin suoritettiin seuraavalla tavalla. Lämpötilassa n. 482°C olevaa katalyyttiä leijutettiin typellä 1 minuutin ajan, jonka jälkeen sen lämpötila kohotettiin arvoon n. 510°C 2 minuutin aikana samalla leijuttaen vedyllä ja pidettiin arvossa n. 510°C 1 minuutin ajan leijuttaen typellä, minkä jälkeen katalyytti kuumennettiin lämpötilaan n. 649°C 10 minuutin aikana ilmalla leijuttaen ja jäähdytettiin sitten lämpötilaan n. 482°C 0,5 minuutin aikana ilmalla leijuttaen. Näiden 10 vanhennusjakson jälkeen katalyytti jäähdytettiin huoneenlämpötilaan (noin 25°C) typellä leijutettuna, ja saatiin tässä katalyytiksi AT nimitetty katalyytti.

Toinen osa katalyytistä O käytettiin sellaisen katalyyttiseoksen valmistukseen, joka sisälsi 0,63 paino-osaa tinaa katalyytin O 100 paino-osaa kohti. Tämä suoritettiin sekoittamalla kuivana 35 paino-osaan regeneroitua katalyyttiä O 0,47 paino-osaa dibutyylitinaoksidia, jota oli ennakolta jauhennettu kunnes se läpäisi 325 mesh-seulan. Sen jälkeen seosta käsiteltiin kuumentaen, se vanhennettiin ja jäähdytettiin lopuksi huoneenlämpötilaan, menetellen samoin kuin katalyyttiä AT valmistettaessa. Saatua katalyyttiä nimitettiin tässä katalyytiksi T.

Kolmas osa katalyytistä O käytettiin sellaisen katalyyttiseoksen valmistukseen, joka sisälsi 0,5 paino-osaa antimonia katalyytin O 100 paino-osaa kohti. Tämä suoritettiin sekoittamalla katalyyttiin O antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen sykloheksaani-mineraaliöljy-liuosta, joka sisälsi 0,0147 g antimonia liuoksen ml:aa kohti. Sykloheksaani ja mineraaliöljy poistettiin kuumentamalla kuumalevyn päällä, ja saatua seosta käsiteltiin kuumentaen, se vanhennettiin ja jäähdytettiin lopuksi huoneenlämpötilaan, menetellen samoin kuin katalyyttiä AT valmistettaessa. Saatua katalyyttiä nimitettiin tässä katalyytiksi A.

Katalyyttejä AT, T, A ja O arvosteltiin neljässä sarjassa krakkaus-regenerointijaksoja käyttäen alkutislattua West Texas-raakaöljyä syöteaineena krakkausvaiheessa. Ellei taulukossa III ole muuta mainittu, krakkausvaihe suoritettiin kullakin jaksolla lämpötilassa 510°C ja likimain ilmakehän paineessa 0,5 minuutin aikana, ja rege-

rointivaihe suoritettiin lämpötilassa n. 649°C ja likimain ilmaken paineessa noin 30 minuutin aikana käyttäen leijutusilmaa. Reaktori puhallettiin puhtaaksi ilmasta typellä ennen jokaista krakkausvaihetta sekä sen jälkeen.

Krakkausvaiheessa käytetyn alkutislatun West Texas-raakaöljyn ominaisuudet on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

API-omapaino	lämpötilassa 16°C ⁽¹⁾	21,4
Tislautuminen	lämpötilassa °C ⁽²⁾	
Kiehumisen alkupiste		291
10 %		428
20 %		468
30 %		498
40 %		528
50 %		555
Hiili jäänös, Rams, paino-% ⁽³⁾		5,5
Alkuaineanalyysi		
S, paino-%		1,2
Ni, ppm		5,24
V, ppm		5,29
Fe, ppm		29
Jähmettymispiste, °C ⁽⁴⁾		17
Kinemaattinen viskositeetti, cSt ⁽⁵⁾		
lämpötilassa 82°C		56,5
lämpötilassa 99°C		32,1
Taitekerroin lämpötilassa 67°C ⁽⁶⁾		1,5
(1) ASTM D 287-67	(4) ASTM D 97-66	
(2) ASTM D 1160-61	(5) ASTM D 445-65	
(3) ASTM D 524-64	(6) ASTM D 1747-62	

Katalyyteillä AT, T, A ja O suoritettavat krakkauskoeket on koottu taulukkoon III.

Taulukko III

Krakkaus- koe (1)	Katalyytti	Katalyytti: öljy- painosuhte	Muuttuma, tilavuus-% syötteestä	Tuotos			Ainetase, paino-%
				Koksia, paino-% syötteestä	Vetyä, m ³ /m ³ muuttunutta syötettä	Bentsiiniä, tilavuus-% syötteestä	
1	AT	7,5	79,8	14,3	71,4	68,1	104
2 (2)	AT	7,5	80,3	12,6	60,7	69,2	101
3	AT	7,6	68,4	10,1	62,3	57,6	97,7
4	AT	7,5	75,8	11,6	69,8	58,2	95,0
5	AT	8,5	76,9	11,1	60,5	55,8	92,9
6 (3)	AT	9,3	76,1	12,9	61,8	59,2	96,7
7 (3)	AT	7,7	72,6	12,3	67,1	56,7	95,9
8	AT	7,4	74,7	12,5	59,5	61,0	97,4
1	T	7,4	74,5	14,0	121	55,0	96,5
2	T	8,6	81,6	15,5	120	55,3	95,0
1 (4)	A	7,6	73,4	10,9	66,0	59,9	96,1
1 (5)	A	7,4	75,8	12,1	58,7	63,4	-
1 (6)	O	7,7	74,9	17,6	159	54,6	100,7

- (1) Krakkauskokeet on numeroitu siinä järjestyksessä, jossa ne suoritettiin kullakin katalyytillä.
- (2) Krakkauskoee 3 suoritettiin noin 9 kuukautta kokeen 2 jälkeen katalyytillä AT.
- (3) Tätä koetta edeltävä katalyytin regenerointi suoritettiin lämpötilassa n. 704°C noin 15 minuutin aikana lämpötilassa n. 649°C noin 30 minuutin aikana suoritettavan regeneroinnin sijasta.
- (4) Vaikka tässä kokeessa käytettyä katalyyttiä oli aikaisemmin käytetty kolmessa krakkauskokeessa muilla katalyytti:öljy-suhteilla, se oli toimintakyvyltään olennaisesti muuttumaton näiden suhteellisen harvojen krakkaus-regenerointi-jaksojen jälkeen.
- (5) Tätä koetta ei itse asiassa suoritettu. Kokeen arvot luettiin tasaisista käyristä katalyytti:öljy-vakiosuhteelle 7,4, jotka käyrät oli saatu arvoista, jotka puolestaan oli luettu monista vaihtelevilla katalyytti:öljy-suhteilla suoritetuista kokeista saatujen tulosten perusteella piirretyistä tasaisista käyristä.
- (6) Vaikka tässä kokeessa käytettyä katalyyttiä oli aikaisemmin käytetty 9 krakkauskokeessa, jotka oli suoritettu lämpötiloissa välillä 510-549°C erilaisilla katalyytti:öljy-suhteilla, tämän katalyytin toimintakyky ei olennaisesti ollut muuttunut tällaisen rajoitetun käytön jälkeen.

Kuten taulukosta III ilmenee, jokainen krakkauskokeista, joissa käytetty katalyytti oli muunneltu sekä antimonia että tinaa käyttäen, osoitti tämän katalyytin toimivan hyvin krakkaus-katalyyttinä pilaa-vien metallien läsnäollessa. Erikoisen merkittäviä tuloksia saavutettiin kuitenkin tällä katalyytillä ensimmäisessä kahdessa krakkausko-keessa. Näissä kahdessa kokeessa se määrä, jossa katalyytti oli alis-tettu krakkaus- ja regenerointiolosuhteisiin antimonin ja tinan kata-lyyttiin lisäämisen jälkeen, ei ollut suuri ja oli pienempi kuin seu-raavissa kokeissa tällä katalyytillä. Näissä kahdessa kokeessa, jotka oli suoritettu sekä antimonilla että tinalla muunnettua kata-lyyttiä käyttäen, syötteen muuttuma oli suurempi kuin missään muussa vastaavalla katalyytti:öljy-suhteella suoritettussa kokeessa, osoit-taen katalyytin suurempaa aktiivisuutta, ja bentsiinin tuotos oli paljon suurempi kuin missään muussa kokeessa. Mainituissa kahdessa kokeessa oli vedyn ja koksi muodostuminen paljon pienempi kuin ko-keessa, jossa käytettyyn katalyyttiin ei ollut lisätty antomonia eikä tinaa.

Kuten taulukosta III ilmenee, niistä kahdeksasta krakkauskokeesta, jotka suoritettiin sekä antimonia että tinaa sisältävää katalyyttiä käyttäen, kokeissa 3-8 esiintyi huomattavasti pienempi syötteen muut-tuma ja olennaisesti pienempi bentsiinin tuotos kuin saman sarjan kokeissa 1 ja 2. Näiden muuttuman ja bentsiinituotoksen pienempien arvojen arvellaan johtuvan katalyytin deaktivoitumisesta kokeita 1 ja 2 seuranneen 9 kuukautta kestäneen varastointivanhennuksen ai-kana, mahdollisesti tinan ja katalyytissä olevan piin keskinäisen vaikutuksen vuoksi.

Esimerkki II

Tämä laskettu esimerkki on tarkoitettu osoittamaan, miten keksintöä voidaan soveltaa tuotantomittakaavassa. Teollisessa krakkausyksikössä, joka sisältää 200 tonnia krakkaus-katalyyttiä, krakataan 3860 m^3 (24300 tynnyriä) päivässä öljyä, jonka API-omapaino on 20,8. 0,5 paino-prosentin (laskettuna käsittelemättömästä katalyytistä) pitoi-suuden aikaansaamiseksi sekä antimonin että tinan suhteen krakkaus-katalyytissä, antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdis-tettä ja dibutyylimoksidia lisätään määrässä 20 ppm antimonia tai vastaavasti tinaa syöteaineeseen 17 päivänä tai 30 ppm antimonia tai vastaavasti tinaa 10 päivänä. Antimoni- ja tinapitoisuuden kummankin pitämiseksi arvossa 0,5 painoprosenttia, lisäysnopeuden pitää olla

10 ppm sekä antimonin ja tinan suhteen siinä tapauksessa, että 8 tonnia katalyyttiä poistetaan päivässä reaktorista ja korvataan käsittelemättömällä katalyytillä. Siinä tapauksessa, että vain 6 tonnia katalyyttiä päivässä korvataan, mainitun lisäyksen pitäisi olla riittävä pitämään katalyyttijärjestelmän sekä antimoni- että tinapitoisuuden arvossa 0,65 painoprosenttia. Absoluuttisina lukuina tämä merkitsee sitä, että 987 kg antimoni-tris(0,0-dipropyylyfosforiditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta, jonka antimonipitoisuus on 11 painoprosenttia, ja 228 kg dibutyylitinaoksidia on lisättävä päivittäin syöteaineeseen 10 päivänä (658 kg ja vastaavasti 152 kg 17 päivänä), ja että 329 kg tätä antimoni-tris(0,0-dipropyylyfosforiditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta sekä 76 kg dibutyylitinaoksidia on lisättävä syöteaineeseen sekä antimonin että tinan pitoisuuden katalyytissä säilyttämiseksi halutussa arvossa 0,5 painoprosenttia.

Esimerkki III

Amorfista piidioksidi-aluminiumoksidia yhdessä tseoliittimateriaalin kanssa käsittävää kaupallista krakkauskatalyyttiä, jota oli käytetty teollisessa krakkausyksikössä ja sen jälkeen saatettu regeneroinnin alaiseksi laboratoriossa, käytettiin sellaisten krakkauskatalyyttien valmistukseen, jotka sisälsivät vaihtelevat määrät antimonin, tinaa tai sekä antimonin että tinaa, antimonin lähteen ollessa antimoni-tris(0,0-dipropyylyfosforiditioaatti) ja tinan lähteen dibutyylitinaoksidi, joka oli ennakolta jauhettu hienoksi kunnes se läpäisi 325 mesh-seulan. Käytetyn krakkauskatalyytin ominaisuudet ennen regenerointia laboratoriossa olivat samat kuin esimerkin I taulukossa I esitetyt. Nämä ominaisuudet omaava käytetty kaupallinen katalyytti regeneroitiin sen jälkeen laboratoriossa kuumentamalla katalyytti ilmalla leijuttaen lämpötilaan 649°C ja pitämällä se tässä lämpötilassa 0,5-2 tunnin ajan edelleen ilmalla leijuttaen. Sitten katalyytti jäähdytettiin huoneen lämpötilaan (noin 25°C) samalla leijuttaen typellä, ja saatua regeneroitua katalyyttiä, jota tässä nimitetään katalyytiksi X, käytettiin seuraavasti.

Katalyytin X osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisältivät katalyytin X 100 paino-osaa kohti 0,05 paino-osaa antimonin ja 0,05 paino-osaa tinaa, 0,10 paino-osaa antimonin ja 0,01 paino-osaa tinaa (kaksi valmistetta), 0,01 paino-osaa antimonin ja 0,10 paino-osaa tinaa sekä 0,50 paino-osaa antimonin ja 0,50 paino-osaa tinaa.

Kussakin näistä viidestä valmisteesta halutun tinapitoisuuden aikaansaava laskettu määrä dibutyylitinaoksidia sekoitettiin kuivana katalyyttiin X, minkä jälkeen laskettu määrä antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta, joka sisälsi 10,9 painoprosenttia antimonia, sekoitettiin hämmentäen yhdessä sykloheksaanin kanssa edellä saatuun seokseen halutun antimonipitoisuuden aikaansaamiseksi. Sen jälkeen seos kuivattiin kuumentamalla kuumalevyn päällä.

Katalyytin X toisista osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisälsivät 0,01, 0,1, 0,5 ja 1,0 paino-osaa tinaa katalyytin X 100 paino-osaa kohti. Kussakin näistä neljästä valmisteesta halutun tinapitoisuuden aikaansaava laskettu määrä dibutyylitinaoksidia sekoitettiin kuivana katalyyttiin X, seos kostutettiin sykloheksaanilla ja kuivattiin kuumentamalla kuumalevyn päällä.

Katalyytin X muista osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisälsivät 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ja 1,0 paino-osaa antimonia katalyytin X 100 paino-osaa kohti. Kussakin näistä viidestä valmisteesta laskettu määrä antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta, joka sisälsi 10,9 painoprosenttia antimonia, sekoitettiin hämmentäen yhdessä sykloheksaanin kanssa katalyyttiin X, ja saatu seos kuivattiin kuumalevyn päällä.

Kutakin saadusta 14 katalyyttiseoksesta käsiteltiin seuraavalla tavalla. Katalyytti asetettiin laboratoriokokoa olevaan, rajoitetun leijukerrososan käsittävään kvartsireaktoriin ja kuumennettiin huoneenlämpötilasta (noin 25°C) lämpötilaan 482°C samalla leijuttaen typellä, minkä jälkeen lämpötila kohotettiin arvosta 482°C arvoon 649°C samalla leijuttaen vedyllä. Säilyttäen lämpötila arvossa n. 649°C katalyyttiä leijutettiin ensin typellä 5 minuuttia ja sen jälkeen ilmalla 15-20 minuuttia. Sitten katalyytti vanhennettiin käyttäen 10 jaksoa, joista kukin suoritettiin seuraavalla tavalla. Katalyytti jäähdytettiin yleensä lämpötilaan n. 482°C 0,5 minuutin aikana leijutettuna ilmalla tai typellä, leijutettiin sen jälkeen typellä noin 1 minuutin ajan säilyttäen lämpötila likimain arvossa 482°C, kuumennettiin lämpötilaan 649°C 2 minuutin aikana leijuttaen typellä ja vedyllä, pidettiin sitten lämpötilassa 649°C 1 minuutin ajan leijutettuna typellä ja pidettiin edelleen lämpötilassa 649°C 8-94 minuutin ajan leijutettuna ilmalla. Näiden 10 vanhennus-

jakson jälkeen katalyytti jäähdytettiin huoneenlämpötilaan (noin 25°C) leijutettuna typellä.

Nämä 14 edellä esitetyllä tavalla valmistettua katalyyttiä sekä katalyytti X (2 näytettä) arvosteltiin 15 sarjassa krakkaus-regenerointijaksoja, joissa krakkausvaihe suoritettiin useilla katalyyttiöljy suhdearvoilla, käyttäen noin 34-40 g katalyyttiä rajoitettuna leijukerrosena kvatrsireaktorissa sekä kaasuöljyä syöteaineena krakkausvaiheessa. Kullakin jaksolla krakkausvaihe suoritettiin lämpötilassa 510°C ja likimain ilmakehän paineessa 0,5 minuutin aikana, ja regenerointijakso suoritettiin lämpötilassa 649°C ja likimain ilmakehän paineessa noin 30 minuutin aikana leijutusilmaa käyttäen. Reaktori puhallettiin puhtaaksi ilmasta typellä ennen jokaista krakkausvaihetta sekä sen jälkeen.

Tässä esimerkissä käytetyn kaasuöljyn ominaisuudet on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV

API-omapaino lämpötilassa 16°C ⁽¹⁾	25,8
Ominaispaino	0,8996
BMCI ⁽²⁾	41,1
Tislautuminen	lämpötila °C
2 %	259
5 %	276
10 %	297
20 %	327
30 %	354
40 %	379
50 %	404
60 %	426
70 %	450
80 %	479
90 %	523
95 %	564
Hiilijäännös, Rams, paino-% ⁽⁴⁾	0,87
Rikkiä, paino-%	0,40
Perusainetyppeä, paino-%	0,025
Typpeä yhteensä, paino-%	0,07

Taulukko IV (jatkoa)

- (1) ASTM D 287-67
- (2) V.A. Kalichevsky ja K.A. Kobe, "Petroleum Refining with Chemicals". Elsevier Publishing Co., New York, N.Y. (1956), p. 56.
- (3) ASTM D 1160-61.
- (4) ASTM D 524-64.

Erilaisilla katalyytti:öljy-suhteilla suoritettujen krakkauskokeiden tulokset on koottu taulukkoon V. Kaikki tiettyä katalyyttiä käyttäen suoritettut kokeet on otettu mukaan paitsi ne, joiden antamat tulokset olivat ilmeisesti virheellisiä johtuen laitteiden toimintahäiriöistä tai inhimillisestä erehdyksestä. Erikoisesti kokeet, joiden ainetase oli rajojen 100 ± 5 % ulkopuolella, jätettiin pois. Kokeet kullakin katalyytillä tehtiin siinä järjestyksessä kuin ne on lueteltu. Kussakin tapauksessa, jossa katalyytti oli käsitelty tinalla, paitsi M-, N- ja O-sarjoissa, ei kulunut enempää aikaa kuin 4 päivää katalyytin valmistuksen ja kuumennuskäsittelyn sekä ensimmäisen kokeen suorituksen välillä tai minkä tahansa kahden kokeen välillä, mukaan lukien ne kokeet, jotka olivat virhellisiä yllämainituista syistä. M-, N- ja O-sarjoissa kului vastaavasti noin 34, 35 ja 22 päivää katalyytin valmistukseen ja kuumennuskäsittelyn sekä ensimmäisen kokeen suorituksen välillä. Kuvioissa 1-7 on esitetty graafisessa muodossa vertaukset taulukosta V valittujen kokeiden kesken, vähintään viiden kokeen, jotka on tehty tiettyä katalyyttiseosta ja erilaisia katalyytti:öljy-suhteita käyttäen, sarjan tulosten ollessa kuvattuna tasaisilla käyrillä, ja kahden tai kolmen kokeen, jotka on tehty tiettyä katalyyttiseosta ja melkein samoja katalyytti:öljy-suhteita käyttäen, tulosten ollessa kuvattuna yksityisillä pisteillä, kunkin pisteen edustaessa sen perusteena olevien tulosten keskiarvoa.

Taulukko V

Kraakkaus- koe (1)	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Katalyytti: öljy painosuhte	Muuttama, tilavuus-% syötteestä	Koksia, paino-% syötteestä	Tuotos	
	Sn (2)	Sb (3)				Vetyä, m ³ /m ³ muut- tunutta syötettä	Bentsiiniä, tila- vuus-% syötteestä
1A	0	0	6,04	59,0	7,2	125	47,3
2A	0	0	7,87	66,3	9,2	120	54,3
3A	0	0	9,51	68,3	9,4	118	52,0
4A	0	0	7,00	61,1	7,1	110	51,5
5A	0	0	8,99	69,1	9,4	102	54,6
6A	0	0	7,07	61,2	7,5	111	53,5
7A	0	0	9,91	68,9	9,0	118	53,4
8A	0	0	8,02	62,9	7,5	119	56,8
9A	0	0	8,02	67,0	8,4	109	55,2
10A	0	0	9,02	64,2	8,2	119	55,6
11A	0	0	6,00	59,9	6,7	110	51,9
1B	0,01	0	7,71	64,1	10,3	136	49,3
2B	0,01	0	9,04	67,2	10,8	142	56,1
3B	0,01	0	9,07	70,6	10,1	129	61,3
4B	0,01	0	6,50	60,6	7,7	113	50,8
5B	0,01	0	9,99	67,0	9,7	128	55,4
6B	0,01	0	8,07	62,6	8,3	109	55,9
7B	0,01	0	6,99	61,6	6,9	105	54,9
8B	0,01	0	6,03	59,8	5,6	98,8	53,1
9B	0,01	0	9,99	62,4	8,2	122	54,9
10B	0,01	0	10,17	67,8	9,4	119	50,8
1C	0,10	0	7,06	60,8	7,4	101	53,5
2C	0,10	0	7,96	61,7	6,8	104	57,3
3C	0,10	0	5,94	56,8	6,2	96,1	51,5
4C	0,10	0	9,99	62,3	8,3	110	50,9
5C	0,10	0	9,09	65,4	7,8	100	54,4

Taulukko V (jatkoa)

Krakkaus- koe (1)	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Katalyytti: öljy painosuhte	Muuttuma, tilavuus-% syötteestä	Tuotos		
	(2) Sn	(3) Sb			Koksia, paino-% syötteestä	Vetyä, m ³ /m ³ muut- tunutta syötettä	Bentsiiniä, tila- vuus-% syötteestä
1D	0,50	0	6,94	61,3	6,3	85,6	52,9
2D	0,50	0	7,94	62,7	6,9	84,3	56,3
3D	0,50	0	9,09	65,0	7,5	95,4	53,5
4D	0,50	0	9,98	64,2	8,3	88,1	53,3
5D	0,50	0	6,02	57,8	5,4	80,5	53,9
1E	1,00	0	7,01	56,7	6,3	96,1	53,4
2E	1,00	0	10,06	63,5	7,7	94,3	54,4
3E	1,00	0	9,05	63,5	7,1	89,7	55,5
4E	1,00	0	8,09	62,6	6,9	94,9	54,8
5E	1,00	0	10,64	71,0	8,1	96,1	55,2
1F	0	0,05	9,91	66,0	9,2	108	54,7
2F	0	0,05	9,07	67,0	5,6	100	51,9
3F	0	0,05	6,54	61,3	7,1	95,6	52,5
4F	0	0,05	7,75	62,6	6,3	91,5	51,0
5F	0	0,05	8,63	67,6	7,6	92,9	51,7
1G	0	0,10	7,61	64,4	6,2	76,9	52,4
2G	0	0,10	10,04	69,8	7,1	74,0	57,2
3G	0	0,10	9,02	72,0	6,2	73,1	57,2
4G	0	0,10	8,33	66,5	6,4	75,1	58,1
5G	0	0,10	6,53	59,3	5,3	68,5	52,7
1H	0	0,25	7,76	64,3	6,4	60,1	55,3
2H	0	0,25	10,06	67,4	6,7	61,9	56,4
3H	0	0,25	11,04	70,9	7,9	59,8	52,6
4H	0	0,25	9,00	66,3	6,6	59,6	55,0
5H	0	0,25	6,50	60,6	5,1	52,2	53,8

Taulukko V (jatkoa)

Kraakaus- koe (1)	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Katalyytti: öljy painosuhte	Muuttuma, tilavuus-% syötteestä	Tuoos	
	Sn (2)	Sb (3)			Köksia, paino-% syötteestä	Vetyä, m ³ /m ³ muut- tunutta syötettä
1I	0	0,50	10,70	74,8	6,9	54,6
2I	0	0,50	6,44	66,5	5,8	47,9
3I	0	0,50	8,50	66,4	6,9	54,6
4I	0	0,50	9,49	68,7	6,9	60,7
5I	0	0,50	7,63	62,7	6,1	50,1
1J	0	1,00	7,72	61,0	9,1	66,9
2J	0	1,00	6,49	59,2	5,0	70,3
3J	0	1,00	8,61	60,5	6,6	87,4
4J	0	1,00	9,53	65,1	6,9	78,3
5J	0	1,00	10,50	68,5	7,4	76,7
6J	0	1,00	7,71	58,3	6,5	76,9
7J	0	1,00	9,03	62,5	7,1	81,2
1K	0,05	0,05	7,74	59,1	6,9	101
2K	0,05	0,05	9,98	65,5	8,1	102
3K	0,05	0,05	10,51	68,6	8,9	93,3
4K	0,05	0,05	8,53	69,0	8,0	86,3
5K	0,05	0,05	9,37	75,1	8,3	87,9
6K	0,05	0,05	6,56	61,9	6,5	84,0
7K	0,05	0,05	10,1	65,4	7,9	97,0
8K	0,05	0,05	9,86	69,5	7,9	86,5
9K	0,05	0,05	8,97	69,8	7,5	85,3
10K	0,05	0,05	7,70	60,9	7,2	87,9
11K	0,05	0,05	6,54	65,2	6,1	76,5
12K	0,05	0,05	7,50	66,9	6,2	76,2
1L	0,01	0,10	10,08	69,5	7,8	84,4
2L	0,01	0,10	9,10	68,5	7,4	79,6
3L	0,01	0,10	6,44	68,8	5,8	63,4
4L	0,01	0,10	7,65	70,7	6,2	66,9
5L	0,01	0,10	8,50	74,6	7,3	61,8
6L	0,01	0,10	5,89	67,5	6,2	67,1
						52,9
						50,9
						52,0
						57,0
						61,2
						54,9
						57,2
						52,8
						58,8
						56,0
						59,3
						62,9
						55,9
						56,4
						62,3
						63,6
						63,4
						63,6

Taulukko V (jatkoa)

Kraakkaus- koe (1)	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Katalyytti: öljy painosuhte	Muuttuma, tilavuus-% syöttestä	Tuotos		
	(2) Sn	(3) Sb			Koksia, paino-% syöttestä	Vetyä, m ³ /m ³ muut- tunutta syötettä	Bentsiiniä, tila- vuus-% syöttestä
LM	0,01	0,10	7,71	70,5	7,2	79,0	59,5
2M	0,01	0,10	7,70	70,9	7,7	79,9	58,8
LN	0,10	0,01	7,72	60,4	7,5	97,5	52,8
2N	0,10	0,01	7,70	65,9	8,3	101	56,3
3N	0,10	0,01	7,73	65,4	8,3	101	55,5
10	0,50	0,50	7,75	66,8	6,3	54,3	58,2
20	0,50	0,50	7,68	63,0	6,0	60,1	53,3
30	0,50	0,50	7,74	65,5	6,9	57,0	56,4

(1) Kokeet 1A - 5A suoritettiin käyttäen yhtä katalyyttierää, ja kokeet 6A - 11A suoritettiin käyttäen toista katalyyttierää.

(2) Perustuen katalyytin painoon ennen tinan dibutyylitinaoksidina lisäämistä ja ennen antimonin lisäämistä, jos sitä lisätään.

(3) Perustuen katalyytin painoon ennen antimonin lisäämistä antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteenä sekä ennen tinan lisäämistä, jos sitä lisätään.

Kuten tarkastelemalla kuvioissa 1-7 esitetyjä tuloksia voidaan todeta, krakkauskatalyytin aineosina olevien tinan ja antimonin yhteiskäytön edut vaihtelevat huomattavasti riippuen esimerkiksi tinan ja antimonin pitoisuuksista, tinan ja antimonin suhteellisista määristä sekä katalyytti:öljy-suhteesta. Kuvio 1 kuvaa selvimmin sitä odottamattoman hyvää syötteen muuttuma-arvoa kautta katalyytti:öljypainosuhteeseen, joka ulottuu arvosta alle 6 arvoon noin 10, kun sekä tinaa että antimonia sisältävää katalyyttiä käytettiin. Antimonin ja tinan yhdessä aiheuttama positiivinen muuttuman parannus ei ole vain suurempi kuin antimonin positiivisen vaikutuksen ja tinan negatiivisen vaikutuksen algebrallinen summa kautta katalyytti:öljypainosuhteeseen 6-10, vaan yhdistelmä aikaansaa myös tietyn tehoksen antimonin positiiviseen vaikutukseen koko katalyytti:öljypainosuhteen alueella n. 6 - n. 9. Kuviot 1 ja 5 kuvaavat parhaiten yllättävän hyviä bentsiinin tuotoksia, jotka on saavutettu katalyytti:öljy-painosuhteilla n. 6 - n. 9,5 kuviossa 1 ja n. 6 - n. 8,4 kuviossa 5, kun sekä tinaa että antimonia sisältäviä katalyyttejä käytettiin. Kuvio 6 osoittaa selvästi odottamattoman pienen vedyn tuoton katalyytti:öljy-painosuhteen ollessa 7,7, kun sekä tinaa että antimonia sisältävää katalyyttiä käytettiin.

Niiden etujen edelleen kuvaamiseksi, jotka saavutetaan sekä tinaa että antimonia sisältävällä krakkauskatalyytillä, on taulukossa VI esitetty katalyytti:öljy-painosuhdetta 7,7:1 vastaavat muuttuma- ja tuotostulokset. Arvot on määritetty graafisesti kuvioiden 1-7 asianomaisista käyristä, paitsi krakkauskokeissa 13, 14 ja 15, joiden arvot ovat taulukossa V esitettyjen vastaavien koesarjojen M, N ja O tulosten keskiarvoja. Niinpä jokainen taulukon VI krakkauskokeista ei ole todellisuudessa tehty yksityinen koe, vaan se sen sijaan perustuu suoritettujen koesarjojen tuloksiin.

64900

Taulukko VI

Kraukaus- koe	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Muuttua, tilavuus-% syötteestä	Koksia, paino-% syötteestä	Tuotos	
	Sn (1)	Sb (2)			Vetyä, m ³ /m ³ muut- tunutta syötettä	Bentsiiniä, tila- vuus-% syötteestä
1	0	0	64	8,0	114	53,3
2	0,01	0	62	7,8	114	52,7
3	0,1	0	61,4	7,2	103	54,1
4	0,5	0	62	6,6	85,4	54,6
5	1,0	0	60,1	6,6	94,3	53,9
6	0	0,05	64	6,1	94,3	52,5
7	0	0,1	64,8	6,0	73,0	55,0
8	0	0,25	63,8	5,9	57,0	55,1
9	0	0,5	66	6,3	52,5	56,1
10	0	1,0	61	6,8	69,4	50,0
11	0,05	0,05	64,2	6,9	84,6	56,8
12	0,01	0,10	69,8	6,6	68,5	61,1
13	0,01	0,10	70,7	7,5	79,4	59,1
14	0,10	0,01	65,5	8,3	101	56,5
15	0,50	0,50	65,1	6,4	57,0	56,0

(1) Perustuen katalyytin painoon ennen tinan lisäämistä dibutyylitinaoksidina.

(2) Perustuen katalyytin painoon ennen antimonin lisäämistä antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteenä sekä ennen tinan lisäämistä, jos sitä lisätään.

Kuten taulukosta VI ilmenee, syötteen muuttumat ja yleensä bentsiinintuotokset ovat yllättävän suuria krakkauskokeissa 11 - 15, joissa on käytetty tämän keksinnön mukaisia katalyyttejä, verrattuna syötteen muuttumiin ja bentsiinintuotoksiin krakkauskokeissa 1 - 10, jotka on suoritettu käyttäen tämän keksinnön suojapiitin ulkopuolella olevia katalyyttejä. Esimerkiksi syötteen muuttuma ja bentsiinintuotos kummassakin kokeessa 12 ja 13 ovat paljon suurempia kuin olisi edellytettävissä näiden ominaisuuksien muutosten perusteella, niiden tulosten mukaan, jotka on saatu kontrollikokeessa 1, jossa ei antimonია eikä tinaa ole läsnä, kokeessa 2, jossa tinaa on läsnä ilman antimonია, sekä kokeessa 7, jossa antimonია on läsnä ilman tinaa, mikäli tällaiset muutokset ovat additiivisia. Niinpä kokeitten 1, 2 ja 7 tulosten perusteella syötteen muuttuman kokeissa 12 ja 13 pitäisi olla $64 + (62-64) + (64,8-64) = 62,8$ tilavuusprosenttia, ja bentsiinintuotoksen kokeissa 12 ja 13 pitäisi olla $53,3 + (52,7-53,3) + (55,0-53,3) = 54,4$ tilavuusprosenttia syötteestä. Kumpikin näistä edellytetyistä arvoista on selvästi pienempi kuin vastaavien suureitten arvot kokeissa 12 ja 13. Samalla perusteella syötteen muuttuma ja bentsiinintuotos kokeessa 14 ovat yllättävän suuria verrattuna niihin vastaaviin arvoihin, jotka on saatu kokeissa 1, 3 ja 6 käytetyillä katalyyteillä. Interpolaatiota on käytetty arvojen arvioimiseksi sellaiselle katalyytille, jonka antimonipitoisuus on sama kuin kok-en 14 katalyytissä mutta joka ei sisällä lainkaan tinaa. Myös samoilla perusteilla syötteen muuttuma ja bentsiinintuotos kokeessa 11 ovat suurempia kuin olisi edellytettävissä ottamalla huomioon kokeissa 1, 2, 3 ja 6 saadut arvot interpolaatiota käyttäen, ja syötteen muuttuma kokeessa 15 on suurempi kuin olisi edellytettävissä ottamalla huomioon kokeissa 1, 4 ja 9 saadut arvot. Lisäksi syötteen muuttuma ja bentsiinintuotos, jotka on saatu kokeen 11 katalyytillä, ovat suurempia kuin vastaavien suureitten kokeissa 3 ja 7 saatujen arvojen keskiarvo, joissa kokeissa katalyytti sisältää vain joko antimonία tai tinaa, pitoisuuden kummassakin tapauksessa ollessa yhtä suuri kuin antimonin ja tinan pitoisuuksien summa kokeen 11 katalyytissä. Itse asiassa bentsiinintuotos kokeessa 11 on suurempi kuin kummassakaan kokeista 3 ja 7. Samoin syötteen muuttuma ja bentsiinintuotos, jotka on saatu kokeen 15 katalyytillä, ovat suurempia kuin vastaavien suureitten kokeissa 5 ja 10 saatujen arvojen keskiarvo ja ovat itse asiassa suurempia kuin mainituissa kokeissa saadut vastaavien suureitten kummatkin

arvot. Samoin myös syötteen muuttumat ja bentsiinintuotokset, jotka on saatu kokeitten 12, 13 ja 14 katalyyteillä, ovat suurempia kuin kumpikin niistä arvoista sekä suurempia kuin niiden arvojen keskiarvo, jotka on saatu vastaaville suureille käyttäen katalyyttiä, joka sisältää vain joko antimonin tai tinaa pitoisuuden ollessa yhtä suuri kuin antimonin ja tinaa pitoisuuksien summa minkä tahansa kokeista 12, 13 ja 14 katalyytissä. Arvot vain joko antimonin tai tinaa sisältäville katalyyteille saadaan interpoloimalla kokeitten 3 ja 4 arvojen välillä sekä kokeitten 7 ja 8 arvojen välillä.

Kokeen 12, jossa oli käytetty katalyyttiä ilman pitkäaikaista varastointivanhennusta, sekä kokeen 13, jossa oli käytetty noin 34 päivää valmistuksen ja kuumennuskäsittelyn jälkeen ennen krakkauskoetta seisonutta samaa katalyyttiä, vertaus toisiinsa osoittaa, että vaikka kummassakin näissä kahdessa kokeessa käytetty katalyytti on erittäin hyvä, pitkäaikaisen varastointivanhennuksen yleisvaikutus on epäedullinen. Niinpä vaikka syötteen muuttuma kokeessa 13 on parempi kuin kokeessa 12, kokeessa 13 koksen ja vedyn tuotokset ovat suurempia kuin kokeessa 12 ja bentsiinintuotos on pienempi.

Esimerkki IV

Amorfista piidioksidi-aluminiumoksidia yhdessä tseoliittimateriaalin kanssa käsittävää kaupallista krakkauskatalyyttiä, jota oli käytetty teollisessa krakkausyksikössä ja sen jälkeen saatettu regeneroinnin alaiseksi laboratoriossa, käytettiin sellaisten krakkauskatalyyttien valmistukseen, jotka sisälsivät vaihtelevat määrät antimonin, tinaa tai sekä antimonin että tinaa, antimonin lähteen ollessa antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti) ja tinaa lähteen ollessa dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasetaatteja). Tämän yhdisteen kaava on $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2CO_2C_8H_{17}-iso)_2$.

Käytetyn krakkauskatalyytin ominaisuudet ennen laboratoriossa suoritettua regenerointia on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII

Pinta-ala, m ² /g	89,2
Huokostilavuus, ml/g	0,30
Koostumus, paino-%	
Piitä	26,5
Alumiinia	19,7
Kalsiumia	0,037
Natriumia	0,49
Kaliumia	0,076
Litiumia	0,005
Fosforia	0,09
Seriumia	0,60
Nikkeliä	0,038
Vanadiinia	0,11
Rautaa	0,62
Titaania	0,77
Hiiltä	0,17

Käytetty kaupallinen krakkauskatalyytti, jolla oli taulukossa VII esitetyt ominaisuudet, regeneroitiin laboratoriossa kuumentamalla katalyytti ilmalla leijutettuna lämpötilaan 649°C ja pitämällä se tässä lämpötilassa noin 1 tunnin ajan edelleen ilmalla leijuttaen. Sen jälkeen katalyytti jäähdytettiin huoneenlämpötilaan (noin 25°C) samalla leijuttaen typellä, ja saatua regeneroitua katalyyttiä, jota tässä nimitetään katalyytiksi Y, käytettiin seuraavasti.

Katalyytin Y osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisälsivät katalyytin Y 100 paino-osaa kohti 0,01 paino-osaa antimonia ja 0,001 paino-osaa tinaa, sekä 0,02 paino-osaa antimonia ja 0,002 paino-osaa tinaa. Pienemmän antimoni- ja tinapitoisuuden omaava seos valmistettiin lisäämällä hämmentäen katalyyttiin Y kaksi sykloheksaaniliuosta, joista toinen sisälsi lasketun määrän dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettaatti)-yhdistettä ja joista toinen sisälsi lasketun määrän antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta, joka sisälsi 10,9 painoprosenttia antimonia, minkä jälkeen saatu seos kuivattiin kuumalevyn päällä. Suuremman antimoni- ja tinapitoisuuden omaava seos valmistettiin sekoittamalla hämmentäen katalyyttiin Y lasketun määrän dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettaatti)-yhdistettä sisältävä sykloheksaaniliuos, kuivaamalla seos kuumalevyllä, sekoittamalla saatuun

kuivattuun seokseen hämmentäen sykloheksaaniliuos, joka sisälsi lasketun määrän antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen 10,9 painoprosenttia antimonia sisältävää mineraaliöljyliuosta, sekä kuivaamalla saatu seos kuumalevyn päällä.

Katalyytin Y toisista osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisälsivät 0,002 ja 0,011 paino-osaa tinaa katalyytin Y 100 paino-osaa kohti. Kummassakin näistä kahdesta valmisteesta lasketun määrän dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasetattu)-yhdistettä sisältävä liuos sykloheksaanissa tai tolueenissa sekoitettiin hämmentäen katalyyttiin Y, ja saatu seos kuivattiin kuumalevyn päällä.

Katalyytin Y muista osista valmistettiin katalyyttiseokset, jotka sisälsivät 0,011 ja 0,02 paino-osaa antimonia katalyytin Y 100 paino-osaa kohti. Kummassakin näistä kahdesta valmisteesta laskettu määrä antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen 10,9 painoprosenttia antimonia sisältävää mineraaliöljyliuosta sykloheksaanissa sekoitettiin hämmentäen katalyyttiin Y, ja saatu seos kuivattiin kuumalevyn päällä.

Kutakin edellä saadusta kuudesta katalyyttiseoksesta käsiteltiin seuraavalla tavalla. Katalyytti asetettiin laboratoriokokoa olevaan, rajoitetun leijukerrososan käsittävään kvartsireaktoriin ja kuumennettiin huoneenlämpötilasta (noin 25°C) lämpötilaan 482°C samalla leijuttaen typellä, minkä jälkeen lämpötila kohotettiin arvosta 482°C arvoon 649°C samalla leijuttaen vedyllä. Säilyttäen lämpötila arvossa n. 649°C katalyyttiä leijutettiin ensin typellä 5 minuuttia ja sen jälkeen ilmalla 15 minuuttia. Eräässä tapauksessa katalyyttiä leijutettiin jälleen typellä 5 minuuttia edelleen lämpötilassa 649°C. Sitten katalyytti vanhennettiin käyttäen 10 jaksoa, joista kukin suoritettiin seuraavalla tavalla. Katalyytti jäähdytettiin lämpötilaan n. 482°C 0,5 - 1 minuutin aikana leijutettuna ilmalla, leijutettiin sen jälkeen typellä 1 minuutin ajan säilyttäen lämpötila likimain arvossa 482°C, kuumennettiin lämpötilaan 649°C 2 minuutin aikana leijuttaen typellä ja vedyllä, pidettiin sitten lämpötilassa 649°C 1 minuutin ajan leijutettuna typellä ja pidettiin edelleen lämpötilassa 649°C 10 minuutin ajan leijutettuna ilmalla. Näiden 10 vanhennusjakson jälkeen katalyytti jäähdytettiin huoneenlämpötilaan (noin 25°C) samalla leijuttaen typellä.

Edellä selostetulla tavalla valmistetut kuusi vanhennettua katalyyttiä sekä katalyytti Y arvosteltiin 7 sarjassa krakkaus-regenerointijaksoja, joissa krakkausvaihe suoritettiin tietyllä katalyytti:öljysuhdealueella, käyttäen noin 35-37 g katalyyttiä rajoitettuna leijukerrosena kvartsireaktorissa sekä syöteaineena krakkausvaiheesta, joka koostui 68,12 paino-osasta kaasuöljyä, 11,98 paino-osasta raskasta syklistä öljyä ja 19,87 paino-osasta lieteöljyä. Kullakin jaksolla krakkausvaihe suoritettiin lämpötilassa 510°C ja likimain ilmakehän paineessa 0,5 minuutin aikana, ja regenerointivaihe suoritettiin lämpötilassa 649°C ja likimain ilmakehän paineessa noin 30 minuutin aikana leijutusilmaa käyttäen. Reaktori puhallettiin puhtaaksi ilmasta tyypellä ennen jokaista krakkausvaihetta sekä sen jälkeen.

Krakkausvaiheessa käytetyn syöteaineseoksen API-omapaino lämpötilassa 16°C oli 25,4, määritettynä kuten taulukossa II on mainittu. Syöteaineseoksen komponenttien API-omapainoarvot lämpötilassa 16°C, määritettynä samalla menetelmällä, olivat: kaasuöljyn 27,3, raskaan syklisen öljyn 17,5 ja lieteöljyn 2,2. Kaasuöljykomponentin analyysi osoitti sen sisältävän 0,99 painoprosenttia rikkiä ja 0,133 painoprosenttia typpeä.

Erilaisia katalyytti:öljy-suhteita käyttäen suoritettujen krakkauskokeitten tulokset on koottu taulukkoon VIII. Kaikki tiettyä katalyyttiä käyttäen suoritettut krakkauskokeet on otettu mukaan paitsi ne, joiden antamat tulokset olivat ilmeisesti virheellisiä johtuen laitteiden toimintahäiriöistä tai inhimillisestä erehdyksestä. Erikoisesti kokeet, joiden ainetase oli rajojen 100 ± 5 % ulkopuolella, jätettiin huomioonottamatta. Kokeet kullakin katalyytillä tehtiin siinä järjestyksessä kuin ne on lueteltu. Jokaisessa tapauksessa, jossa katalyytti oli käsitelty tinalla, ei kulunut enempää aikaa kuin 6 päivää katalyytin valmistuksen ja kuumennuskäsittelyn sekä ensimmäisen kokeen suorituksen välillä tai minkä tahansa kahden kokeen välillä, mukaan lukien ne kokeet, jotka olivat virheellisiä yllämainituista syistä. Kuvioissa 8 ja 9 on esitetty kraafisessa muodossa vertaukset taulukosta VIII valittujen kokeitten kesken, vähintään viiden kokeen, jotka on tehty tiettyä katalyyttiseosta ja erilaisia katalyytti:öljy-suhteita käyttäen, sarjan tulosten ollessa kuvattuna tasaisilla käyrillä, ja kahden koeparin, joista kumpikin on tehty tiettyä katalyyttiseosta ja melkein samaa katalyytti:öljysuhdetta käyttäen, tulosten ollessa kuvattuna yksityisillä pisteillä, kunkin pisteen edustaessa sen perusteena olevien tulosten keskiarvoa.

Taulukko VIII

krakkaus- koe	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty			Katalyytti: öljy paino- suhde	Muuttua, tilavuus-% syötteestä	Tuotos		Bentsiiniä, tilavuus-% syötteestä
	Sn (1)	Sb (2)				Koksia, paino-% syötteestä	Vety, m ³ /m ³ muuttunutta syötettä	
1A	0	0		7,01	54,0	5,5	29,0	44,9
2A	0	0		6,07	52,7	4,7	27,8	45,0
3A	0	0		4,98	47,8	5,0	24,9	42,0
4A	0	0		9,02	57,6	7,0	28,3	49,9
5A	0	0		5,07	51,7	4,8	19,9	44,4
6A	0	0		4,55	48,2	4,4	20,1	41,7
1B	0,002	0		5,49	48,7	6,2	19,0	42,9
2B	0,002	0		5,51	50,4	6,6	19,8	46,6
1C	0,011	0		5,50	48,4	5,1	18,2	43,4
2C	0,011	0		5,50	47,1	5,3	22,4	43,0
3C	0,011	0		4,50	44,7	5,2	17,8	39,4
4C	0,011	0		5,00	51,6	4,6	21,9	44,6
5C	0,011	0		6,24	52,0	5,5	26,3	47,0
6C	0,011	0		5,00	48,9	5,9	24,0	43,5
7C	0,011	0		6,97	56,1	6,5	30,2	47,4
8C	0,011	0		7,98	61,0	7,8	19,8	46,1
9C	0,011	0		8,98	61,1	7,6	24,0	50,3
10C	0,011	0		4,51	47,4	4,5	20,1	41,6
1D	0	0,011		5,50	51,2	5,0	15,0	45,6
2D	0	0,011		8,03	56,6	6,4	21,3	50,3
3D	0	0,011		7,01	52,8	5,8	22,6	45,3
4D	0	0,011		6,24	55,3	5,1	22,3	46,9
5D	0	0,011		5,00	45,8	4,9	17,1	41,8
6D	0	0,011		4,50	45,7	4,4	14,1	39,6
7D	0	0,011		5,00	48,6	5,3	14,2	44,1
8D	0	0,011		8,99	59,8	7,1	19,8	50,0
9D	0	0,011		7,00	54,8	6,0	16,7	44,1
10D	0	0,011		5,49	49,5	5,3	14,6	46,0
11D	0	0,011		6,22	55,4	5,5	14,2	47,6

Taulukko VIII (jatkoa)

Krakkaus- koe	Katalyytti, paino-% alkuainetta lisätty		Katalyytti: öljy paino- suhte	Muuttama, tilavuus-% syötteestä	Tuotos	
	Sn (1)	Sb (2)			Koksia, paino-% syötteestä	Vety, m ³ /m ³ muuttunutta syötettä
1E	0	0,02	5,58	52,2	5,0	15,7
2E	0	0,02	5,46	54,4	4,6	13,0
1F	0,001	0,01	5,53	54,3	5,2	23,3
2F	0,001	0,01	5,48	47,9	4,0	18,3
3F	0,001	0,01	8,02	58,4	7,3	14,2
4F	0,001	0,01	7,02	58,7	5,3	19,0
5F	0,001	0,01	8,98	58,6	7,7	13,4
6F	0,001	0,01	6,24	56,7	6,7	14,6
7F	0,001	0,01	5,00	47,7	5,1	13,0
8F	0,001	0,01	5,00	49,5	4,9	16,9
9F	0,001	0,01	5,49	50,9	6,2	11,4
10F	0,001	0,01	6,01	52,2	5,9	11,0
11F	0,001	0,01	4,48	46,0	5,2	13,9
1G	0,002	0,02	6,99	53,6	4,9	21,9
2G	0,002	0,02	5,49	48,2	4,7	18,3
3G	0,002	0,02	6,23	50,5	5,4	18,5
4G	0,002	0,02	8,03	57,1	7,2	28,1
5G	0,002	0,02	9,02	59,4	6,5	20,5

(1) Perustuen katalyytin painoon ennen tinan lisäämistä dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasetaatii)-yhdisteenä ja ennen antimonin lisäämistä, jos sitä lisätään.

(2) Perustuen katalyytin painoon ennen antimonin lisäämistä antimoni-tris(O,O-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteenä ja ennen tinan lisäämistä, jos sitä lisätään.

Samoin perustein kuin esimerkissä III kuvio 8 osoittaa, että katalyytti, joka sisältää 0,002 paino-osaa tinaa ja 0,02 paino-osaa antimonia katalyytin 100 paino-osaa kohti ennen käsiteltyä tina- ja antimonyhdisteillä, tuottaa yllättävän vähän koksia katalyytti:öljy-painosuhteen ollessa pieni, esim. 5,5:1. Vielä paljon selvemmin kuvio 9 osoittaa, että katalyytti, joka sisältää 0,001 paino-osaa tinaa ja 0,01 paino-osaa antimonia katalyytin 100 paino-osaa kohti ennen käsittelyä tina- ja antimonyhdisteillä, aikaansaa yllättävän suuren bentsiinituotoksen katalyytti:öljy-painosuhteen ollessa välillä n. 5 - n. 9, odottamattoman suuren syötteenmuuttuman keskivälillä olevilla katalyytti:öljy-painosuhteilla sekä yllättävän pienen vedyntuotoksen katalyytti:öljy-painosuhteen ollessa välillä 6 - 9.

Esimerkki V

Tämä laskettu esimerkki on tarkoitettu osoittamaan, miten keksinnön edullista sovellutusmuotoa voidaan soveltaa tuotantomittakaavassa. Teollisessa krakkausyksikössä, joka sisältää 200 tonnia krakkaus-katalyyttiä, krakataan 3860 m^3 (24300 tynnyriä) päivässä öljyä, jonka API-omapaino on 20,8. 0,15 painoprosentin antimonipitoisuuden ja 0,015 painoprosentin tinapitoisuuden, laskettuna käsittelemättömästä krakkauskatalyytistä, aikaansaamiseksi krakkauskatalyyttiin, syöteaineeseen lisätään antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdistettä määrässä, joka aikaansaa antimonipitoisuuden 6 ppm, ja dibutyylitina-bis(iso-oktyylikerkaptoasettaatti)-yhdistettä määrässä, joka aikaansaa tinapitoisuuden 0,6 ppm, kumpaakin 17 päivän ajan. Vaihtoehtoisesti 10 päivän aikana syöteaineeseen lisätään antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdistettä määrässä, joka aikaansaa antimonipitoisuuden 9 ppm, ja dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptoasettaatti)-yhdistettä määrässä, joka aikaansaa tinapitoisuuden 0,9 ppm. Antimonipitoisuuden säilyttämiseksi arvossa 0,15 painoprosenttia ja tinapitoisuuden arvossa 0,015 painoprosenttia krakkauskatalyytissä, antimoni- ja tinayhdisteiden lisäys syöteaineeseen on ylläpidettävä sellaisella nopeudella, että se saattaa syöteaineen sisältämään 3 ppm antimonia ja 0,3 ppm tinaa, jos 8 tonnia katalyyttiä poistetaan päivässä krakkausreaktorijärjestelmästä ja korvataan käsittelemättömällä katalyytillä. Jos vain 6 tonnia katalyyttiä korvataan päivässä, tämä lisäys riittää pitämään katalyyttijärjestelmän antimonipitoisuuden arvossa 0,195 painoprosenttia ja tinapitoisuuden arvossa 0,0195 painoprosenttia. Tämä merkitsee sitä, että 296,0 kg antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforoditioaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta, jonka antimonipitoisuus on 11 paino-

prosenttia, ja 17,98 kg kaupallista dinityyylitina-bis(iso-oktyyli-merkaptosaetta)-yhdistettä, jonka tinapitoisuus on 18,1 painoprosenttia, on lisättävä päivässä syöteaineeseen 10 päivän aikana (197 kg ja vastaavasti 11,98 kg 17 päivän aikana) mainittujen antimoni- ja tinapitoisuuksien aikaansaamiseksi katalyyttiin. Näiden pitoisuuksien ylläpitämiseksi on syöteaineeseen lisättävä päivittäin 98,7 kg antimoni-tris(0,0-dipropyylifosforiditiaatti)-yhdisteen mineraaliöljyliuosta ja 6,01 kg kaupallista dibutyylitina-bis(iso-oktyylimerkaptosaetta)-yhdistettä.

Patenttivaatimukset

1. Krakkauskatalyyttiseos, joka sisältää zeoliitillä modifioidun piidioksidi-alumiinioksidikrakkauskatalyytin ja (A) alkuaineantimonia ja/tai antimonyhdistettä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää (B) alkuainetinaa ja/tai tinayhdistettä, jollain ainesosia (A) ja (B) on läsnä niin paljon, että antimonimääräksi saadaan 0,0001-8 paino-% ja tinan määräksi 0,0001-8 paino-%, jotka määrät perustuvat krakkauskatalyytin painoon ennen ainesosien (A) ja (B) lisäämistä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että krakkauskatalyytti on käytetty krakkauskatalyytti, jolle on saostunut deaktivoiva määrä nikkeliä, rautaa ja/tai vanadiinia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että sekä ainesosia (A) ja (B) on läsnä 0,005-8 paino-%.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että antimonin määrä on 0,01-1 paino-% ja tinan määrä on noin 0,001-1 paino-%.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että antimonin ja tinan painosuhde on 5:1 - 15:1.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että antimonyhdiste on antimoni-tris(0,0-dipropyyli-fosforiditioaatti).
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tinayhdiste on dibutyyliitinaoksidi.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tinayhdiste on dibutyyliitina-bis(iso-oktyyli-merkaptosetaatti).
9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tinayhdiste on tina(IV)- tai tina(II)-0,0-dipropyyli-fosforiditioaatti.

10. Menetelmä hiilivetysyöteaineen krakkaamiseksi saattamalla hiilivetysyöteaine kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa krakkausolosuhteissa, jolloin krakkauskatalyytti on modifioitu (A) alkuaineantimonilla ja/tai antimonyhdisteellä, t u n n e t t u siitä, että krakkausprosessi lisäksi suoritetaan (B) alkuaine-tinan ja/tai tinayhdisteen läsnäollessa, niin että sekä ainesosaa (A) että (B) on läsnä niin paljon, että antimonimääräksi saadaan 0,0001-8 paino-% ja tinan määräksi 0,0001-8 paino-%, jotka määrät perustuvat krakkauskatalyytin painoon ennen ainesosien (A) ja (B) lisääystä.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainesosat (A) ja (B) lisätään hiilivetysyöteaineeseen.
12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nikkelin, raudan ja/tai vanadiinin tehokas kokonaismetallipitoisuus hiilivetysyöteaineessa on 40-800 ppm.
13. Patenttivaatimuksen 10 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioimaton krakkauskatalyytti saatetaan kosketukseen ainesosien (A) ja (B) kanssa ja siten modifioitu katalyyttiseos saatetaan sen jälkeen kosketukseen mainitun hiilivetysyöteaineen kanssa.
14. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainesosia (A) ja (B) lisätään erikseen hiilivetysyöteaineeseen.

Patentkrav

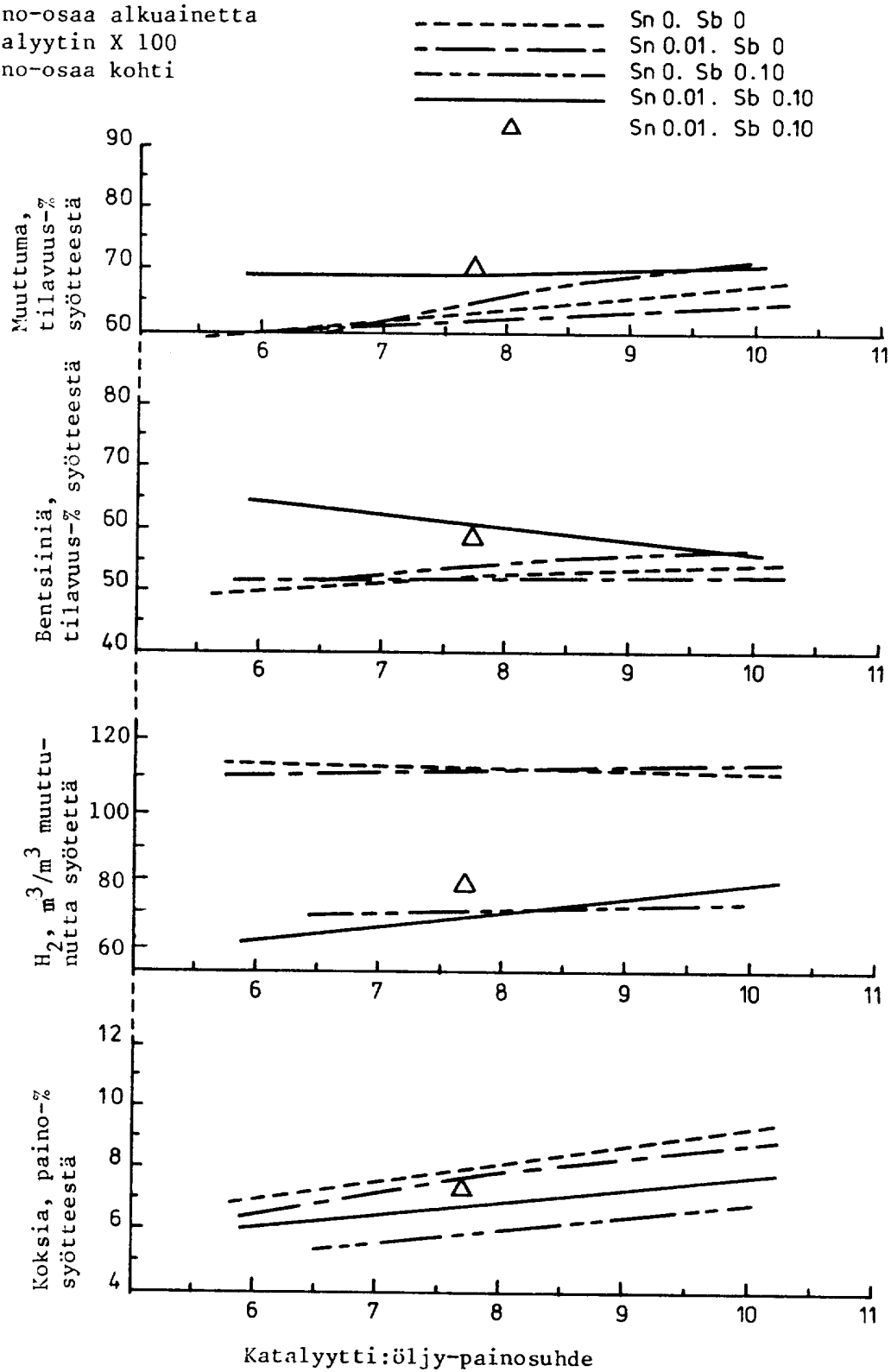
1. Krackningskatalysatorkomposition innehållande en med zeolit modifierad krackningskatalysator av kiseldioxid-aluminiumoxid och (A) elementärt antimon och/eller en antimonförening, k ä n n e t e c k n a d av att den ytterligare innehåller (B) elementärt tenn och/eller en tennförening, varvid komponenterna (A) och (B) föreligger i en mängd som ger en antimonmängd av 0,0001-8 viktprocent och en tennmängd av 0,0001-8 viktprocent, vilka mängder baserar sig på vikten av krackningskatalysatorn före tillsatsen av komponenterna (A) och (B).
2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att krackningskatalysatorn är en använd krackningskatalysator på vilken en deaktiverande mängd nickel, järn och/eller vanadinium avsatts.
3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att komponenterna (A) och (B) föreligger i en mängd av 0,005-8 viktprocent.
4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att mängden antimon är 0,01-1 viktprocent och mängden tenn är cirka 0,001-1 viktprocent.
5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att viktförhållandet mellan antimon och tenn är 5:1 - 15:1.
6. Komposition enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d av att antimonföreningen är antimon-tris(0,0-di-propyl-fosforditioat).
7. Komposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d av att tennföreningen är dibutyltennoxid.
8. Komposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d av att tennföreningen är dibutyltenn-bis(iso-oktyl-merkptoacetat).
9. Komposition enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a d av att tennföreningen är tenn(IV)- eller tenn(II)-0,0-dipropylfosforditioat.

10. Förfarande för krackning av ett kolväte-inmatningsmaterial genom att bringa kolväte-inmatningsmaterialet i kontakt med en krackningskatalysator under krackningsförhållanden, varvid krackningskatalysatorn är modifierad med (A) elementärt antimon och/eller en antimonförening, k ä n n e t e c k n a t av att krackningsprocessen utföres i närvaro av ytterligare (B) elementärt tenn och/eller en tennförening, sålunda att både komponenten (A) och (B) föreligger i en mängd som ger en antimonmängd av 0,0001-8 viktprocent och en tennmängd av 0,0001-8 viktprocent, vilka mängder baserar sig på vikten av krackningskatalysatorn före tillsatsen av komponenterna (A) och (B).
11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t av att komponenterna (A) och (B) sättes till kolväte-inmatningsmaterialet.
12. Förfarande enligt patentkravet 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t av att den totala metallhalten av nickel, järn och/eller vanadinium i kolväte-inmatningsmaterialet är 40-800 ppm.
13. Förfarande enligt patentkravet 10 eller 12, k ä n n e t e c k n a t av att en omodifierad krackningskatalysator bringas i kontakt med komponenterna (A) och (B) och den sålunda modifierade katalysatorkompositionen bringas därefter i kontakt med nämnda kolväte-inmatningsmaterial.
14. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t av att komponenterna (A) och (B) tillsättes separat i kolväte-inmatningsmaterialet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 950 997 (C 08 g 17/015).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 111 845 (B 01 J 23/18),
4 101 417 (C 10 G 11/04), 3 711 422 (B 01 j 11/70), 3 686 138 (B 01 j 11/06).

Paino-osaa alkuaainetta
katalyytin X 100
paino-osaa kohti

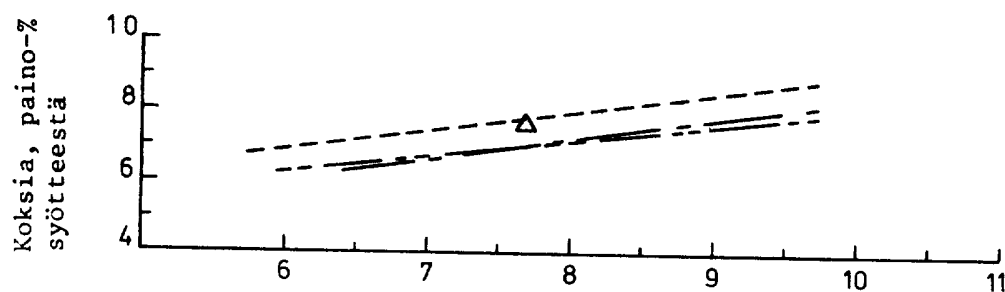
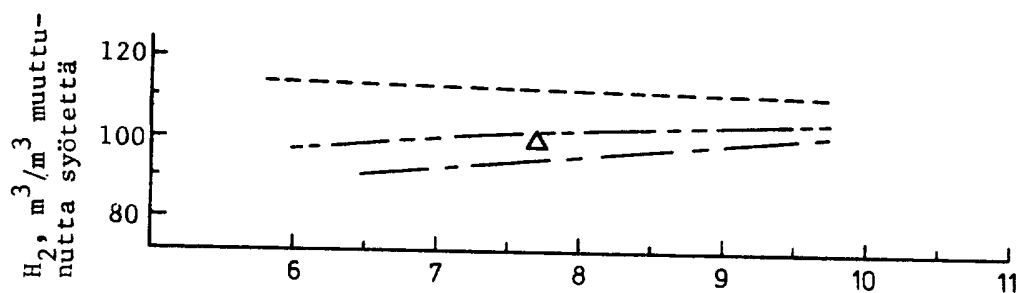
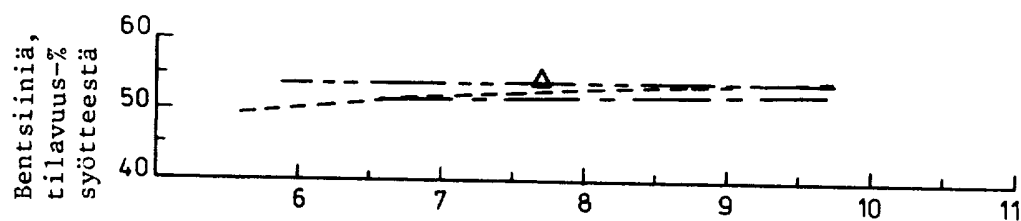
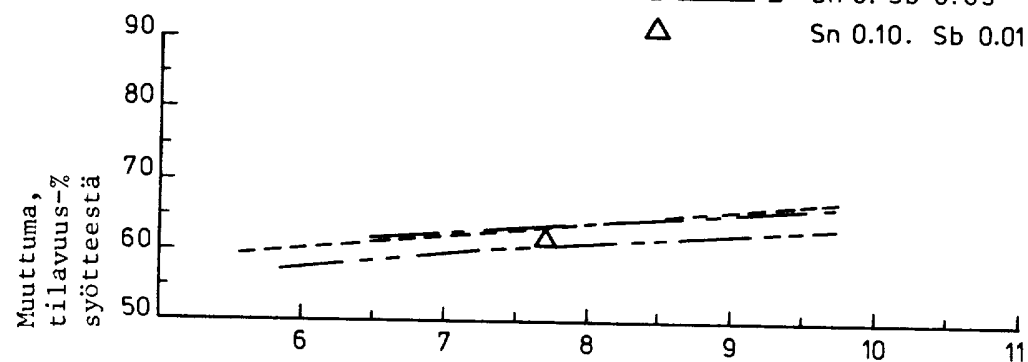


Kuv. 1

64900

Paino-osaa alkuainetta
katalyytin X 100
paino-osaa kohti

----- Sn 0. Sb 0
----- Sn 0.10. Sb 0
----- Sn 0. Sb 0.05
△ Sn 0.10. Sb 0.01



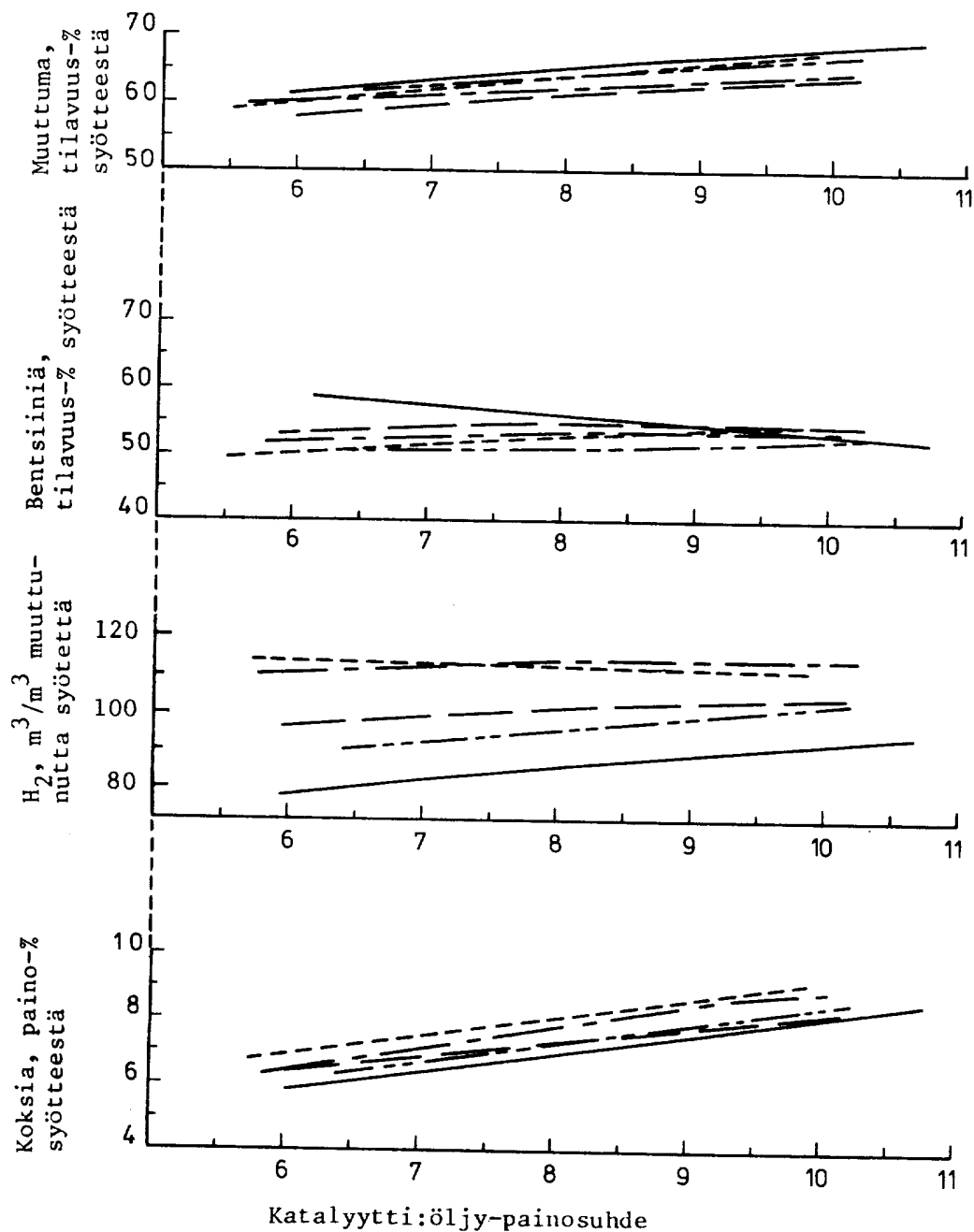
Katalyytti:öljy-painosuhde

Kuv. 2

64900

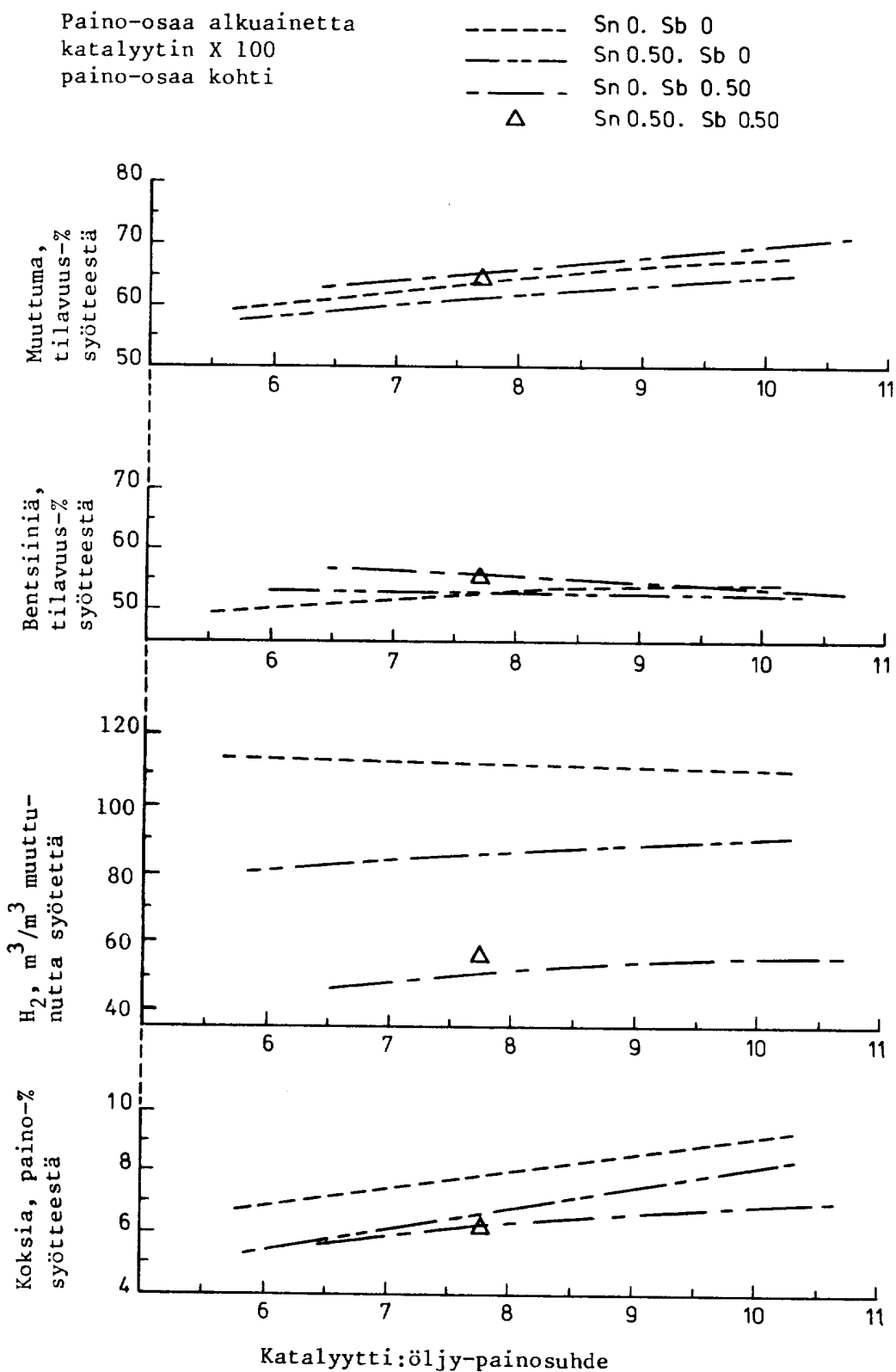
Paino-osaa alkuainetta
katalyytin X 100
paino-osaa kohti

----- Sn 0. Sb 0
----- Sn 0.01. Sb 0
----- Sn 0.10. Sb 0
----- Sn 0. Sb 0.05
----- Sn 0.05. Sb 0.05



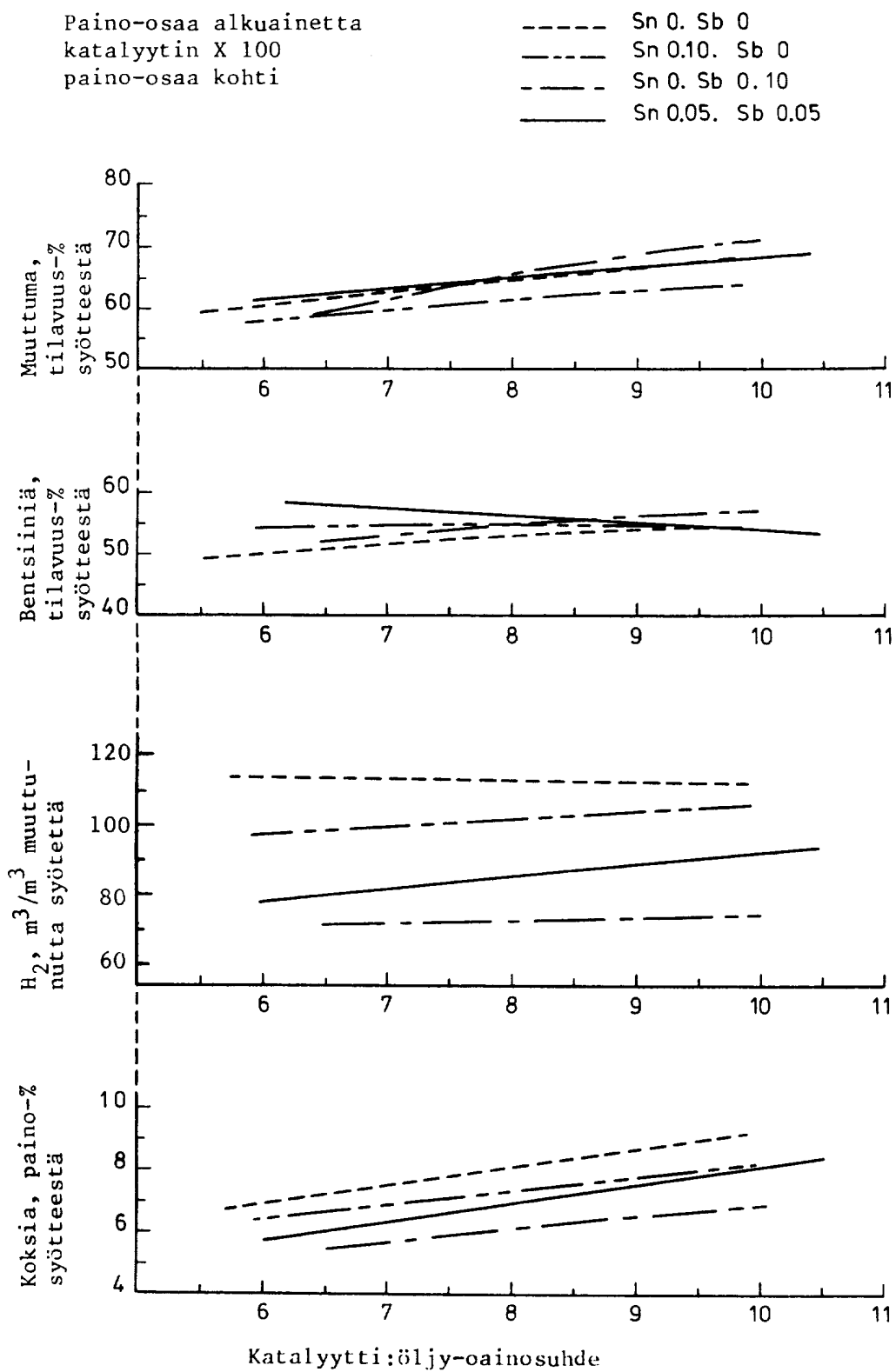
Kuv. 3

64900



Kuv. 4

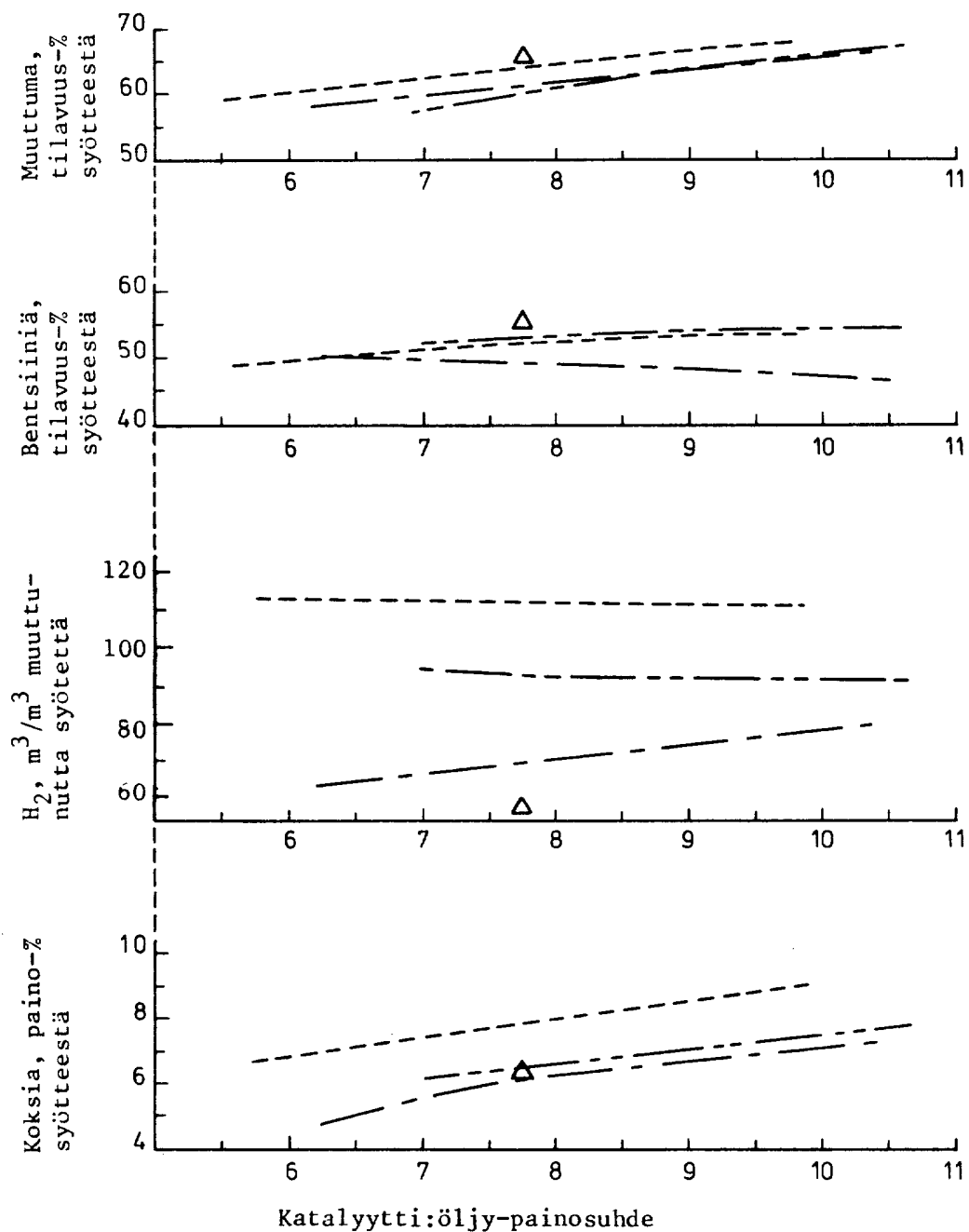
64900



Kuv. 5

Paino-osaa alkuainetta
katalyytin X 100
paino-osaa kohti

--- Sn 0. Sb 0
--- Sn 1.00. Sb 0
--- Sn 0. Sb 1.00
△ Sn 0.50. Sb 0.50

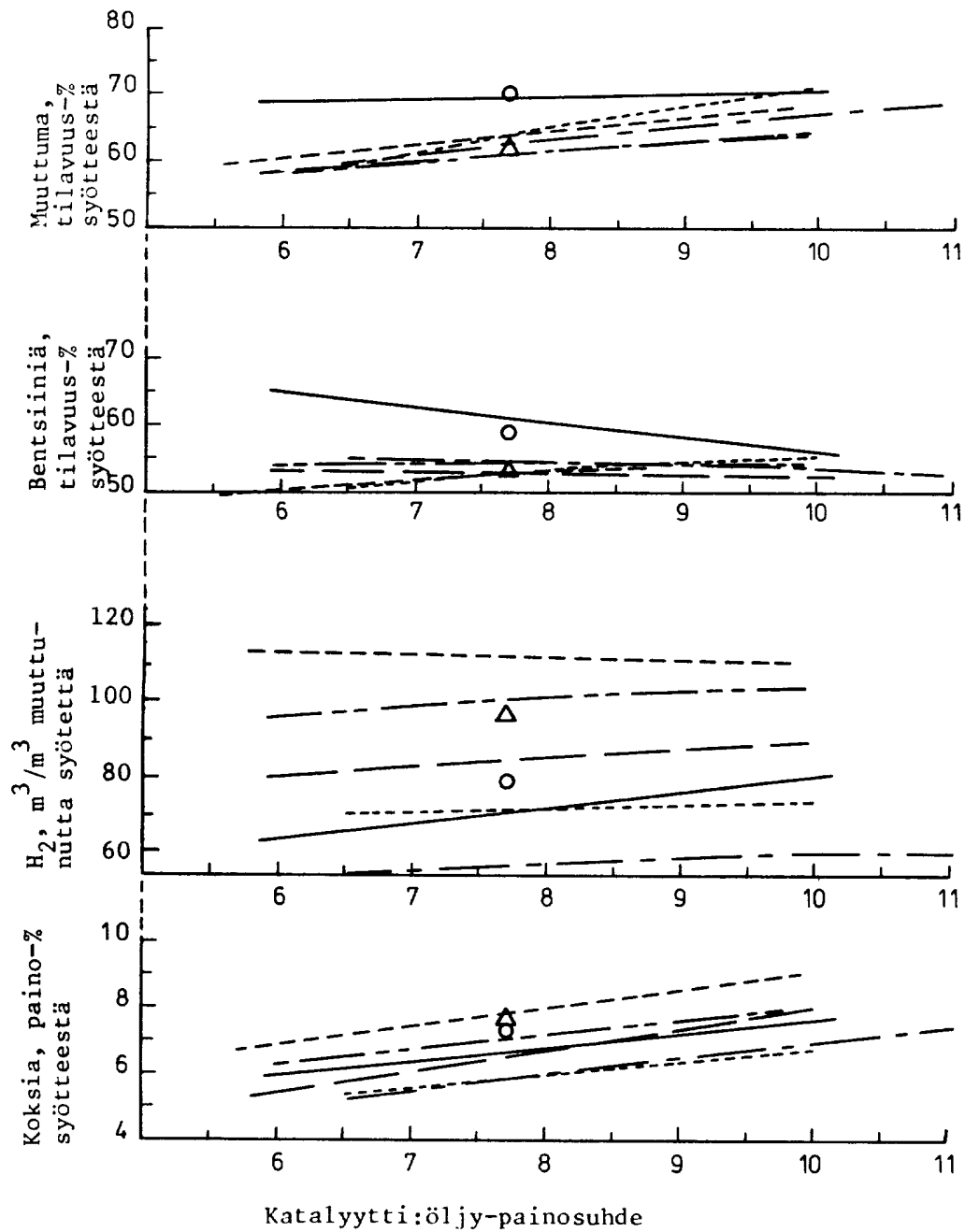


Kuv. 6

64900

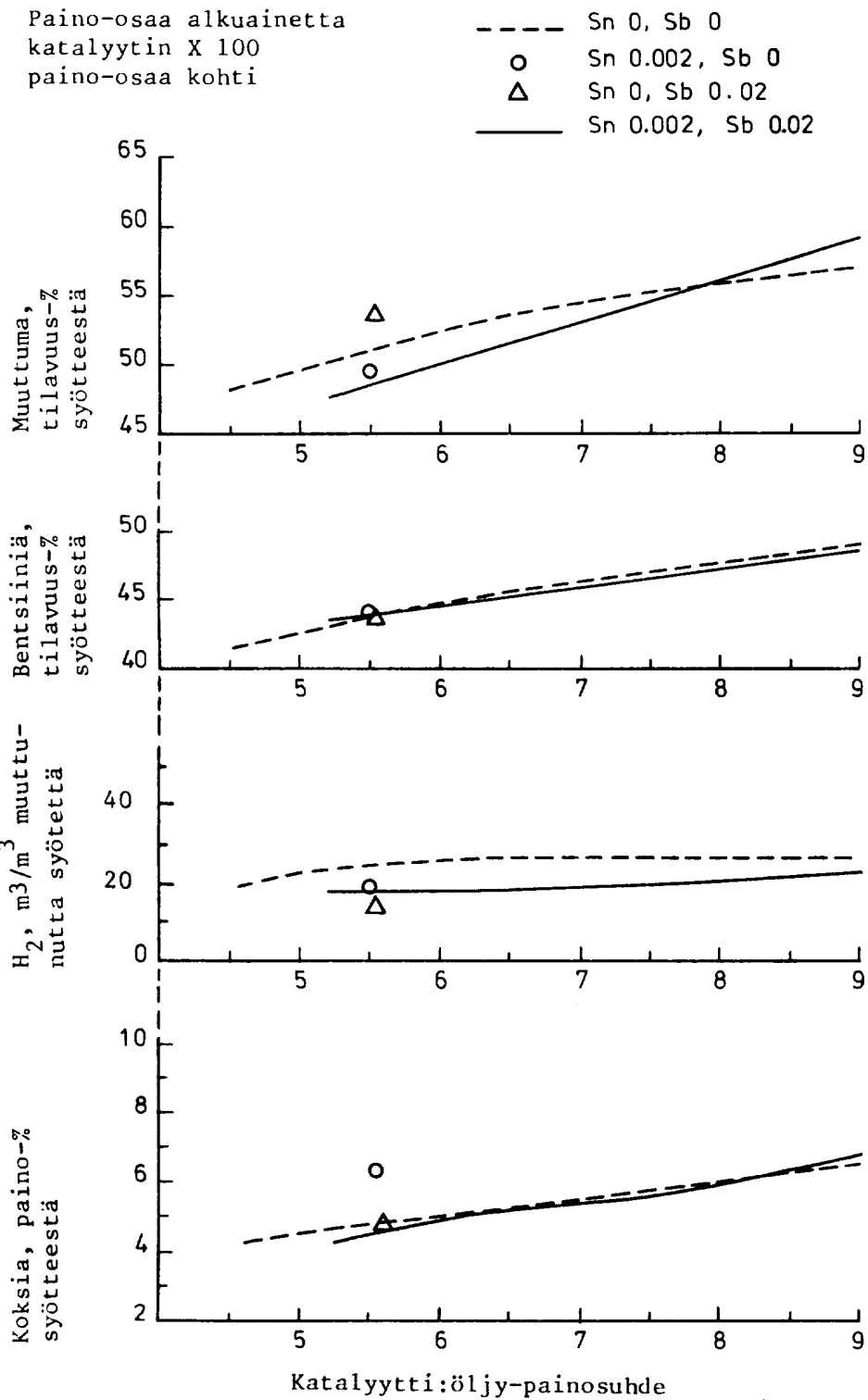
Paino-osaa alkuainetta
katalyytin X 100
paino-osaa kohti

-----	Sn 0. Sb 0
-----	Sn 0.10. Sb 0
-----	Sn 0.50. Sb 0
-----	Sn 0. Sb 0.10
-----	Sn 0. Sb 0.25
-----	Sn 0.01. Sb 0.10
○	Sn 0.01. Sb 0.10
△	Sn 0.10. Sb 0.01

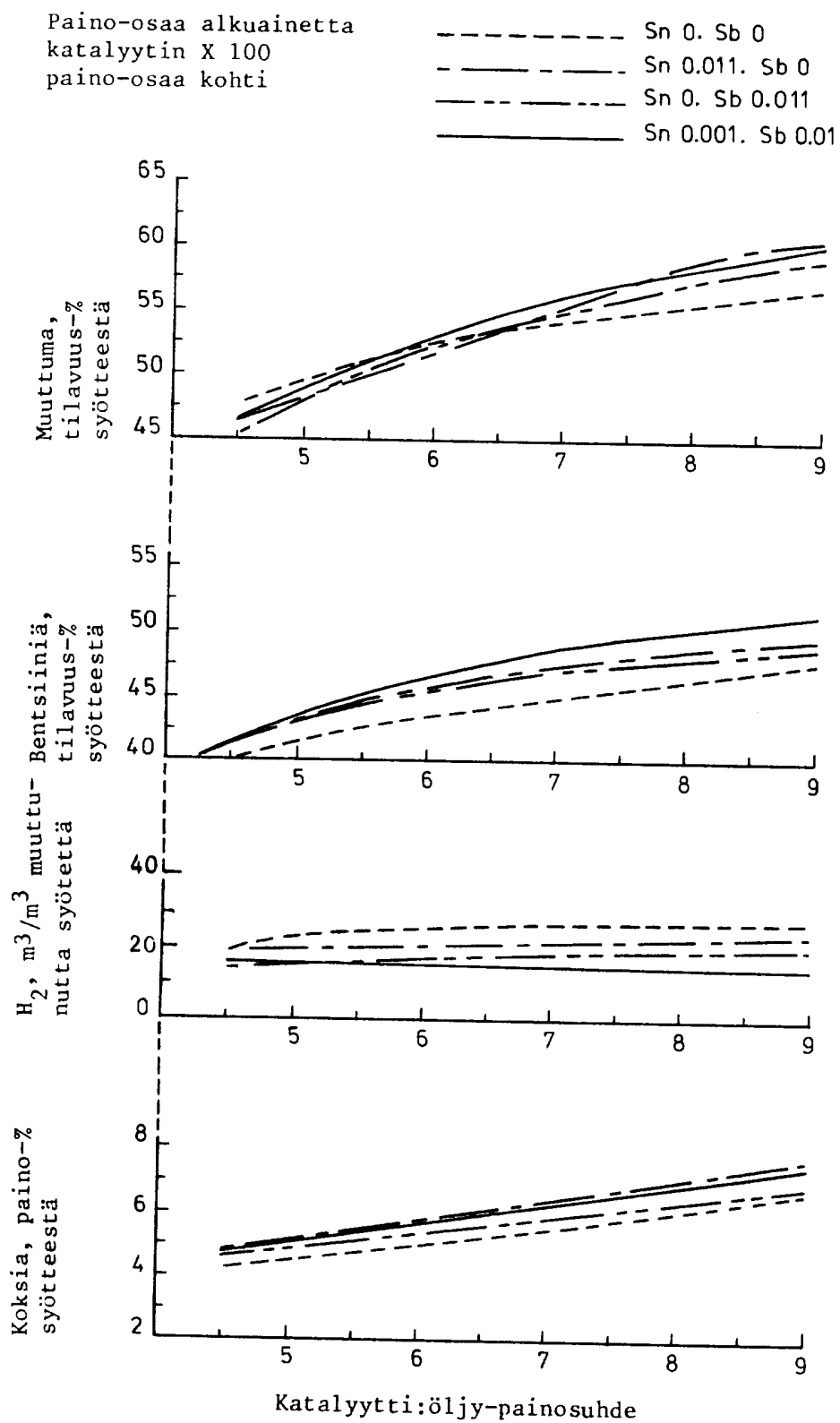


Kuv. 7

64900



Kuv. 8



Kuv. 9