



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62004**

c (45) Patentti myönnetty 10 11 1982
Patent meddelat

(51) Kv.it.³/Int.Cl.³ B 01 J 23/92, 31/02,
C 10 G 11/02

(21) Patentihakemus — Patentansöknng	762659
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.09.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	16.09.76
(41) Tullut julkaistui — Blivit offentlig	17.03.78
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.07.82

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71) Phillips Petroleum Company, Fifth and Keeler, Bartlesville, Oklahoma
74004, USA(US)

(72) Dwight Lamar McKay, Bartlesville, Oklahoma, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä hiilivedyn krakkauskatalyytin aktiivisuuden parantamiseksi -
Förfarande för förbättrande av en kolvätekrackningskatalysators akti-
vitet

Tämä keksintö koskee menetelmää hiilivedyn krakkauskatalyytin aktiivisuuden parantamiseksi, jota katalyyttiä on käytetty hiilivetyjen krakkaukseen, saattamalla sanottu katalyytti kosketukseen orgaanisen antimoniyhdisteen kanssa.

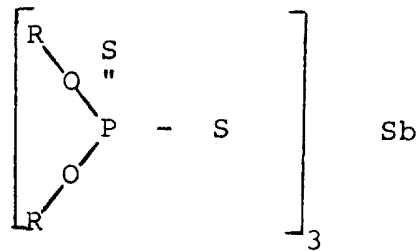
Tarkemmin sanoen keksintö koskee käytettyjen krakkauskatalyyttien regenerointia. Eräessä osassa keksintö koskee krakkauskatalyyteillä olevien metallien passivointia.

Hiilivetysyöttöraaka-ainetta, joka sisältää korkeamman molekyyli-painon hiilivetyjä, krakataan saattamalla se korotetuissa lämpötiloissa kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa, jolloin muodostuu keveitä tisleitä. Krakkauskatalyytti kuitenkin vähitellen pilaantuu tämän prosessin aikana. Eräs tämän pilaantumisen syy on metallien, kuten nikkelin, vanadiinin ja raudan saostuminen katalyytin pinnalle, mikä lisää vedyn, kuivan kaasun ja koksen muodostusta. Samanaikaisesti hiilivetyjen konversio bensiiniksi pienenee.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä käytetyn krakkauskatalyytin regeneroimiseksi.

Tämän keksinnön lisätarkoituksena on saada aikaan menetelmä krakkauskatalyytille kerrostuneiden metallien passivoimiseksi.

Tämän keksinnön mukaisesti hiilivetyjen krakkaukseen käytetyn krakkauskatalyytin aktiivisuutta voidaan parantaa saattamalla sa-
nottu krakkauskatalyytti kosketukseen antimoniyhdisteen kanssa,
jonka antimonipitoisuus on välillä 6-21 painoprosenttia, ja jolla
on yleinen kaava



jossa R-ryhmät, jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, ovat hiilivetyradikaaleja, joista jokainen sisältää 1-18 hiiliatomia, hiiliatomien kokonaislukumäärän molekyylillä kohti ollessa 6-90. Antimoniyhdisteet ovat tunnettuja kemiallisia yhdisteitä. Näistä antimoniyhdisteistä suositeltavia ovat ne, joissa R-ryhmät ovat 2-10 hiiliatomia radikaalia kohti sisältäviä alkyyli- ja aryyli- radikaaleja, n-propyyli- ja oktyyli- radikaalien ollessa tässä suositeltavia, substituoidut ja substituomattomat C₅- tai C₆-sykloalkyyli- radikaalit ja substituoidut tai substituomattomat fenyyli- radikaalit. Esimerkkejä näistä R-radikaaleista ovat etyyli-, n-propyyli-, isopropyyli-, n-, iso-, sek.- ja tert.-butyyli-, amyli-, n-heksyyli-, isoheksyyli-, 2-etyyliheksyyli-, n-heptyyli-, n-oktyyli-, iso-oktyyli-, tert.-oktyyli-, dodesyyli-, oktyylidesyyli-ryhmä, syklopentyyli-, metyyli- syklopentyyli-, sykloheksyyli-, metyyli- sykloheksyyli-, etyyli- sykloheksyyli-, fenyyli-, tolyyli-, kresyyli-, etyyli- fenyyli-, butyyli- fenyyli-, amyli- fenyyli-, oktyyli- fenyyli- ja vinyli- fenyyli-ryhmä.

Antimoniyhdiste, joka on hyödyllinen tämän keksinnön mukaisesti krakkauskatalyytillä olevien metallien passivointiin, voi myös olla yllä esitetyn yleisen kaavan eri antimoniyhdisteiden seos.

Fosforiditioaattiyhdisteet voidaan valmistaa antamalla alkoholin, kuten fenolin reagoida fosforipentasulfidin kanssa dihydrokarbyyli-fosforiditioiinihapon valmistamiseksi. Metallisuolojen valmistamiseksi happo voidaan neutraloida antimonitrioksidilla ja antimonijohdannaiset otetaan talteen seoksesta. Vaihtoehtoisesti dihydrokarbyyli-fosforiditioiinihapon voidaan antaa reagoida ammoniakkin kanssa ammoniumsuoalan muodostamiseksi, jonka annetaan reagoida antimonitrikloridin kanssa antimonisuoalan muodostamiseksi. Antimoniyhdisteet otetaan sitten talteen reaktioseoksista.

Tämän keksinnön mukaisesti käytetyn antimoniyhdisteen määrää voidaan vaihdella kohtuullisissa rajoissa. Käytetyn antimoniyhdisteen määrän alue on suhteessa käsiteltävän krakkauskatalyytin määrään. Tässä suositellaan kuitenkin käytettäväksi antimonia alle n. 1,5 painoprosentin määrä laskettuna krakkauskatalyytin painosta ja yleensä välillä 0,1-1,3 paino-%.

Krakkauskatalyytti voidaan saattaa kosketukseen antimoniyhdisteen kanssa eri tavoilla. Eräs tapa on kyllästä krakkauskatalyytti antimoniyhdisteen liuoksella liuottimessa, kuten sykloheksaanissa. Toisessa toteutusmuodossa antimoniyhdiste annostellaan katalyyttisen krakkaustornin syöttö-öljyyn syöttöpumpun yläpuolelle. Tämä menettely aikaansaa perusteellisen laimennuksen ja syöttö-öljyn sekoittumisen antimoniyhdisteen kanssa ja estää tätä antimoniyhdistettä kerrostumasta esim. lämmönvaihtimen seinämille.

Jos antimoniyhdistettä lisätään hiilivetysyöttöraaka-aineeseen, sitä lisätään määrä välillä n. 0,1-15 000 ppm syöttöraaka-aineesta, vaikka suurempiakin määriä voidaan käyttää nopeaan kerrostamiseen. Loppujen lopuksi käytetty antimoniyhdisteiden määrä riippuu siitä antimoniyhdisteen määrästä, jonka halutaan kerrostuvan krakkauskatalyytille ja katalyytin poisto- ja lisäysnopeudesta. Kun antimoniyhdisteen haluttu määrä krakkauskatalyytin pinnalla on saavutettu, vain pienen antimoniyhdistemäärän annostelua jatketaan syöttöraaka-aineeseen niin, että haluttu tämän yhdisteen taso katalyytin pinnalla tasapaino-olosuhteissa ylläpidetään.

Tämän keksinnön lisäosan mukaisesti krakkausprosessi, jossa hiilivety-syöttöraaka-ainetta syötetään krakkausvyöhykkeeseen ja saatetaan kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa krakkausolosuhteissa, jossa pro-

sessissa karakttu syöttöraaka-aine poistetaan sanotusta krakkausvyöhykkeestä edelleen käsiteltäväksi, jossa sanottu krakkauskatalyytti regeneroidaan saattamalla sanottu krakkauskatalyytti kosketukseen antimonyyhdisteen kanssa sanotulle krakkauskatalyytille kerrostuneiden metallien passivoimiseksi ja kuumentamalla sanottua krakkauskatalyyttiä, jonka päälle sanottu antimonyyhdiste on kerrostettu vapaata happea sisältävän kaasun läsnäollessa, voidaan parantaa hyötysuhteeltaan käyttäen antimonyyhdisteenä yhdistettä, jolla on edellä esitetty yleinen kaava.

Tämän krakkausprosessin erään toteutusmuodon mukaisesti krakkauskatalyyttiä kierrätetään krakkausvyöhykkeestä regenerointivyöhykkeeseen ja takaisin ja antimonyhdistettä annostellaan hiilivetysyöttöraaka-aineeseen syöttöpumpun yläpuolelle, joka syöttää syöttöraaka-ainetta krakkausvyöhykkeeseen. Sen jälkeen, kun antimonyhdistettä on syötetty riittävä määrä syöttöraaka-aineeseen niin, että haluttu antimonyhdisteen määrä krakkauskatalyytillä on saavutettu, syöttöraaka-aineeseen annostellun antimonyhdisteen määrää säädetään antimonyhdisteen halutun määrän ylläpitämiseksi katalyytin pinnalla. Näin ollen muuttumattomat krakkaus- ja regenerointiolosuhteet voidaan ylläpitää ja krakkausprosessin hyötysuhdetta voidaan parantaa.

Krakkausprosessiin käytetyt syöttöraaka-aineet ovat tavanomaisia hiilivetysyöttöraaka-aineita, nimittäin maaöljyä, polttoöljyä, liuskeöljyä, kaasuöljyä ja alkutislattuja maaöljyjä. Katalyyttisen krakkausprosessin krakkausvaihe suoritetaan korotetuissa lämpötiloissa välillä $427-649^{\circ}\text{C}$ ja paineissa, jotka vaihtelevat normaalipaineesta useisiin satoihin ilmakehiin.

Krakkausvaiheeseen käytetty katalyytti on tavanomainen krakkauskatalyytti. Ertiyisen sopivia ovat aktiivisavikatalyytit, joille on kerrostettu pieniä määriä harvinaisia maametalteja, kuten seriumia ja lantania.

Esimerkki I

Näyte käytetystä aktiivisavikatalyytistä, joka sisälsi kerrostuneita saastuttavia metalleja, kuivattiin leijukerrossa 482°C . Katalyytti oli kaupallisesti saatava Filtrol Corporation'in F-1000-katalyytti, jota oli käytetty kaupallisessa krakkausyksikössä. Tämä käyttämätön

katalyytti sisälsi valmistajalta saatuna n. 0,4 painoprosenttia se-
riumia ja n. 1,4 painoprosenttia lantania laskettuna metallina sekä
pienempiä määriä muita metalliyhdisteitä. Näiden muiden metallikom-
ponenttien painoprosentit laskettuna painoprosentteina metallia olivat
seuraavat: 0,01 painoprosenttia nikkeliä, 0,03 painoprosenttia vana-
diinia, 0,36 painoprosenttia rautaa, 0,16 painoprosenttia kalsiumia,
0,27 painoprosenttia natriumia, 0,25 painoprosenttia kaliumia ja alle
0,01 painoprosenttia litiumia. Sen sijaan käytetty katalyytti lasket-
tuna samoin perustein kuin edellä sisälsi 0,38 painoprosenttia nikke-
liä, 0,60 painoprosenttia vanadiinia, 0,90 painoprosenttia rautaa,
0,28 painoprosenttia kalsiumia, 0,41 painoprosenttia natriumia, 0,27
painoprosenttia kaliumia ja alle 0,01 painoprosenttia litiumia. Me-
tallit, jotka passivoitiin tämän keksinnön toteutuksella, ovat nikke-
li, vanadiini ja rauta. Käyttämättömien katalyyttien huokostilavuus
oli n. $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ ja pinta-ala n. $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Käytetyllä katalyytillä
oli suunnilleen sama huokostilavuus ja pinta-ala n. $72 \text{ m}^2/\text{g}$.

Kuivattu katalyytti jaettiin kymmeneen osaan. Ensimmäisten ajojen
sarjassa käytettiin viittä näistä jakeista. Lukuunottamatta yhtä
jaetta, joka toimii vertailuna kaikki muut neljä jaetta kyllästettiin
ympäristön lämpötilassa antimoni-0,0-dihydrokarbyylifosforiditioaatin
liuoksilla kuivassa sykloheksaanissa vaihtelevilla väkevyyksillä.
Antimonyhdistettä käytettiin neutraalin hiilivetyöljyn liuoksessa;
sanottu liuos on kaupallisesti saatavana kauppanimellä Vanlube 622.
Tämä liuos sisälsi 10,9 painoprosenttia antimonin, 9,05 painoprosent-
tia fosforia, 19,4 painoprosenttia rikkiä ja alle 100 ppm halogeene-
ja. Tämä vastaa yllä esitetyn yleisen kaavan antimonyhdistettä, jos-
sa hiilivetyryhmät ovat oleellisesti propyyli- ja isopropyyli-
radikaaleja. Kun kyllä-
stetty katalyytti oli kuivattu lämpölampun alla ja katalyytti kuunen-
nettu sitten 482°C :een tyypellä leijutetussa kerroksessa, kyllästetyt
näytteet sisälsivät seuraavassa taulukossa esitetyt määrät antimoni-
yhdistettä. Katalyyttinäytteet esivanhennettiin kaikki käsittele-
mällä niitä kymmenen krakkaus-regenerointijakson läpi laboratorio-
mittaisessa suljetussa leijukerrosreaktorisysteemissä, jossa katalyyt-
tiä leijutettiin tyypellä syötön ollessa alkutislattua maaöljysyöttöä,
toimittaja Borger, Texas. Yksi jakso koostui normaalisti 30 sekunnin
nimellisestä öljyn syöttöajasta krakkauksen aikana, minkä jälkeen
hiilivedyt stripattiin systeemistä tyypellä n. 3-5 minuutin aikana.
Reaktori poistettiin sitten hiekkahaudekuumentimesta ja puhdistettiin
tyypellä sen jäähtyessä huoneenlämpötilaan n. 10 minuutissa. Reakto-

ri ja sen sisältö punnittiin sitten katalyytin pinnalle ajon aikana mahdollisesti kerrostuneen koksen painon määrittämiseksi. Reaktori asetettiin sitten uudelleen hiekkahauteeseen, kun se kuumennettiin regenerointilämpötilaan, ilmaa johdettiin sen läpi. Kokonaisregenerointiaika oli n. 60 minuuttia. Reaktori jäähdytettiin sitten reaktiolämpötilaan ja puhdistettiin typellä. Tämän jälkeen aloitettiin toinen krakkaus-regenerointijakso.

Kukin näistä esivanhennetuista katalyyttijakeista arvosteltiin leijukerrosreaktorissa käyttäen Borger'in, Texas, toimittamaa alkutislattua raakaöljyä syöttöraaka-aineena 510°C :n reaktiolämpötilassa 30 sekunnin ajan. Katalyytti regeneroitiin 649°C :ssa tavalla, joka edellä esitettiin esivanhennuksen yhteydessä. Käytetyllä raakaöljyllä oli ominaispaino $0,925\text{ g/cm}^3$ 16°C :ssa, jähmettymispiste 17°C ja viskositeetti $1,8\text{ cS}$ 99°C :ssa.

Antimoniyhdisteellä kyllästetyn savikatalyytin huokostilavuus oli $0,29\text{ cm}^3/\text{g}$ ja pinta-ala $74,3\text{ m}^2/\text{g}$. Katalyytti sisälsi metallioksideja metallina laskettuna $0,38$ painoprosenttia nikkeliä, $0,90$ painoprosenttia rautaa ja $0,60$ painoprosenttia vanadiinia.

Katalyytin ja öljyn välinen painosuhte näissä viidessä ajossa säädettiin niin, että se johti 70 tilavuusprosentin konversioon. Krakkausprosessin tulokset katalyyttijakeilla, jotka sisälsivät eri määriä antimoniyhdisteitä, esitetään seuraavassa taulukossa I:

Taulukko I				
Lisätty Sb ⁽¹⁾ paino-%	Katalyytti öljy	Koksia, paino-% syötöstä	Saannot Litraa H ₂ / litra konver- toitua öljyä	Bensiiniä tilavuus-% syötöstä
0	5,2	13,0	125	56,0
0,1	5,7	12,2	85	56,0
0,25	6,2	11,6	63	56,7
0,5	6,5	11,4	55	58,7
1,0	6,7	10,8	53	60,3

(1) Painoprosentti on laskettu krakkauskatalyytin painosta.

Taulukossa esitetyt tulokset osoittavat, että vedyn ja koksen muodostus pienenee ja bensiinin saanto kasvaa, kun antimoniyhdisteen pitoisuus kasvaa.

Toisella viiden katalyyttijakeen sarjalla kyllästys, esikäsitteily, vanhennus ja käsittely toistettiin tarkasti yllä kuvatulla tavalla. Tälle sarjalle katalyytin ja öljyn välinen painosuhte kuitenkin säädettiin varsinaisissa koeajoissa niin, että konversion määrä oli 75 tilavuusprosenttia kaikille katalyyttijakeille. Tämän sarjan ajojen tulokset esitetään seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II				
75 %:n konversio				
Lisätty Sb ⁽¹⁾ paino-%	Katalyytti	Saannot		
	öljy	Koksia, paino-% syötöstä	Litraa H ₂ / litra konver- toitua öljyä	Bensiiniä tilavuus-% syötöstä
0	7,4	16,4	142	54,8
0,1	7,3	13,9	89	57,0
0,25	7,2	13,2	71	59,3
0,5	7,2	12,7	61	61,6
1,0	7,5	11,6	56	63,0

(1) Painoprosentti on laskettu krakkauskatalyytin painosta.

Tässä taulukossa esitetyt tulokset osoittavat jälleen vedyn ja koksen muodostuksen pienenemistä kasvaneella antimonyyhdisteen pitoisuudella ja bensiinin muodostuksen kasvua. Vertailu taulukossa I esitettyjen tulosten kanssa osoittaa, että katalyytin aktiivisuus on jonkin verran pienempi 75 tilavuusprosentin kuin 70 tilavuusprosentin konversiolla. Saavutetaan kuitenkin samat edulliset tulokset mitä saantoihin tulee.

Esimerkki II

Tämän keksinnön mukaisesti käytetyn antimoni-O,O-dialkyylifosforiditioaattiyhdisteen vertailemiseksi tunnettuihin lisäaineisiin 18 käytetyn katalyytin jaetta käsiteltiin, kyllästettiin ja esivanhennettiin esimerkissä I esitetyllä tavalla. Kuusi näistä jakeista kyllästettiin vaihtelevilla määrillä esimerkissä I käytettyä antimoni-O,O-dialkyylifosforiditioaattiyhdistettä. Kuusi jaetta katalyytistä kyllästettiin trifenyylantimonilla. Viimeiset kuusi katalyyttijaetta kyllästettiin lopuksi tributyylifosfiinilla. Kaikkia lisäaineita käytettiin liuoksina kuivassa sykloheksaanissa. Lisäaineiden määrät säädettiin siten, että antimonin painoprosentti kahdelle ensimmäiselle sarjalle ja fosforin painoprosentti kolmannelle sarjalle jakeita oli seuraavassa taulukossa III esitetyn mukainen. Näillä katalyytti-

näytteillä krakattiin Kansas City'n kaasuöljyä, jonka ominaispaino oli $0,875 \text{ g/cm}^3$ 16°C :ssa, jähmettymispiste 38°C ja viskositeetti $2,9 \text{ cS}$ 99°C :ssa. Krakkaus suoritettiin laboratoriomittaisessa kiinteän kerroksen reaktorisysteemissä 482°C :ssa. Öljyn ja katalyytin välinen suhde säädettiin 75 tilavuusprosentin konversiomäärään.

Selektiivisyys bensiinille, koksisisältö ja vedyn muodostus mitattiin. Kaikkia tuloksia verrattiin tuloksiin, jotka saatiin katalyytillä, joka ei sisältänyt lainkaan käsittelyainetta ja jolle annettiin mielivaltaisesti lukema 1,00. Selektiivisyys bensiinille määritellään nestetuotteiden tilavuutena, joka kiehuu alle 204°C :ssa, jaettuna konvertoidun öljyn tilavuudella ja kerrottuna sadalla. Konvertoitu öljy on syötön tilavuus vähennettynä talteen otetun nesteen tilavuudella, joka kiehuu yli 204°C :ssa. Niinpä esimerkiksi, jos käsittelemättömän katalyytin selektiivisyys bensiinille oli 50 tilavuusprosenttia, käsitellyn katalyytin selektiivisyys 1,04 seuraavassa taulukossa viittaisi tämän käsitellyn katalyytin 52 tilavuusprosenttiseen selektiivisyyteen.

Katalyytin koksisisältö mitataan punnitsemalla kuiva katalyytti krakkausprosessin jälkeen. Tuotettu vedyn määrä määritetään standardilaitteistolla analysoimalla reaktorista lähtevien kaasumaisten tuotteiden vetysisältö.

Näiden eri ajojen tulokset esitetään seuraavassa taulukossa III.

Taulukko III

Käsittelyaine ⁽¹⁾	Selektiivisyys bensiinille			Koksia, paino-% syötöstä			Litraa H ₂ /litra konvertoitua öljyä		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
0,1	1,04	1,00	1,02	0,95	0,92	1,00	0,12	0,15	0,16
0,2	1,06	1,00	1,04	0,92	0,87	0,98	0,11	0,13	0,15
0,3	1,07	1,00	1,05	0,88	0,83	0,97	0,11	0,12	0,15
0,4	1,08	1,00	1,04	0,87	0,81	0,97	0,10	0,11	0,14
0,5	1,09	1,00	1,04	0,85	0,80	0,96	0,10	0,11	0,14
1,0	1,12	1,02	1,01	0,85	0,80	0,92	0,10	0,10	0,13

(1) Luvut tarkoittavat painoprosenttia antimonin ajolle A, jossa käsittelyaine on antimoni-O,O-dialkylfosforiditioaatti, jonka antimonipitoisuus on 10,9 paino-%, ja ajolle B, jossa käsittelyaine on trifenyylantimoni, ja painoprosenttia fosforia ajolle C, jossa käsittelyaine on tributyylifosfiini.

Tämäntaulukon tuloksista voidaan nähdä, että tämän keksinnön käsittelyaine saa aikaan parhaat tulokset testatuista lisäaineista. Suuri selektiivisyys bensiinin muodostukselle ja pienin tuotetun vedyn määrä saavutetaan tämän keksinnön lisäaineella, kun taas koksen muodostus on keskivaiheilla kahden muun lisäaineen koksenmuodostusten välillä.

Seuraava esimerkki suoritettiin tarkoituksena määrittää antaako tunnettujen käsittelyaineiden, trifenyyliantimonin ja tri-n-butyylifosfiinin seos paremmat tulokset kuin kumpikin yksityinen käsittelyaine pelkästään. Tämän vuoksi trifenyyliantimonia ja tri-n-butyylifosfiinia liuotettiin kuivaan sykloheksaniin ja seosta käytettiin esimerkiksi I esitetyn tyyppisen ja esitetyllä tavalla kuivien käytettyjen krakkauskatalyyttien kyllästämiseen. Katalyyttinäytteet esivanhennettiin esitetyllä tavalla käyttäen kymmentä krakkaus-regenerointijaksoa ja Borger'in, Texas toimittamaa alkutislattua raakaöljysoyhtöä. Jokaista käsiteltyä katalyyttiä käytettiin sitten Kansas City-kaasuöljyn krakkaamiseen 482°C :ssa ja n. 30 sekunnin öljyn soyhtöaikaa käytettiin esitetyllä tavalla. Katalyytin ja öljyn välistä suhdetta vaihdeltiin konversion vaihtelemiseksi. Valmistettiin kolme katalyyttinäytettä, joista ensimmäinen sisälsi 0,25 paino-% fosforia ja 0,75 paino-% antimonia, toinen sisälsi 0,4 paino-% fosforia ja 0,5 paino-% antimonia ja kolmas sisälsi 0,75 paino-% fosforia ja 0,25 paino-% antimonia.

75 tilavuusprosentin konversiomäärällä yhdessä kyllästetyillä katalyyteillä muodostuneen vedyn määrä oli 25-40 prosenttia pienempi kuin käsittelemättömällä katalyytillä muodostuneen vedyn määrä. Muodostunut vedyn määrä oli oleellisesti sama kuin vedyn määrä, joka muodostui katalyytillä, jota oli käsitelty yhtä suurella määrällä antimonia, joka oli peräisin pelkästään trifenyyliantimonista, so. ilman tri-n-butyylifosfiinia. Myös tuotetun koksen määrä ja selektiivisyys bensiinille olivat samat ajoissa, jotka sisälsivät saman määrän antimonia riippumatta siitä, oliko tri-n-butyylifosfiinia läsnä vai ei.

Nämä tulokset osoittavat, että katalyytin käsittely antimoniyhdisteen ja fosforiyhdisteen seoksella ei parantanut toimintaa siihen prosessiin nähden, jossa käytettiin katalyyttiä, jota oli käsitelty pelkällä trifenyyliantimonilla. Toisaalta esimerkit I ja II osoittavat, että katalyytin käsittely tämän keksinnön antimoniyhdisteillä saa aikaan huomattavasti paremmat krakkaustulokset kuin saatiin katalyytillä,

jota oli käsitelty vain trifenyyliantimoniyhdisteellä.

Esimerkki III

Krakkauskatalyyttiä, joka on kaupallisesti saatavana kauppanimellä Filtrol 900, käytettiin tässä esimerkissä. Tämä katalyytti oli savi-pohjainen katalyytti. Käytetty katalyytti sisälsi n. 0,6 painopro-senttia seriumia, 0,4 painoprosenttia lantania ja 0,33 painoprosent-tia nikkeliä, 0,56 painoprosenttia vanadiinia ja 0,89 painoprosenttia rautaa. Katalyyttiä käytettiin koetehdasmittaisessa siirtolinjakrak-kausreaktorissa Kansas City-kaasuöljyn krakkaamiseen. Tähän kaasu-öljysyöttöön lisättiin samaa antimoniyhdistettä kuin esimerkissä I käytettiin, n. 10,8 painoprosentin määrä laskettuna kaasuöljysyötöstä riittävän pitkä aika 0,37 ja 0,67 painoprosentin antimonimäärän kerros-tamiseksi katalyytille. Näin ollen saatiin kaksi käsitellyn katalyyt-in näytettä, joista toinen sisälsi 0,37 antimonia ja toinen sisälsi 0,67 painoprosenttia antimonia. Näin käsitellyt katalyytit otettiin talteen reaktorista ja arvosteltiin laboratoriomittaisessa kiinteän kerroksen reaktorissa 482°C:ssa Kansas-City-kaasuöljyn krakkaamiseen n. 30 sekunnin ajan ja leijukerrosreaktorissa Borger'in alkutislatun raakaöljyn krakkaamiseen 510°C:ssa n. 30 sekunnin ajan. Vanhennus ja koeajot suoritettiin samalla tavoin kuin esimerkin I yhteydessä kuvattiin. Käsittelemättömän katalyytin pinta-ala oli 67,4 m²/g ja katalyytin huokostilavuus oli 0,31 cm³/g. Käsitelty katalyytti, joka sisälsi 0,67 paino-% antimonia, oli pinta-alaltaan 57,5 m²/g ja huo-kostilavuudeltaan 0,26 cm³/g. Katalyyttinäytteillä saadut tulokset sisältyvät seuraaviin taulukoihin.

Taulukko IV

Katalyytti paino-% antimonia (1)	Katalyytti/ öljysuhde	Konversio tilavuus- %	Saannot		
			Bensiiniä tilavuus- %	Koksia paino-%	Litraa H/ litra kon- vertoitua öljyä
0 (vertailu)	6,3	73,4	52,4	8,0	84,9
0,37	7,5	73,4	57,5	6,9	47,9
0,67	9,4	73,4	51,4	7,3	58,7

(1) Painoprosentti on laskettu krakkauskatalyytin painosta.

Taulukko V

Katalyytti paino-% antimonia	Katalyytti/ öljysuhde	Konversio tilavuus- %	Bensiiniä tilavuus- %	Koksia, paino-%	Litraa H ₂ / litra kon- vertoitua öljyä
O (vertailu)	8,2	72,5	68,0	13,8	121,9
0,67	8,2	69,9	63,3	11,0	96,3

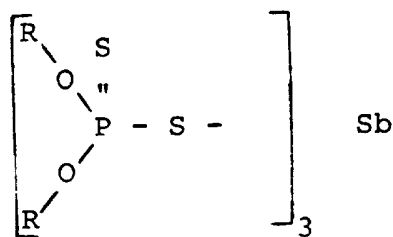
Esitetystä tuloksista voidaan nähdä, että samalla konversiomäärällä koksen muodostus ja vedyn muodostus pienenevät tämän keksinnön lisäaineella verrattuna käsittelemättömään katalyyttiin. Bensiinin konversio oli vertailukelpoinen antimonikäsittelyaineen suuremman väkyyden tapauksessa. Tapauksessa, jossa katalyytti/öljy-suhde pidettiin muuttumattomana, koksen muodostus ja vedyn muodostus pienenevät antimoniyhdisteellä. Katalyytin pienemmän aktiivisuuden 0,69 painoprosentin antimonimäärällä otaksutaan johtuvan siitä, että tällä katalyytillä oli pienempi pinta-ala ja pienempi huokostilavuus kuin vertailukatalyytillä.

Esimerkki IV

Tämä laskettu esimerkki annetaan keksinnön toiminnan esittämiseksi tehdasmittakaavassa. Krakkausyksikössä, joka sisältää 181 tonnia aktiivista savikatalyyttiä, krakataan 3863700 litraa/päivä öljyä, jonka ominaispaino on 0,929 16°C:ssa. Antimonin 0,5 painoprosentin (katalyytistä laskettuna) määrän kerrostamiseksi katalyytin pinnalle antimoniyhdistettä on lisättävä 20 ppm:n määrä antimoniksi laskettuna syöttöraaka-aineeseen 17 päivän ajan tai 30 ppm:n määrä antimonia syöttöraaka-aineeseen 10 päivän ajan. Antimonimäärän pitämiseksi 0,5-painoprosentissa lisäsmäärän on oltava 10 ppm antimonia tapauksessa, jossa 7,2 tonnia katalyyttiä päivässä poistetaan reaktorista ja korvataan käsittelemättömällä katalyytillä. Tapauksessa, jossa vain 5,4 tonnia katalyyttiä päivässä korvataan, tämä lisäys riittäisi pitämään systeemin antimonimäärän 0,65 painoprosentissa. Absoluuttisina lukuina tämä merkitsee, että 985 kg Vanlube 622-tuotetta päivässä on lisättävä syöttöraaka-aineeseen 10 päivän ajan (657 kg vastaavasti 17 päivän ajan) ja että 328 kg Vanlube-tuotetta päivässä on lisättävä syöttöraaka-aineeseen antimoniyhdisteen halutun tason ylläpitämiseksi katalyytin pinnalla 0,5 painoprosentissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiilivedyn krakkauskatalyytin aktiivisuuden parantamiseksi, jota katalyyttiä on käytetty hiilivetyjen krakkaukseen, saattamalla sanottu katalyytti kosketukseen orgaanisen antimoniyhdisteen kanssa, t u n n e t t u siitä, että antimoniyhdisteellä on kaava



jossa R-ryhmät, jotka voivat olla samoja tai eri ryhmiä, ovat hiilivetyradikaaleja, joista jokainen sisältää 1-18 hiiliatomia, hiiliatomien kokonaislukumäärän molekyylissä kohti ollessa 6-90, ja että antimoniyhdisteen antimonipitoisuus on välillä 6-21 painoprosenttia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R-ryhmät ovat $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alkyyli- tai sykloalkyyli- radikaaleja, substituoituja tai substituomattomia $\text{C}_5\text{-}$ tai $\text{C}_6\text{-}$ sykloalkyyli- radikaaleja tai substituoituja tai substituomattomia fenyyli- radikaaleja.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R-ryhmät ovat n-propyyli- tai oktyyli- ryhmiä.

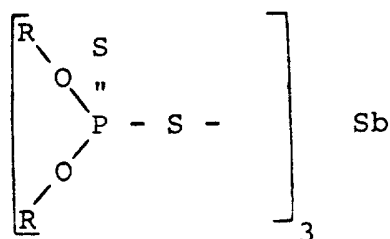
4. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetyn antimonin määrä on 0,1-1,3 painoprosenttia laskettuna katalyytin painosta.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytin aktiivisuutta parannetaan krakkausprosessissa, jolloin antimoniyhdistettä lisätään hiilivetysyöttöön.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että antimoniyhdistettä lisätään hiilivetysyöttöön 1-15 000 ppm:n väkevyytenä.

Patentkrav

1. Förfarande för förbättrande av en kolvätekrackningskatalysators aktivitet, vilken katalysator använts för krackning av kolväten, genom att bringa nämnda katalysator i kontakt med en organisk antimonförening, k ä n n e t e c k n a t av att antimonföreningen har formeln



vari grupperna R, vilka kan vara likadana eller olika grupper, är kolväteradikaler, vilka envar innehåller 1-18 kolatomer, varvid kolatomernas totalantal i molekylen är 6-90, och att antimonföreningen har en antimonhalt inom intervallet 6-21 viktprocent.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att grupperna R är C₂-C₁₀ -alkylradikaler, substituerade eller osubstituerade C₅- eller C₆-cykloalkylradikaler eller substituerade eller osubstituerade fenylradikaler.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t av att grupperna R är n-propyl- eller oktylgrupper.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att den använda mängden av antimon uppgår till 0,1-1,3 viktprocent räknat på katalysatorns vikt.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att katalysatorns aktivitet förbättras i krackningsprocessen, varvid antimonföreningen sättes till kolvätechergen.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t av att antimonföreningen tillföres kolvätechergen i en koncentration som uppgår till 1-15 000 ppm.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 711 422 (B 01 j 11/70).