



**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 58266**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti julkaistiin 10.01.1981  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> B 01 J 29/38, 23/90

|                                                                                            |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansöknin                                                       | 2234/73  |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                          | 13.07.73 |
| (23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag                                                         | 13.07.73 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                  | 18.01.74 |
| (44) Nähdävalkapanon ja kuuljulkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.09.80 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                         | 17.07.72 |
| USA(US) 272264                                                                             |          |

(71) Texaco Development Corporation, 135 East 42nd Street, New York,  
N.Y. 10017, USA(US)

(72) Leonce Francis Castagnos, Jr., Nederland, Texas, William Rogers Menzies, III,  
Groves, Texas, Roy Earl Pratt, Groves, Texas, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Jatkuvatoininen, leijutettu-katalyyttinen krakkausmenetelmä - Kontinuerligt  
fluidiserat-katalytiskt krackningsförfarande

Keksinnön kohteena on jatkuvatoininen, leijutettu-katalyyttinen krakkausmenetelmä, joka käsittää reaktiovaiheen ja katalyytin regenerointivaiheen ja jossa hiilivetytyöskentelyä saatetaan jatkuvasti kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa reaktiovyöhykkeessä krakkausolosuhteissa, jolloin muodostuu krakattuja hiilivetyhöyryjä ja kuumaa, hiilikarstan saastuttamaa katalyyttiä ja jolloin koksin saastuttama katalyytti johdetaan jatkuvasti regenerointivyöhykkeeseen ja saatetaan kosketukseen molekylaarista happea sisältävän regenerointikaasun kanssa korotetussa lämpötilassa riittävän pitkäksi ajaksi sellaisen regeneroidun katalyytin saamiseksi, jonka hiilikarstaepäpuhtaus on oleellisesti vähentynyt ja jolloin katalyytti leijutetaan regenerointikaasun ylöspäinvirtauksen avulla tiivisfaasisen katalyyttikerroksen ja laimeafaasisen katalyyttikerroksen muodostamiseksi.

Keksinnölle on tunnusomaista, että hiilikarstan saastuttama katalyytti regeneroidaan regenerointivyöhykkeessä käyttämällä regenerointikaasun jatkuvaa virtausta siten, että regeneroinnin poistokaasun happipitoisuus pidetään alueella noin 1-10 til.-% oleellisesti kaiken palaneen hiilikarstan muuttamiseksi hiilidioksidiksi tiivisfaasisessa katalyyttikerroksessa, joka pidetään lämpötilassa noin 691-816°C.

Hiilivetyjen leijutettu-katalyyttinen krakkaus on alalla hyvin tunnettu ja se voidaan toteuttaa erilaisten jatkuvien kiertoprosessien avulla, joissa käytetään leijutetun kiinteän aineen tekniikkaa. Tällaisissa prosesseissa krakkausreaktio aiheuttaa koksen kerrostumista jauhemaisen katalyytin pinnalle reaktiovyöhykkeessä. Koksen saastuttama katalyytti siirretään prosessikierron aikana reaktiovyöhykkeestä regeneroimisvyöhykkeeseen, jossa katalyytti saatetaan kosketukseen happea sisältävän kaasun kanssa olosuhteissa, jotka ovat riittävät polttamaan oleellisen määrän koksia katalyyttistä ja palauttamaan regeneroidulle katalyytille katalyyttisen vaikutusvoimansa. Regeneroitu katalyytti poistetaan sen jälkeen regeneroimisvyöhykkeestä ja johdetaan takaisin reaktiovyöhykkeeseen reagoimaan hiilivedyn kanssa uudelleen. Tavallisesti koksen saastuttamat katalyytit johdetaan reaktiovyöhykkeestä strippausvyöhykkeeseen strippauskelpoisten hiilivetyjen poistamiseksi katalyyttihiukkasista ennen katalyytin johtamista regeneroimisvyöhykkeeseen.

Edullisesti regeneroitava katalyytti pidetään tiheäfaasisena leijutettuna kerroksena regeneroimisvyöhykkeessä. Happea sisältävää regeneroimiskaasua käytetään pitämään katalyyttejä leijuavassa tilassa. Lisäksi, voidaan höyryä tai muita inerttejä kaasuja tarvittaessa käyttää antamaan lisäleijutushöyryjä. On tunnettua, että tavallisesti käytetyt krakkauskatalyytit, kuten amorfinen piihapo-aluminiumoksidi, piihapo-aluminiumoksidi-seoliittiset molekyylliseulat, sellaiset piihapo-aluminiumoksidi-seoliittiset molekyylliseulat, jotka on ionivaihdettu kahdenarvoisilla metalli-ioneilla, harvinaiset maametallit jne., sekä niiden seokset vahingoittuvat joutuessaan alttiiksi liian korkeille lämpötiloille. Liian korkeissa lämpötiloissa tällaisten katalyyttisten krakkauskatalyyttien rakenteessa tapahtuu fysikaalinen muutos, joka tavallisesti havaitaan pinta-alan vähenemisenä, mistä on seurauksena katalyyttisen vaikutusvoiman oleellinen aleneminen. On erittäin toivottavaa pitää katalyytti leijutettu-katalyyttisessä krakkausprosessissa lämpötiloissa, jotka ovat alle lämpötilan, jossa katalyytin pääasiallinen fysikaalinen muutos tapahtuu. On havaittu, että edellä kuvatu-  
laisia piihapo-aluminiumoksidi-krakkauskatalyyttejä voidaan saattaa alttiiksi lämpötiloille 816°C:een asti ilman katalyytin fysikaalisen rakenteen oleellisia vaurioita.

On havaittu, että pienet määrät jäännöshiiltä regeneroidussa katalyytissä, erityisesti molekyylliseula-katalyyteissä, aiheuttavat hiilivetytyötön parantuneen konversion krakkausprosessissa ja parantaa myös krakattujen hiilivetytuotteiden selektiivisyyttä halutuiksi bensinijakeen hiilivedyiksi.

Ks. esimerkiksi US-patenttia 3 563 911. Edullisesti regeneroimisvyöhykkeestä tulevan regeneroidun katalyytin hiilipitoisuus on suuruusluokaltaan 0,1 paino-% tai vähemmän. Hiilimäärän poistumisasteeseen katalyyttistä regeneroimisvyöhykkeessä vaikuttaa ainakin kolme muuttujaa. Hapen osapaineella regeneroimisvyöhykkeessä

on suora vaikutus hiilimäärään, joka palaa katalyytistä. Katalyytistä palavaan hiilimäärään vaikuttaa myös suoraan koksipitoisuus katalyytin pinnalla. Kun regeneroidun katalyytin pinnalle saadaan pienempiä jäännöshiilimääriä, vähenee palavan hiilen määrä. Kolmas tekijä, joka vaikuttaa katalyytistä palavaan hiilimäärään, on lämpötila, jossa hiilen polttoreaktio tapahtuu. Hiilen palamisreaktio lisääntyy lämpötilan kohotessa. Koska on toivottavaa pitää katalyytti lämpötilan alapuolella, jossa fysikaalista vaurioitumista tapahtuu, ja edullisesti noin  $816^{\circ}\text{C}$ :n alapuolella, voidaan tämän keksinnön mukaisesti regeneroimisprosessin muuttajat sovittaa niin, että sopivasti päästään haluttuun vähäiseen jäännöshiileen regeneroidun katalyytin pinnalla edullisten lämpötilarajojen sisällä.

Regeneroimisvyöhykkeet, joita alalla normaalisti käytetään, ovat sylinterinmuotoisia säiliöitä, joissa regeneroitava katalyytti pidetään leijuvana kerroksena ylöspäin johdettavan happea sisältävän regeneroimiskaasun avulla. Regeneroimissäiliö on mitoitettu siten, että ylöspäinkulkevan kaasun pinnanmyötäinen nopeus on alueella, jolla leijutettu katalyytti muodostaa tiheäfaasisen kerroksen. Tällaisen tiheäfaasisen kerroksen tiheys on väliltä noin  $0,7\text{--}4,2\text{ kp/cm}^3$  ja laimean faasin tiheys voi olla noin  $0,007\text{--}0,07\text{ kp/cm}^3$ . Tiheäfaasisen katalyyttikerroksen ja laimean katalyyttifaasin välillä on olemassa jakopinta.

Regeneroinnin poisto, joka normaalisti käsittää koksen polttamisesta saadun palamiskaasun, inerttikaasuja, kuten ilman typpeä, ja joka voi sisältää reagoimatonta happea, poistetaan regeneroimissäiliön yläpäästä. Liiallisten katalyyttihäviöiden estämiseksi poistokaasun mukana käytetään regeneroimissäiliössä tavallisesti erotuslaitteita kiinteiden aineiden erottamiseksi kaasusta. Pyörreerottimet ovat tavallisimmin käytettyjä erotuslaitteita.

Regeneroitaessa katalyyttisen krakkauksen katalyyttejä, erityisesti erittäin aktiivisia molekyylyseula-tyyppisiä krakkauskatalyyttejä, on edullista polttaa oleellinen määrä katalyytin koksista, niin että jäännöshiilen määrä regeneroidun katalyytin pinnalla on erittäin alhainen, suurusluokaltaan edullisesti noin  $0,1\text{ paino-\%}$  tai vähemmän. Eräs vaikeus, joka syntyy regeneroitaessa katalyyttiä alhaiseen jäännöshiilimäärään, on, että koska koksi poltetaan hapella, se pyrkii muodostamaan melkoisia määriä hiilimonoksidia, mikä edelleen aiheuttaa lisähapettumisen hiilidioksidiksi. Alan aikaisemmissa menetelmissä on sellaisen happimäärän käyttämisellä, joka teoreettisesti on riittävä polttamaan koksi leijutetussa katalyyttikerroksessa haluttuun jäännöskoksi pieneen määrään regeneroidun katalyytin pinnalla, usein ollut se ei-toivottu vaikutus, että laimeaan katalyyttifaasiin kehittyy hapen ja hiilimonoksidin palava seos. Tällainen hapen ja hiilimonoksidin palava seos saattaa joutua alttiiksi lisähapettumiselle laimeassa faasissa, mitä tavallisesti sanotaan "jälkipalamiseksi".

Tämä "jälkipalaminen" aiheuttaa oleellisen nousun ohuen katalyyttifaasin lämpötilassa, jolloin lämpötila voi ylittää noin  $816^{\circ}\text{C}$  ja vakavissa tapauksissa se voi nousta noin  $982^{\circ}\text{C}$ :een tai korkeammalle. Tällaiset korkeat lämpötilat laimeassa katalyyttifaasissa voivat aiheuttaa katalyytin deaktivoitumista, mikä vaatii täydentämään prosessia lisäkatalyytillä halutun katalyyttisen vaikutusvoiman ylläpitämiseksi hiilivedyn reaktiovyöhykkeessä. Lisäksi tällaiset korkeat lämpötilat voivat vahingoittaa regeneroimisvyöhykkeen mekaanisia osia, erityisesti pyörre-erottimia, joita käytetään katalyytin erottamiseksi polttokaasusta.

Alalla aikaisemmin ehdotetuissa menetelmissä laimean faasin korkeiden lämpötilojen voittamiseksi, kun katalyyttiregenerointia suoritetaan regeneroidun katalyytin saamiseksi, jonka jäännöshiili-pitoisuus on pieni, ovat kolme yleistä tietä tavallisia. Ensimmäisen tien mukaisesti jäähdytysväliainetta, joka voi olla höyryä, nestemäistä vettä, regeneroimatonta katalyyttiä, hiilivety-öljyä, polttokaasua, jne., ruiskutetaan jäähdyttämään laimea katalyyttifaasi sen lämpötilan alapuolelle, joka vahingoittaa katalyyttiä tai regeneroimisvyöhykkeen mekaanisia osia. Esimerkkejä tästä ensimmäisestä lähestymistiestä on esitetty US-patenteissa 2 580 827; 2 454 373; 2 454 466; 2 374 660; ja 2 393 839. Toisen tien mukaan käytetään katalyytin sarja-regenerointia, jolloin regeneroitava katalyytti saatetaan useissa laimeafaasi-regeneroimisvyöhykkeissä kosketukseen happea sisältävän regeneroimiskaasun kanssa. Katalyytti virtaa vyöhykkeestä vyöhykkeeseen eikä yhdessäkään vyöhykkeessä lämpötilan anneta ylittää lämpötilaa, jossa jälkipalamista tapahtuu. Esimerkkejä tästä toisesta tiestä on esitetty US-patenteissa 3 563 911; 2 477 345; 2 788 311; ja 3 494 858. Kolmannen lähestymistien mukaisesti käytetään epäsuoraa lämmönvaihtoa, kuten höyrynkehityskierukoita tiheäfaasisessa kerroksessa. Kun tällaisia alan aikaisempia menetelmiä käytetään, voi polttokaasussa läsnäolevan hiilimonoksidin määrä olla melkoinen, ollen yleensä väliltä 2-6 til-% tai jopa suurempi.

On tunnettua, että hiilimonoksidi kuuluu ilmakehän saastuttajiin. Hiilimonoksidin poistamiseksi polttokaasusta tarvitaan lisäkäsittelyä. Yleensä poistokaasu johdetaan poistohöyrykattilaan, jossa hiilimonoksidi kulutetaan hapettamalla hiilidioksidiksi samanaikaisesti höyryä tuottaen. Tällaiset poistokaasukattilat ovat kuitenkin suhteellisen tehottomia ja ne ovat suurikokoisia ja vaativat siten huomattavia pääoman sijoituksia.

Nyt on keksitty parannettu menetelmä, jonka avulla koksen saastuttama krakkauskatalyytti saadaan regeneroiduksi, jolloin regeneroidun katalyytin jäännöshiilipitoisuus on pieni ja regeneroimisprosessista tulevan polttokaasun hiilimonoksidipitoisuus on oleellisesti alentunut.

Tämän keksinnön mukaisesti saatetaan jatkuvasti koksen saastuttaman katalyytin tiheäfaasinen leijukerros regeneroimisvyöhykkeessä korotetussa lämpötilassa kosketukseen sellaisen määrän kanssa happea sisältävää kaasua, että koksen palamismäärä on riittävä alentamaan regeneroidun katalyytin jäännöshiilipitoi-

suuden halutun alhaiselle tasolle, ja että polttokaasun hiilimonoksidi-pitoisuus alenee halutun alhaiselle tasolle, ilman suurempaa "jälkipalamista" laimeassa katalyyttifaasissa. Keksinnön mukaisesti käytetään poltettavaan kooksiin nähden happi-ylimäärää, ts. niin, että polttokaasussa on mukana vapaata happea. Laimean katalyyttifaasin lämpötilaa säädetään nopeudella, jolla happea sisältävää regeneroimiskaasua syötetään regeneroimisvyöhykkeeseen. Laimean katalyyttifaasin lämpötila säädetään sovittamalla regeneroimiskaasun syöttö nopeus regeneroimisvyöhykkeeseen säätämään sekä happiylimäärää että inerttikaasua, esim. typpeä, tapauksessa, jossa käytetään ilmaa regeneroimiskaasuna.

Keksinnön mukaisesti voidaan laimean katalyyttifaasin lämpötiloja kontrolloida niiden lämpötilojen alapuolelta, joissa katalyytti menettää oleellisesti vaikutusvoimaansa, niihin lämpötiloihin, joissa regeneroimisvyöhykkeen mekaaniset osat vahingoittuvat tai menettävät lujuutensa. Seuraamalla keksinnön menetelmää voidaan katalyytin regenerointi suorittaa myös käyttämättä lisäjäähdytyslaitteita, kuten epäsuoraa lämmönvaihtoa tai jäähdytysrenkaita. Lisäksi katalyytti voidaan regeneroida yhdessä yksinkertaisessa tiheäfaasisessa katalyyttikerroksessa polttokaasun hiilimonoksidi-pitoisuus voidaan pysyttää halutuissa ahtaissa rajoissa käyttämättä kalliita polttokaasun käsittelylaitteita, kuten polttokaasukattiloita. Etuna lisääntyneestä kooksin palamismäärästä on myös, että katalyyttimäärää regeneroimisvyöhykkeessä voidaan pienentää verrattuna alan aikaisemmissa menetelmissä käytettyihin määriin.

Hiilipitoisuustasolla regeneroidun katalyytin pinnalla on suuri vaikutus konversioon ja saatuun tuotejakaumaan hiilivetyöljyjen, kuten kaasuöljyjen, tyhjökaasuöljyjen, liuskeöljyjen, suoratislausjäännöksen, ilmakehän jätteen jne. leijukatalyyttikrakkauksessa. Regeneroitujen katalyyttien hiilipitoisuus on erityisen edullinen, kun käytetään erittäin aktiivisia molekyyliseulatyypistä krakauskatalyyttiä ja kun krakausreaktio saatetaan tapahtumaan nousujohtossa, jossa kosketusaika on lyhyt ja katalyytti on läsnä laimeafaasisena hiilivedyn syöttöohyryssä. Esimerkiksi muuttumattomissa käyttöolosuhteissa ja muuttumattomalla kooksin tuotannolla hiilimäärän pienentäminen paino-prosentteina regeneroiduissa seulakatalyyteissä 0,35-%:sta noin 0,1 %:iin lisää hiilivetyjen konversiota, esim. niinkin paljon kuin noin 2,5 til-%, jolloin konversion lisääntymisen seurauksena vähemmän arvokkaan raskaan polttoöljyn tuotanto pienenee. Samoin voidaan ajatella, että hiilimäärän pienentäminen regeneroidun seulakatalyytin pinnalla noin 0,2 paino-%:sta noin 0,05 paino-%:iin saattaa parantaa konversiota noin 2 til-%:lla tai enemmän ja lisätä bensiinisaantoa noin 1,4 til-%:lla.

On yllättäen keksitty, että kooksin saastuttamia katalyyttejä voidaan regeneroida alhaiseen 0,1 paino-%:n jäännöshiilipitoisuuteen tai alle yksinkertaisessa tiheäfaasisessa regeneroimisvyöhykkeessä lämpötiloissa, jotka ovat noin 816°C:n alapuolella ja edullisesti 691-760°C. Keksinnön mukaisesti tiheäfaasinen

leijutettu katalyyttikerros, kuten sellainen, jonka tiheys on noin  $0,7-4,2$   $\text{kp/cm}^3$ , ylläpidetään regeneroimisvyöhykkeessä käyttämällä happea sisältävää kaasua ylimäärin suhteessa poltettavaan koksimäärään antamaan katalyytille riittävän pitkä viipymisaika halutun jäännöshiilitasoltaan matalan katalyytin saamiseksi tiheäfaasisen patjan lämpötilassa alle noin  $816^{\circ}\text{C}$  ja edullisesti  $691-760^{\circ}\text{C}$ , sekä matalan hiilimonoksidipitoisuuden saamiseksi polttokaasuun. Tiheäfaasisen kerroksen lämpötilaa alennetaan lisäämällä käytetyn regeneroimiskaasuylimäärän määrää.

Keksinnön mukaisesti saadaan lämpötila regeneroimisvyöhykkeen laimeassa faasissa hillityksi, jos se nousee halutun lämpötilan yli, lisäämällä suurempi määrä regeneroimiskaasua.

Lisätuloksena keksinnön mukaisessa menetelmässä on, että melkoinen osa hiilimonoksidista reagoi regeneroimisvyöhykkeessä, niin että savukaasussa, joka käsittää polttokaasut regeneroimisprosessista, hiilimonoksidin pitoisuus on oleellisesti alentunut. Lisääntyneiden ympäristönsuojeluvaatimusten kannalta on hiilimonoksidin, joka on paha ilmansaastuttaja, väheneminen toivomusten arvoinen tulos katalyytin regeneroimisprosessista. Esimerkiksi voidaan tämän keksinnön mukaisesti polttokaasun hiilimonoksidipitoisuus alentaa alle 1 %:iin, edullisesti alle 0,1 til-%:iin laskettuna polttokaasusta ilman lisäkäsittelyä.

Happea sisältäviä regeneroimiskaasuja, joita voidaan käyttää tämän menetelmän mukaisissa prosesseissa, ovat kaasut, jotka sisältävät happimolekyyliä sekoitettuina oleellisen osan kanssa inerttiä laimennuskaasua. Ilma on erityisen sovellova regeneroimiskaasu. Muita käyttökelpoisia kaasuja ovat rikastettu ilma sekä happi yhdessä hiilidioksidin ja/tai muiden inerttien kaasujen kanssa. Lisäksi voidaan tarvittaessa lisätä vesihöyryä tiheäfaasisen kerrokseen yhdessä regeneroimiskaasun kanssa tai erillisenä siitä antamaan lisää inerttiä laimennusta ja/tai lisää leijutuskaasua. Riittävästi leijutetun tiheäfaasisen katalyyttikerroksen saamiseksi, jossa on hyvä lämmönsiirto läpi koko kerroksen ja joka ei sisällä suhteellisen kuolleita kohtia, joissa paikalliset lämpötilat voivat ylittää lämpötilat, joissa katalyytti vahingoittuu, voi regeneroimiskaasun spesifinen höyryn nopeus edullisesti olla noin  $0,2-6,6$   $\text{km/h}$ . Koska tämän keksinnön mukaisesti hapen osapainetta regeneroimisvyöhykkeessä voidaan käyttää ohjausparametrina katalyytin hyvään regeneroitumiseen pääsemiseksi ja polttokaasun hiilimonoksidipitoisuuden alentamiseksi, voidaan muita säätölaitteita hankkia spesifisen höyryn nopeuden pitämiseksi tiheäfaasisessa kerroksessa halutuissa rajoissa riittävästi leijutetun katalyyttikerroksen saamiseksi. Esimerkiksi säiliöt, joita käytetään nykyisissä katalyyttisissä krakkausprosesseissa, ovat tavallisesti läpimitaltaan suhteellisen suuria sylinterinmuotoisia säiliöitä, joissa on kiinteä/kaasu-erotuslaitteet, kuten pyörre-erottimet ripustettuina lähelle niiden

yläpäättä. Tällaiset säiliöt kestävät tavallisesti kohtuullisen paineen noin 0-3,5 kp/cm. Käyttämällä regeneroimissäiliössä paineita 0-3,5 kp/cm<sup>3</sup>, ja edullisesti 1,1-3,2 kp/cm<sup>3</sup> on mahdollista säätää spesifistä höyrynopeutta halutulla alueella. Lisäämällä lisähapetta happea sisältävän regeneroimiskaasun muodossa ja myös painetta lisäämällä, spesifinen höyrynopeus voidaan pysyttää vaadittujen höyrynopeuksien alueella hyvän kiinteäfaasisen leijukerroksen ylläpitämiseksi ja hapen osapaine regeneroimisvyöhykkeessä voidaan ylläpitää antamaan haluttu katalyytin regeneroituminen ja polttokaasun matala hiili-monoksidipitoisuus.

Yllättäen tiheäfaasinen leijutettu kerros, jota ylläpidetään toivotulla lämpötilavälillä regeneroimiskaasu-ylimäärän läsnäollessa, antaa pääasiallisesti täydellisen koksen konversion, koksen palaessa hiilidioksidiksi tiheäfaasisessa kerroksessa. Spesifinen koksen palamismäärä tiheäfaasisessa patjassa väliltä noin 0,12 - noin 1,0 kg koksia tunnissa kg kohti katalyyttiä antaa riittävän keskimääräisen katalyytin viipymisajan tiheäfaasisessa kerroksessa, että riittävä määrä koksiaentii palaa toivotun alhaisen jäännöshiilipitoisuuden saavuttamiseksi regeneroidun katalyytin pintaan. Viipymisaika katalyytin regeneroimiseksi halutulle tasolle ja halutun tiheän faasin lämpötilan ylläpitämiseksi saadaan mukavasti sovittamalla katalyytin tilavuus tiheäfaasisessa katalyyttikerroksessa. Tiheäfaasista katalyyttikerrosta lisätään antamaan lisää viipymisaikaa ja vähennetään jos halutaan lyhentää katalyytin viipymisaikaa. Koksen spesifisen palamismäärän pitämiseksi alueella jolla on mahdollista säätää reaktiopatjan lämpötilaa halutulla alueella, patjan määrää voidaan lisätä spesifisen koksen palamismäärän pienentämiseksi. Yleensä koksen määrä katalyytin pinnalla määräytyy käyttöolosuhteista hiilivedyn reaktiovyöhykkeessä. Menetelmät koksimäärän säätämiseksi, joka kerrostuu krakkauskatalyytille ja hiilivetysyötön halutun konversio-asteen saavuttamiseksi leijukrakkausprosessissa, ovat alalla ennestään hyvin tunnettuja eivätkä kuulu keksinnön piiriin.

Katalyyttisessä krakkausvyöhykkeessä, jolloin suurin osa hiilivetyjen krakkauksesta tapahtuu nousujohdossa, johon hiilivetysyöttö ja regeneroitu katalyytti syötetään olosuhteissa, joissa katalyytti on läsnä ohutfaasina suspendoituneena hiilivetyhöyryihin, voidaan koksen määrää, joka kerrostuu katalyytille reaktiovyöhykkeessä, säätää sovittamalla katalyytin ja hiilivedyn viipymisajat nousujohdoissa välille noin 2- noin 10 sekuntia hiilivetysyötön noin 50 - 95-%:isen konversion saavuttamiseksi aineiksi, jotka kiehuvat noin 221°C:n alapuolella, käyttämällä reaktiolämpötiloja väliltä noin 471-538°C. Olosuhteissa, joissa käytetään erilaisia hiilivetykrakkausreaktiomuotoja, kuten reaktoreissa, joissa

käytetään kokonaan tiheäfaasista katalyyttireaktiota tai sellaisissa, joissa käytetään nousujohtokrakkauksen ja tiheäfaasikrakkauksen yhdistelmää, krakkausreaktiota voidaan säätää menetelmin, jotka ovat ennestään hyvin tunnettuja.

#### Esimerkki 1

Eräässä koelaitoksessa oli toiminnassa leijukatalyytti-krakkausprosessi, jossa hiilivetytyöttö ja tuore regeneroitu katalyytti yhdistettiin nousujohdon alaosassa ja jossa katalyytti ja hiilivetyhöyry purkautuivat tämän nousujohdon yläpäästä reaktiosäiliöön. Tässä reaktiosäiliössä hiilivetyhöyry erosi käytetystä krakkauskatalyytistä ja krakkauskatalyyttiä pidettiin leijukerroksena reaktiohöyryn avulla. Reaktiosäiliöstä käytettyä katalyyttiä poistettiin jatkuvasti strippausosastoon, jossa strippattavissa olevat hiilivetyhöyryt poistettiin katalyytistä strippaamalla vesihöyryllä. Strippaus siirrettiin käytettyä katalyyttiä jatkuvasti regeneroimissäiliöön. Regeneroimissäiliön muodosti pystysuora sylinterinmuotoinen säiliö, joka oli varustettu laittein käytetyn katalyytin vastaanottamiseksi jatkuvasti, laittein regeneroidun katalyytin poistamiseksi, suihkuttimella lähellä pohjaa happea sisältävän regeneroimiskaasun, esim. ilman johtamiseksi, pyörre-erottimella lähellä säiliön yläpäästä katalyytin erottamiseksi polttokaasusta, jota syntyy katalyytin regeneroinnissa, sekä poistoputkella polttokaasun poistamiseksi regeneroimissäiliöstä. Lisäksi regeneroimissäiliö oli varustettu venttiilein, putkistolla, lämpöelementein, painemittarein, näytteenottohanoin ja virtausmittalaittein, joita tarvitaan tässä esimerkissä esitettyjen arvojen saamiseksi. Tässä esimerkissä lisättiin käytettyä katalyyttiä 510°C:n lämpötilassa jatkuvasti regeneroimissäiliöön katalyytin sisäänntulosuuttimen kautta. Regeneroimissäiliössä katalyytti pidettiin tiheänä leijukerroksena ilmaa käyttäen. Katalyyttiregenerointi suoritettiin lisäten tiheän faasin lämpötiloja. Polttokaasun Orsat-analyysit ja regeneroidun katalyytin jäännöshiili-analyysit tehtiin erilaisissa käyttöolosuhteissa. Käyttöolosuhteet ja testitulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 1.

Taulukko 1

| Koe n:o                                            | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
|----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ilmaa regeneraatto-<br>riin, m <sup>3</sup> (VN)/h | 14,0 | 13,9 | 14,2 | 15,1 | 15,9 | 17,0 | 18,2 | 21,0 |
| Tiheän faasin<br>lämpötila °C                      | 674  | 673  | 678  | 694  | 722  | 756  | 770  | 767  |
| Polttokaasu-<br>analyysi (Orsat)                   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| CO <sub>2</sub> , til.-%                           | 11,8 | 12,0 | 12,0 | 13,0 | 14,8 | 16,4 | 12,0 | 12,0 |
| O <sub>2</sub> , til.-%                            | 0,6  | 0,4  | 0,2  | 0,2  | 0,8  | 1,4  | 5,4  | 6,2  |
| CO, til.-%                                         | 7,8  | 7,6  | 6,4  | 5,6  | 1,8  | 0,0  | 0,6  | 0,0  |

Hiiltä regeneroidun  
katalyytin pinnalla

|                   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| paino-%           | 0,32 | 0,43 | 0,3  | 0,2  | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,11 |
| Koksisääntö       |      |      |      |      |      |      |      |      |
| (% tuoresyötöstä) | --   | 7,53 | 7,26 | 7,70 | 7,16 | 7,37 | 6,19 | 6,68 |

Kuten taulukon 1 arvoista voidaan havaita, laski polttokaasun hiilimonoksidipitoisuus, kun tiheäfaasisen katalyyttipatjan lämpötila lisääntyi. Noin 756°C:ssa (koe 6) polttokaasun hiilimonoksidipitoisuus osoitti 0 % Orsat-analyysimenetelmällä testattuna. Huomattava osa hiilimonoksidista, jota syntyi katalyytin pinnassa olevan koksin polttamisesta, muuttui hiilidioksidiksi tiheäfaasisessa kerroksessa, niinkuodoin tapahtui hyvin vähän "jälkipalamista" laimeassa faasissa. Tämän kokeen sarakkeessa 6 esitetyt tulokset, jolloin hiilimonoksidi on pääasiallisesti poistettu polttokaasusta, jolloin jäännöshiiliregeneroidun katalyytin pinnassa on alentunut noin 0,12 paino-%:iin ja jossa hiilimonoksidin jälkipalaminen laimeafaasissa ei ole liiallista, osoittavat tämän keksinnön paremmuuden verrattuna aikaisemmin tunnettuihin regeneroimisprosesseihin.

#### Esimerkki II

Esimerkissä I kuvattu prosessi suoritettiin sen osoittamiseksi, että on välttämätöntä saada riittävä lämpötila tiheäfaasisen regeneroimispatjaan polttokaasussa olevan CO-pitoisuuden oleelliseksi alentamiseksi ja regeneroidun katalyytin pinnassa olevan jäännöshiilen vähentämiseksi. Toinen koe suoritettiin pitäen regeneroimislaitteen lämpötila muuttumattomana, noin 610°C. Ilmamäärää lisättiin antamaan oleellinen happiylimäärä poistokaasuun. Kuten kuitenkin seuraavassa taulukossa II esitetyistä arvoista voidaan havaita, ei polttokaasun CO-pitoisuus oleellisesti pienentynyt eikä regeneroidun katalyytin pinnalla olevan jäännöshiilen määrä vähentynyt.

Taulukko II

|                          |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ilmaa regeneraatio-      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| riin,                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| m <sup>3</sup> (VN)/h    | 10,3 | 10,3 | 11,2 | 12,0 | 12,8 | 13,6 | 14,7 | 14,7 |
| Tiheän faasin            |      |      |      |      |      |      |      |      |
| lämpötila, °C            | 606  | 597  | 602  | 558  | 611  | 603  | 610  | 612  |
| Polttokaasu-ana-         |      |      |      |      |      |      |      |      |
| lyysi (Orsat)            |      |      |      |      |      |      |      |      |
| CO <sub>2</sub> , til.-% | 11,8 | 11,0 | 11,4 | 11,0 | 8,8  | 8,0  | 8,6  | 9,8  |
| O <sub>2</sub> , til.-%  | 0,6  | 0,8  | 0,9  | 1,0  | 3,2  | 3,0  | 4,4  | 5,0  |
| CO, til.-%               | 4,6  | 6,2  | 5,2  | 6,0  | 6,0  | 5,0  | 6,0  | 5,0  |

Hiiltä regenroidun  
katalyytin pinnalla

|         |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| paino-% | 0,16 | 0,12 | 0,45 | 0,45 | 0,13 | 0,20 | 0,23 | 0,17 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|

Koksisisaanto

|                   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| (% tuoresyötästä) | 4,84 | 5,07 | 5,29 | 5,79 | 5,44 | 5,47 | 6,05 | 5,99 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|

Tämän kokeen tulokset osoittavat, että tiheäfaasisen katalyyttipatjan lämpötilaa reteneroimissäiliössä täytyy lisätä yli normaalisti hyväksyttävien leijukatalyytti-regeneroimislämpötilojen pääasiallisesti täydellisen CO:n konversion CO<sub>2</sub>:ksi saavuttamiseksi. Lisäksi ilmaylimäärä suhteellisen matalissa regeneroimislämpötiloissa ei ole riittävä muuttamaan pääasiallisesti kaikkea CO:ta CO<sub>2</sub>:ksi regeneroimisvyöhykkeessä.

## Patenttivaatimukset:

1. Jatkuvatoiminen, leijutettu-katalyyttinen krakkausmenetelmä, joka käsittää reaktiovaiheen ja katalyytin regenerointivaiheen ja jossa hiilivety-syöttö saatetaan jatkuvasti kosketukseen krakkauskatalyytin kanssa reaktiovyöhykkeessä krakkausolosuhteissa, jolloin muodostuu krakattuja hiilivetyhöyryjä ja kuumaa, hiilikarstan saastuttamaa katalyyttiä ja jolloin koksien saastuttama katalyytti johdetaan jatkuvasti regenerointivyöhykkeeseen ja saatetaan kosketukseen molekylaarista happea sisältävän regenerointikaasun kanssa korotetussa lämpötilassa riittävän pitkäksi ajaksi sellaisen regeneroidun katalyytin saamiseksi, jonka hiilikarstaepäpuhtaus on oleellisesti vähentynyt ja jolloin katalyytti leijutetaan regenerointikaasun ylöspäinvirtauksen avulla tiivisfaasisen katalyyttikerroksen ja laimeafaasisen katalyyttikerroksen muodostamiseksi, t u n n e t t u siitä, että hiilikarstan saastuttama katalyytti regeneroidaan regenerointivyöhykkeessä käyttämällä regenerointikaasun jatkuvaa virtausta siten, että regeneroinnin poistokaasun happipitoisuus pidetään alueella noin 1-10 til.-% oleellisesti kaiken palaneen hiilikarstan muuttamiseksi hiilidioksidiksi tiivisfaasisessa katalyyttikerroksessa, joka pidetään lämpötilassa noin 691-816°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laimean katalyyttifaasin lämpötila ei ole yli noin 816°C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regeneroinnin poistokaasun hiilimonoksidipitoisuus pidetään alueella noin 0-0,1 til.-%.

4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olosuhteet säädetään siten, että regeneroidun katalyytin jäännös-hiilikarstan pitoisuus on alueella noin 0-0,1 paino-%.

## Patentkrav:

1. Kontinuerligt, fluidiserat-katalytiskt krackningsförfarande, vilket omfattar ett reaktionssteg och ett steg för regenerering av katalysatorn och vid vilket kolväteinmatningen bringas kontinuerligt i kontakt med krackningskatalysatorn i reaktionszonen under krackningsbetingelser, varvid det bildas krackade kolväteångor och het katalysator förorenad med koksavsättning och varvid den med koksavsättning förorenade katalysatorn införes kontinuerligt i regenereringszonen och bringas i kontakt med en regenereringsgas innehållande molekyllärt syre vid förhöjd temperatur under en tid tillräckligt lång för erhållande av en regenererad katalysator med en väsentligen nedsatt koks förorening och varvid katalysatorn fluidiseras medelst uppåtströmning av regenereringsgasen för att bilda en katalysatorbädd med tät fas och en katalysatorbädd med utspädd fas, k ä n n e t e c k n a t därav, att den med koksavsättning förorenade katalysatorn regenereras i regenereringszonen under användning av en kontinuerlig strömning av reageringsgasen sålunda, att syrehalten i avgasen från regenereringen hålles inom området av cirka 1-10 vol.-% för att omvandla väsentligen all den förbrända koksavsättningen till koldioxid i den tätfasiga katalysatorbädden, vilken hålles vid en temperatur av cirka 691-816°C.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen i den utspädda katalysatorfasen icke överstiger cirka 816°C.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att kolmonoxidhalten i avgasen från regenereringen hålles inom området av cirka 0-0,1 vol.-%.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att betingelserna justeras sålunda, att den regenererade katalysatorn har en återstående koksavsättningshalt inom området av cirka 0-0,1 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 964 647 (B 01 j 11/04), 2 103 562 (B 01 j 11/72).