



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.03.77 (P. 196352)

Pierwszeństwo: 08.12.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 19.06.78

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1982

Int. Cl.² C10G 11/02



Twórca wynalazku: Iacovos Antonios Vasalos

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Cykliczny sposób fluidalnego krakowania katalitycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest cykliczny proces fluidalnego krakowania katalitycznego, odpowiedni do stosowania w przypadku surowców węglowodorowych zawierających siarkę. Proces ten charakteryzuje znacznie zmniejszona emisja tlenków siarki w gazach odciotowych z urządzenia do regeneracji katalizatora.

Katalizator krakowania, który stał się względnie nieaktywny w wyniku osadzenia się na nim osadów węglowych zwanych potocznie „koksem”, które to zjawisko zachodzi podczas krakowania węglowodorów w strefie reakcji, jest w sposób ciągły usuwany z tej strefy. Taki zużyty katalizator odprowadza się ze strefy reakcji do strefy desorpcji, w której dające się odparować osady węglowe, to jest węglowodory, odparowują z katalizatora. Katalizator odprowadza się z kolei do strefy regeneracji, w której przywraca mu się aktywność usuwając nie ulegające odparowaniu osady przez wypalenie koksu gazem zawierającym tlen, w wyniku czego powstaje tlenek węgla i dwutlenek węgla. Gorący zregenerowany katalizator jest następnie w sposób ciągły zwracany do reaktora dla powtórzenia cyklu.

Z krakowaniem katalitycznym związany jest problem niepełnego spalania tlenku węgla na dwutlenek węgla w strefie regeneracji, w wyniku czego w gazach spalinywych z strefy regeneracji pozostaje znaczna ilość tlenku węgla. Oprócz tego, że wypływ tlenku węgla do atmosfery jest niepożądany, związek ten ma tendencję do wchodzenia w reakcję z resztkowym tlenem zawartym w gazach spalinywych ze strefy regeneracji, co powoduje spalanie

2

w przewodach i kanałach spalinowych prowadzące do ich niszczenia pod wpływem zbyt wysokiej temperatury.

Co więcej, gdy urządzenie do krakowania katalitycznego zasilane jest surowcami o wysokiej zawartości siarki, tj. frakcjami węglowodorowymi ropy naftowej zawierającymi organiczne związki siarki, siarka wchodzi w skład koksu osadzającego się na katalizatorze. W czasie regeneracji zakoksowanego, zdeaktywowanego katalizatora koks wypala się z jego powierzchni, a podczas procesu wypalania siarka ulega konwersji na dwutlenek siarki i w nieznacznym stopniu na trójtlenek siarki, które to związki wchodzi w skład strumienia gazów spalinywych wypływających ze strefy regeneracji. Podczas krakowania surowca o dużej zawartości siarki emisja tlenków siarki osiąga często poziom około 1200 części na milion.

W przypadku emisji tlenku węgla i cząstek substancji stałych ustalono dopuszczalne normy skażenia, a spodziewane jest, że wkrótce normy tego typu opracowane zostaną dla emisji innych związków, np. tlenków siarki, a szczególnie dwutlenku siarki. W konsekwencji znaczną wagę przywiązuje się do zmniejszenia poziomu emisji różnych produktów spalania i cząstek substancji stałych w strumieniach gazów wypływających ze stref regeneracji połączonych z urządzeniami do krakowania surowców naftowych.

Jest konieczne, by wybrana metoda zmniejszenia tych emisji działała efektywnie bez jednoczesnego obniżania aktywności i selektywności katalizatora krakowania.

Jest również rzeczą niezbędną, by wybrana metoda nie stwarzała w miejsce niepożądanego emisji innych proble-

mów, np. nie zwiększa emisji cząstek substancji stałej lub nie zwiększa kosztów eksploatacji. Biorąc pod uwagę te wymagania, wysoce pożądanym sposobem zmniejszania emisji tlenków siarki w urządzeniach do krakowania surowca naftowego jest zastosowanie katalizatora krakowania tak zmodyfikowanego, by obniżał on emisję tlenków siarki zachowując przy tym swą aktywność, trwałość i odporność na ścieranie w normalnych warunkach krakowania, w każdym typie urządzenia do krakowania.

W przypadku katalizatorów krakowania unika się powszechnie stosowania metali i uważa się, że użycie do krakowania surowców zawierających metal w obecności katalizatorów krakowania jest problematyczne, jednakże opis patentowy południowoafrykański nr 7924/72 i jego później wydany odpowiednik w Stanach Zjednoczonych Ameryki nr 3 909 392 (1975), które bardziej szczegółowo omówione zostaną później, opisują jednoczesne użycie katalizatorów krakowania i katalizatorów lub promotorów wypalania w strefie regeneracji, która w strefie spalania zawiera metalowy pręt, siarkę lub srebro. Opisy te podają również dające się przeprowadzić w stan fluidalny związki metali, zwłaszcza sproszkowane tlenki metali grup przejściowych, np. tlenek żelazowy, tlenek manganu i tlenki metali ziem rzadkich, które po związki dodawane są do wsadu katalizatora lub znajdują się tylko w regeneratorze.

W belgijskim opisie patentowym nr 826,266 (1975) opisano metodę bardzo podobną do metody opisanej w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 909 392, polegającą na fizycznym połączeniu katalizatora krakowania z katalizatorem aktywującym reakcję utleniania tlenku węgla, stanowiącym metal o liczbie atomowej wynoszącej co najmniej 20. Jako odpowiednie promotory reakcji utleniania wymienia się tu metale z grupy miedziowców i cynkowców i metale od grupy III do VIII układu okresowego, a szczególnie platynę, pallad, rod, molibden, wolfram, miedź, chrom, nikiel, mangan, kobalt, wanad, żelazo, cer, iterb i uran.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 808 121 opisano proces regeneracji katalizatora prowadzony w obecności katalizatora reakcji utleniania tlenku węgla, który to katalizator pozostaje w strefie regeneracji.

Znany jest katalizator krakowania zawierający mniej niż 100 części na milion (w przeliczeniu na metal i w stosunku do całego katalizatora) związku co najmniej jednego metalu należącego do grupy, w skład której wchodzi metale 5 i 6 okresu VIII grupy układu okresowego, przy czym ren i jego związki szczególnie wydajnie zmniejszają zawartość tlenku węgla w gazach spalinowych pochodzących z katalizatorów krakowania. Znany jest również katalizator krakowania typu sita molekularnego otrzymanego w postaci sodowej i przechodzącego w wyniku wymiany jonowej w postać amonową, a następnie nasyconego metalami ziem rzadkich.

W przypadku emisji tlenku siarki stosowano wiele metod obróbki gazów spalinowych, np. płukanie lub przemycanie, absorpcję chemiczną, neutralizację i reakcję chemiczną lub konwersję, wszystkie jednak te metody usuwania tlenków siarki wymagają dużego i kosztownego wyposażenia pomocniczego, co pociąga za sobą wzrost kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych.

Sposób podany w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 699 037 polega na dodawaniu podczas cyklu krakowania co najmniej stechiometrycznej ilości związku wap-

nia lub magnezu w stosunku do ilości siarki osadzonej na katalizatorze.

Zadaniem dodawanej substancji jest wejście w reakcję z tlenkami siarki, po czym w stanie silnie rozdrobnionym opuszcza ona cykl krakowania w postaci stałych cząsteczek w strumieniu gazów spalinowych ze strefy regeneracji. Stałe dodawanie takiej substancji poważnie zwiększa koszty eksploatacyjne.

Podobnie, w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 030 300 (1962) i 3 030 314 (1962) opisano proces krakowania katalitycznego, podczas którego w trakcie cyklu krakowania w ruchomym złożu dodaje się w sposób ciągły jeden lub więcej związków boru, metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych dla otrzymania katalizatora o podwyższonej odporności na rozrywanie pod wpływem uderzenia i na ścieranie powierzchni. Katalizator ten składa się z cząstek katalizatora krzemowego o mikroporowatym, aktywnym katalitycznie rdzeniu pokrytym przylegającą powłoką ochronną ze szkliwa zawierającego krzemionkę i jeden lub więcej związków boru, metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych.

W opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 835 031 (1974) opisano cykliczny proces krakowania katalitycznego w warstwie fluidalnej ze zmniejszoną emisją tlenków siarki w gazach spalinowych z urządzenia do regeneracji. W metodzie tej zastosowano katalizator zawierający w substancji podstawowej, którą stanowił układ dwutlenek krzem-tlenek glinowy, nasycone jednym lub większą ilością tlenków metali ziem alkalicznych sito molekularne.

W opisach patentowych St. Zjednoczonych Am. nr 3 388 077 (1968); 3 409 390 (1968) i 3 849 343 (1974) opisano sposób zwiększania wydajności konwersji strumienia odlotowego szkodliwych gazów zawierających tlenek węgla i tlenki siarki. Sposób ten polega na kontaktowaniu strumienia z kompozycją katalizującą składającą się z porowatego, ogniotrwałego nośnika, aktywnego katalitycznie składnika metalicznego, np. metalu z grupy niklowców oraz metalu ziem alkalicznych wybranego z grupy zawierającej wapń, bar i stront. Jak dotąd nikt nie odkrył metody według niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku stanowi cykliczny proces fluidalnego krakowania katalitycznego, który pozwala na zmniejszoną emisję tlenków siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji.

Według wynalazku, w celu zmniejszenia emisji szkodliwych gazów do atmosfery, cykliczny proces fluidalnego, katalitycznego krakowania surowca węglowodorowego zawierającego organiczne związki siarki prowadzi się w ten sposób, że surowiec poddaje się krakowaniu w strefie reakcji przy użyciu cząstek katalizatora krakowania typu sita molekularnego, gdzie cząstki katalizatora są w stanie fluidalnym, po czym od strumienia opuszczającego strefę reakcji oddziela się cząstki katalizatora zdezaktywowane przez zawierające siarkę osady węglowe i przeprowadza do strefy odpędzania, w której zdezaktywowany katalizator kontaktuje się z gazem odpadowym usuwającym z katalizatora lotne osady. Cząstki zdesorbowanego katalizatora oddziela się od strumienia opuszczającego strefę odpędzania, przeprowadza do strefy regeneracji i regeneruje wypalając z cząstek zdesorbowanego katalizatora nie ulegające desorpcji, zawierające siarkę osady węglowe przy użyciu gazu zawierającego tlen, zaś cząstki zregenerowanego katalizatora oddziela się od strumienia opuszczającego strefę regeneracji i zwraca do strefy reakcji.

przy czym według wynalazku podczas procesu fluidalnego krakowania katalitycznego do powyższego katalizatora krakowania dodaje się podatne na fluidyzację cząstki zawierające reagent metaliczny, dla otrzymania mieszaniny cząstek zawierających od około 10 do około 99,9975% wagowych katalizatora krakowania typu sita molekularnego.

Jako reagent metaliczny stosuje się co najmniej jeden pierwiastek metaliczny w stanie wolnym lub w postaci związku z grupy, w skład której wchodzi magnez, wapń, stront, i bar. Reagent ten w mieszaninie cząstek stosuje się w ilości wystarczającej na to, by spowodować absorpcję co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia osadów węglowych zawierających siarkę w strefie regeneracji.

Krakowanie surowca przeprowadza się w temperaturze około 455—650°C, od strumienia opuszczającego strefę reakcji oddziela się cząstki katalizatora dezaktywowane przez zawierające siarkę osady węglowe i z mieszaniny cząstek odpędza się w temperaturze około 455—650°C lotne osady przy użyciu gazu odpędowego zawierającego parę wodną w ilości odprowadzającej odpowiadającej stosunkowi wagowemu pary wodnej do katalizatora krakowania 0,0005—0,025. Zdesorbowaną mieszaninę cząstek regeneruje się w temperaturze około 560—790°C, na mieszaninie cząstek absorbuje się co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia w strefie regeneracji osadów węglowych zawierających siarkę. Cząstki zawierające zaabsorbowane tlenki siarki przeprowadza się ze strefy regeneracji do strefy reakcji, skąd jak również i ze strefy odpędzania odprowadza się tlenki siarki w postaci gazu zawierającego siarkę, natomiast ze strefy regeneracji odprowadza się strumień gazów zawierających tlen cząsteczkowy i niewielką ilość tlenków siarki.

Sposób według wynalazku pozwala na prowadzenie zasadniczo pełnego spalania tlenu węgla w strefie regeneracji i pochłanianie ciepła wywołującego się podczas tego spalania przy użyciu stałych cząstek, które zawracane są do strefy reakcji i strefy desorpcji przed powrotem do strefy regeneracji. Te stałe cząstki składają się z katalizatora krakowania typu sita molekularnego oraz reagenta metalicznego, przy czym zawierać mogą również bezpostaciowy katalizator krakowania oraz ciała stałe zasadniczo obojętne dla procesu krakowania węglowodorów.

Reagent metaliczny wprowadzać można do katalizatora krakowania typu sita molekularnego, do bezpostaciowego katalizatora krakowania i do zasadniczo obojętnej ciała stałego. Wprowadzania tego dokonać można przed, w trakcie lub po wprowadzeniu substratu w danym cyklu procesu krakowania. Warunki prowadzenia cyklu procesu krakowania dobiera się tak, by trwały związek zawierający metal i siarkę tworzył się w stałych cząstkach w strefie regeneracji, a zawierający siarkę gaz opuszczał strefę desorpcji.

W przypadku katalizatorów zmniejszających emisję tlenków siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji podczas operacji fluidalnego krakowania ważne jest nie tylko to, by katalizatory zdolne były do spełniania wymienionej funkcji w okresie początkowym, ale także by spełniały tę funkcję w sposób zadowalający w wydłużonych okresach czasu. Dlatego też w pracach nad tymi katalizatorami należy brać pod uwagę charakterystyki ich aktywności i stabilności.

Aktywność stanowi miarę zdolności katalizatora do zmniejszania emisji tlenków siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji przy określonym reżimie, przy czym przez reżim rozumiane są tu zastosowane warunki, to jest temperatura, ciśnienie, czas kontaktu itd. Stabilność katalizatora jest miarą jego zdolności do zachowywania charakterystyk aktywności w danym okresie czasu. Stabilność wiąże się z prędkością zmian parametrów aktywności w czasie, przy czym mniejsza prędkość tych zmian oznacza, że katalizator jest bardziej stabilny.

Stabilność katalizatora powinna być taka, by charakterystyki aktywności mogły się utrzymywać przez wydłużony okres czasu trwania procesu. Te podstawowe cechy osiągnąć można łatwiej wprowadzając podczas cyklu procesu krakowania efektywny czynnik zmniejszający emisję tlenków siarki, tj. w przypadku wynalazku reagent metaliczny. Wprowadzać go należy raczej do stałych cząstek in situ, niż do katalizatora krakowania typu sita molekularnego podczas otrzymywania tego katalizatora.

Stwierdzono, że wprowadzenie reagenta metalicznego podczas trwania cyklu procesu krakowania daje w wyniku większe zmniejszenie emisji tlenu siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji niż wprowadzanie go poprzez łączenie z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego typu podczas otrzymywania katalizatora.

Dodawanie reagenta metalicznego podczas trwania cyklu procesu krakowania jest korzystne również z tego względu, że istnieje wtedy lepsza możliwość kontroli nad ewentualnym szkodliwym wpływem reagenta metalicznego na reakcję krakowania, ponieważ prędkość dodawania reagenta i/lub jego ilość można zmieniać. Poza tym reagent metaliczny połączony uprzednio z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego można tracić w wyniku rozdrobnienia zachodzącego podczas ścierania się katalizatorów.

Dodawanie reagenta metalicznego podczas cyklu procesu krakowania i wprowadzanie go do stałych cząstek in situ pozwala na utrzymywanie żądanej ilości tego reagenta na zewnętrznych i dostępnych partiach katalizatora krakowania.

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie cyklicznego procesu fluidalnego krakowania katalitycznego, w którym to procesie surowiec węglowodorowy zawierający organiczne związki siarki poddawany jest krakowaniu w strefie reakcji w warunkach fluidyzacji, w obecności jednorodnych lub niejednorodnych cząstek stałych tworzących warstwę fluidalną. Cząstki te dają się regenerować i zawierają reagent metaliczny oraz katalizator krakowania typu sita molekularnego składający się z substancji podstawowej katalizatora krakowania i rozproszonego w niej krystalicznego glinokrzemianu.

Katalizator krakowania jest w strefie reakcji dezaktywowany przez osady węglowe zawierające siarkę. Stałe cząstki w stanie fluidalnym oddziela się od skrakowanych węglowodorów opuszczających strefę reakcji i odprowadza do strefy desorpcji, w której w wyniku zetknięcia z gazem odpędowym ze zdezaktywowanego katalizatora krakowania odparowują ulegające odparowaniu osady węglowe. Następnie stałe cząstki w stanie fluidalnym oddziela się od gazów opuszczających strefę desorpcji i odprowadza do strefy regeneracji, w której zdesorbowany zdezaktywowany katalizator krakowania regeneruje się dla nadania mu wysokiej aktywności przez wypalenie nie ulegających odparowaniu zawierających siarkę osadów węglowych w kontakcie ze strumieniem

gazu zawierającego tlen. W rezultacie powstaje tlenek węgla, dwutlenek węgla i tlenki siarki, które reagując z reagentem metalicznym tworzą w stałych cząstkach związek zawierający metal i siarkę. Stałe cząstki w stanie fluidalnym zawierające zregenerowany katalizator oddziela się od gazów spalinowych opuszczających strefę regeneracji i zwraca do strefy reakcji.

Korzystny sposób według wynalazku polega na wprowadzeniu podczas cyklu procesu krakowania substancji ciekłej, zawierającej metal w reagencie metalicznym i wprowadzeniu tego reagenta metalicznego do stałych cząstek w czasie trwania cyklu, przy czym użyty gaz odpędowy zawiera parę wodną, regeneracja zdesorbowanego zdeaktywowanego katalizatora krakowania przebiega w zakresie temperatur regeneracji, w którym zawierający metal i siarkę związek jest trwały w stałych cząstkach, a dzięki dostarczeniu do strefy regeneracji strumienia gazu regeneracyjnego zawierającego tlen w wystarczającej ilości, gazy spalinowe opuszczając strefę regeneracji zawierają tlen cząsteczkowy.

Surowiec węglowodorowy stosowany w procesie może zawierać około 0,2—6% wagowych siarki w postaci związków organicznych siarki. Korzystne, jest by surowiec zawierał około 0,5—5% wagowych siarki, a jeszcze korzystniej około 1—4% wagowych siarki w postaci związków organicznych siarki.

Substancją podstawową katalizatora krakowania w przypadku katalizatora krakowania typu sita molekularnego jest korzystnie połączenie co najmniej dwu substancji z grupy, w skład której wchodzi dwutlenek krzemu, tlenek glinowy, dwutlenek toru, trójtlenek boru, a jeszcze korzystniej układ dwutlenek krzemu — tlenek glinowy. Taka substancja podstawowa katalizatora krakowania zawiera korzystnie około 10—65, a jeszcze korzystniej około 25—60% wagowych tlenku glinowego, korzystnie około 35—90, a jeszcze korzystniej około 35—70% wagowych dwutlenku krzemu i korzystnie około 0,5—50, a jeszcze korzystniej około 5—50% wagowych krystalicznego glinokrzemianu. Katalizator krakowania typu sita molekularnego stanowi korzystnie od około 10 do około 99,9975, jeszcze korzystniej około 30—99,99, a najkorzystniej około 90—99,9% wagowych stałych cząstek.

Reagent metaliczny składa się z co najmniej jednego niezwiązanego lub związanego pierwiastka metalicznego z grupy, magnezu, strontu, wapnia i baru. W związku z tym reagent metaliczny wybrany być może z grupy składającej się z magnezu, wapnia, strontu, baru, związków tych pierwiastków i ich mieszanin. Korzystniejsze jest, gdy reagent metaliczny wybrany jest z grupy zawierającej magnez i wapń.

Wydaje się, że za absorpcję tlenków siarki w strefie regeneracji odpowiedzialne są w pierwszym rzędzie tlenek lub tlenki pierwiastka metalicznego lub pierwiastków metalicznych obecnych w reagencie metalicznym. W związku z tym korzystne jest, by pierwiastek metaliczny lub pierwiastki metaliczne reagenta metalicznego wprowadzać podczas cyklu procesu krakowania w postaci tlenku lub tlenków. Wystarczające jest jednak, by dla potrzeb opisywanego tu procesu użyć jako reagenta metalicznego jeden lub więcej pierwiastków metalicznych wprowadzając je do cyklu procesu krakowania. Pierwiastek metaliczny lub pierwiastki metaliczne reagenta metalicznego ulegają aktywacji koniecznej dla zajęcia adsorpcji w strefie regeneracji podczas etapów procesu

według wynalazku. Wydaje się, iż aktywacja ta powoduje częściową lub zasadniczo pełną konwersję metalu lub metali reagenta metalicznego na odpowiedni tlenek lub tlenki. Na aktywację tę nie ma właściwie wpływu sposób w jaki pierwiastek metaliczny lub pierwiastki metaliczne wiążą się chemicznie w początkowym stadium po wprowadzeniu ich w czasie trwania cyklu procesu.

Przeciętna ilość reagenta metalicznego w strefie regeneracji jest wystarczająca na to, by znaczna ilość tlenków siarki powstałych przez wypalenie zawierających siarkę osadów węglowych uległa adsorpcji. Co najmniej 50%, a korzystnie więcej niż 80% tlenków siarki powstałych po wypaleniu absorbowane jest przez reagent metaliczny w strefie regeneracji. W rezultacie stężenie tlenków siarki w strumieniu gazów spalinowych ze strefy regeneracji wynosić może nie więcej niż około 600—1000 części na milion części objętościowych, korzystnie nie więcej niż około 600 części na milion części objętościowych, a jeszcze korzystniej nie więcej niż około 400 części na milion części objętościowych.

Ilość użytego reagenta metalicznego w przeliczeniu na metal lub metale wynosi korzystnie od około 25 części na milion do około 7% wagowych, korzystniej od około 0,01% wagowych do około 5% wagowych, a najkorzystniej od około 0,1% wagowych do około 0,5% wagowych w stosunku do stałych cząstek.

Niektóre ze stałych cząstek zawierać mogą reagent metaliczny w ilości wyższej od ilości przeciętnej w stałych cząstkach, przy czym jednak są one zmieszane z innymi stałymi cząstkami, które zawierają reagent metaliczny w ilości mniejszej od przeciętnej, a więc przeciętna zawartość reagenta metalicznego w cząstkach stałych odpowiada wyżej podanemu poziomowi.

Zdesorbowany zdeaktywowany katalizator poddaje się regeneracji w zakresie temperatur regeneracji, w którym tworzy się w stałych cząstkach trwały związek zawierający metal i siarkę. Związek ten powstaje z metalu zawartego w reagencie metalicznym i tlenku siarki. Temperatury regeneracji wynoszą korzystnie od 560°C do około 790°C, korzystniej około 690°C—730°C.

Krakowanie surowca węglowodorowego prowadzi się w zakresie temperatur reakcji, w którym zawierający metal i siarkę związek w stałych cząstkach reaguje tworząc siarczki metalu w reagencie metalicznym. Temperatury reakcji krakowania wynoszą korzystnie od około 455°C do około 650°C, a jeszcze korzystniej 467°C—592°C. Lotne osady odparowuje się ze zdeaktywowanego katalizatora krakowania przy użyciu gazu zawierającego parę wodną, w zakresie temperatur desorpcji, w którym siarczki metalu w reagencie metalicznym reaguje z wodą tworząc gazowy siarkowodor. Temperatury desorpcji wynoszą korzystnie od około 455°C—do około 650°C, a korzystniej 467°C—538°C. Stosunek wagowy pary wodnej do katalizatora krakowania typu sita molekularnego w strefie desorpcji wynosi korzystnie od około 0,0005 do około 0,025, korzystniej 0,0015—0,0125. Gazy spalinowe ze strefy regeneracji zawierają korzystnie co najmniej 0,01% objętościowych, a jeszcze korzystniej co najmniej 0,5% objętościowych tlenu dla osiągnięcia żądanej redukcji emisji szkodliwego gazu.

W jednym z wykonanych wynalazku jako substancję zawierającą metal w reagencie metalicznym użyto związek rozpuszczalny w olejach lub rozpuszczalny lub dający się dyspergować w wodzie, a reagent metaliczny wprowadza się do katalizatora krakowania typu sita molekularnego. W tym

wariacie wynalazku stałe cząstki mogą zawierać dodatkowo co najmniej jeden dodatkowy składnik z grupy, w skład której wchodzi ciała stałe zasadniczo obojętne dla procesu krakowania surowca węglowodorowego i bezpostaciowy katalizator krakowania, przy czym reagent metaliczny wprowadzany jest do tego właśnie składnika. W wariacie tym, związkiem wprowadzanym w czasie prowadzenia cyklu krakowania w strefie reakcji krakowania, strefie desorpcji i strefie regeneracji, jest sól metalu. Przykładami odpowiednich związków są dwuketoniany metali i karboksylany metali zawierające od 1 do 20 atomów węgla. Korzystnym związkiem jest acetyloctan magnezu.

W innym wykonaniu wynalazku substancją zawierającą metal w reagentie metalicznym jest reagent metaliczny w postaci proszku, np. tlenek magnezowy. W innym jeszcze wariacie substancją tą jest reagent metaliczny osadzony na bezpostaciowym katalizatorze krakowania lub na ciele stałym zasadniczo obojętnym w stosunku do reakcji krakowania.

Wynalazek dotyczy ulepszanego procesu fluidalnego krakowania katalitycznego, podczas którego zachodzi ulepszony proces regeneracji katalizatora krakowania w wyniku fluidalnej konwersji katalitycznej oraz ulepszony proces zmniejszania emisji tlenków siarki w gazie opuszczającym strefę regeneracji katalizatora krakowania i w którym przebiega komercyjna zawierającego siarkę surowca węglowodorowego, w trakcie której zachodzi dezaktywacja katalizatora poprzez osadzenie się na jego powierzchni zawierającego siarkę koksu.

Stałe cząstki według wynalazku zawierające katalizator krakowania typu sita molekularnego i tworzące dobrze zdyspergowany układ fizyczny są recykulowane w trakcie cyklu procesu krakowania biegnącego w strefie krakowania, strefie desorpcji i strefie regeneracji. Zastosowane warunki powodują zmniejszenie ilości tlenków siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji. Katalizator krakowania i reagent metaliczny w sposobie według wynalazku pełnią odrębne i istotne funkcje.

Katalizator krakowania katalizuje reakcję krakowania, podczas gdy reagent metaliczny jest dla tej reakcji zasadniczo obojętny i jego szkodliwy wpływ na operację konwersji katalitycznej, jeśli w ogóle istnieje, jest przy użytych warunkach niewielki. Zmniejszanie ilości tlenków siarki w gazie spalinowym ze strefy regeneracji zachodzi w wyniku adsorpcji tych tlenków na stałych cząstkach w strefie regeneracji.

Również katalizator krakowania typu sita molekularnego często służy jako adsorbent tlenków siarki. Reagent metaliczny reaguje z zaadsorbowanymi tlenkami siarki tworząc w stałych cząstkach związek zawierający metal i siarkę, zwłaszcza siarczany metali, a szczególnie siarczany metali ziem alkalicznych. Gdy taki zawierający metal i siarkę związek jest trwały w warunkach prowadzenia operacji w strefie regeneracji, może być on przenoszony na powierzchnię stałych cząstek do strefy regeneracji i strefy desorpcji, w której ulega redukcji i jest oddzielany w postaci gazu zawierającego siarkę, zwłaszcza w postaci siarkowodoru.

Jest rzeczą zrozumiałą, że aktywność zmniejszania emisji tlenków siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji może ulegać zmianie w zależności od metalu użytego jako metal w reagentie metalicznym. Podobnie, rezultaty uzyskane przy użyciu wielu metali mogących spełniać rolę metalu w reagentie metalicznym, nieko-

niecznie muszą być równe rezultatom uzyskanym przy użyciu innego metalu mogącego spełniać tę funkcję. Różne rezultaty uzyskuje się także w różnych warunkach.

Stałe cząstki w sposobie według wynalazku są bardzo drobne, ich przeciętne wymiary wynoszą przykładowo od około 20 mikronów lub nawet mniej do około 150 mikronów, a więc cząstki te mają postać podatną na fluidyzację odpowiednimi substancjami podstawowymi katalizatora krakowania są substancje zawierające dwutlenek krzemu i/lub tlenek glinowy. Używać można również innych ogniotrwałych tlenków metali, co zlimitowane jest jedynie ich zdolnością do ulegania wydajnej regeneracji w wybranych warunkach.

Stosować można także domieszki mieszanin tlenku glinowego i glin. Polecanymi katalizatorami są połączenia dwutlenku krzemu z tlenkiem glinowym zmieszane z „sitami molekularnymi”, zwanymi również zeolitami lub krystalicznymi glinokrzemianami. Odpowiednie katalizatory krakowania zawierają krystaliczne glinokrzemiany w ilości wystarczającej na to, by w znacznym stopniu wzrosła aktywność katalityczna tych katalizatorów w reakcji krakowania, przy czym ilość ta zlimitowana jest jedynie ich zdolnością do ulegania wydajnej regeneracji w wybranych warunkach.

Stosunki molowe dwutlenku krzemu do tlenku glinowego w krystalicznych glinokrzemianach wynoszą na ogół co najmniej około 2:1, przykładowo do około 2:1 do około 12:1, korzystnie 4:1—6:1.

Odpowiednimi katalizatorami krakowania na bazie dwutlenku krzemu są katalizatory zawierające ten związek w przeważającej ilości, np. od około 35 do około 90% wagowych dwutlenku krzemu i od około 10 do około 65% wagowych tlenku glinowego. Katalizatory te można otrzymywać wszelkimi odpowiednimi sposobami, np. przez mielenie, współżelowanie itp., zwracając uwagę jedynie na to, by ostateczna fizyczna postać katalizatora pozwalała na jego fluidyzację.

Odpowiednimi „sitami molekularnymi” są glinokrzemiany naturalne lub syntetyczne, np. fojazyty, chabazyty, glinokrzemiany typu X i Y oraz ultratrwałe krystaliczne krzemiany szerokoporowate. Gdy dla uzyskania katalizatora krakowania surowca naftowego miesza się sita molekularne np. z układem dwutlenku krzemu — tlenek glinowy, zawartość sita molekularnego w świeżo przygotowanych cząstkach katalizatora wynosi od około 0,5 do około 50% wagowych, korzystnie 5—50% wagowych. Stabilny katalizator krakowania typu sita molekularnego zawierać może jedynie około 1% wagowego substancji krystalicznej.

Krystaliczne glinokrzemiany są na ogół dostępne lub wykonuje się je w postaci sodowej, przy czym zazwyczaj ilość składnika sodowego jest następnie maksymalnie zmniejszana tak, że wynosi ona na ogół mniej niż około 0,3% wagowego.

Zmniejszanie ilości składnika sodowego przeprowadza się drogą wymiany jonowej na jony wodorowe, na jony będące prekursorami jonów wodorowych, np. na jony amonowe lub na jony metali wielowartościowych z włączeniem jonów wapnia, strontu, baru, metali ziem rzadkich, jak np. ceru, lantanu, neodymu i pierwiastków ziem rzadkich występujących w przyrodzie, a także na ich mieszaniny.

Dające się zastosować substancje krystaliczne zdolne są do zachowania prostej struktury w warunkach wysokiej temperatury podczas produkcji katalizatora, prze-

miany węglowodorów i regeneracji katalizatora. Krystaliczne glinokrzemiany mają często jednorodną strukturę porowatą o porach niezwykle małych rozmiarów; średnica przekroju poprzecznego porów wynosi od około 6 do około $20 \times 10^{-10} \text{ m}$, korzystnie $10\text{--}15 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Kraking katalityczny frakcji ciężkich olejów mineralnych jest jedną z podstawowych operacji w rafineriach. Stosuje się go w celu uzyskania konwersji rop naftowych na pożądane paliwa, takie jak wysokooktanowe benzyny używane w silnikach spalinowych z zapłonem iskrowym.

Przykładem „fluidalnym” procesów konwersji katalitycznej jest proces fluidalnego krakowania katalitycznego, podczas którego ciekłe lub gazowe węglowodory o dużych cząsteczkach kontaktuje się w reaktorze z warstwą fluidalną w wydłużonym reaktorze wznosników z gorącymi, bardzo drobnymi cząstkami stałego katalizatora, utrzymując mieszaninę katalizatora i węglowodorów w wysokiej temperaturze w stanie fluidalnym lub rozproszonym przez okres czasu wystarczający na osiągnięcie żądanego stopnia skrawania na węglowodory o niższym ciężarze cząsteczkowym, obecne zazwyczaj w benzynie silnikowej lub paliwach z destylacji.

Wzienie surowców węglowodorowych odpowiednich do zastosowania w procesie krakowania zachodzi na ogół w wyższych zakresach temperatur niż wrzenie benzyny, np. w zakresie od około 205°C do około 650°C . Temperatura krakowania surowców wynosi zazwyczaj od około 455°C do około 650°C . Surowce te stanowią różne frakcje olejów mineralnych wrzące w wyższym zakresie temperatur niż benzyna, np. lekkie oleje gazowe, ciężkie oleje gazowe, oleje z destylacji w szerokim zakresie temperatur, próżniowe oleje gazowe, nafty, oleje dekantowe, frakcje pozostałościowe, zredukowane oleje surowe i oleje recyrkulacyjne będące pochodnymi wyżej wymienionych, a także odpowiednie frakcje olejów łupkowych, produktów przerobu piasków bitumicznych, olejów syntetycznych, produktów uwodornienia węgla itp. Frakcje te stosować można oddzielnie lub łączyć je ze sobą według potrzeb.

Sposób według wynalazku realizować można zgodnie z dowolnym dogodnym schematem krakowania katalitycznego, jakkolwiek korzystne jest zastosowanie fluidalnego krakowania katalitycznego podczas którego konwersja węglowodorów zachodzi w przeważającej części w linii przesyłowej fazy rzadkiej lub w układzie reaktora wznosnikowego, przy użyciu bardzo aktywnych katalizatorów poruszających się w przestrzeni z względnie dużymi prędkościami.

Korzystne jest by krakowanie przebiegało zasadniczo wyłącznie w reaktorze wznosnikowym, a nie w gęstym złożu katalizatora. W przypadku typowego krakowania wznosnikowego oleju gazowego stosunek przerobu czy też stosunek objętościowy całego wsadu surowca do wsadu świeżego surowca może się zmieniać od 1 do 3, a stopień konwersji od około 40 do około 100% wagowych, przy czym korzystne jest utrzymywanie go na poziomie powyżej około 60% wagowych, np. 60—90% wagowych.

Przez konwersję rozumiany jest tu procentowy ubytek wagi węglowodorów wrzających powyżej około 220°C pod ciśnieniem atmosferycznym, spowodowany powstaniem lżejszych substancji lub koksu. Stosunek wagowy całkowitej ilości katalizatora krakowania do oleju można w reaktorze wznosnikowym zmieniać od około 2 do około 20 tak, by gęstość fluidalnej dyspersji wynosiła od około $16,02 \text{ kg/m}^3$ do około $380,37 \text{ kg/m}^3$.

Pożądane jest aby stosunek ilości katalizatora do ilości oleju utrzymywać na poziomie od około 3 do około 20, korzystnie 3—7. Prędkość fluidyzacji w reaktorze wznosnikowym można zmieniać od około 3m/sekundę do około 30 m/sekundę. Stosunek wysokości reaktora wznosnikowego do średniej jego średnicy wynosi zazwyczaj około 25.

Przy produkcji typowych ciężkich benzyn temperatura mieszania w dolnej części reaktora wznosnikowego utrzymywana jest korzystnie na poziomie 538°C — 592°C , dzięki czemu wsad olejowy przeprowadza się w stan lotny a temperatura na wyjściu w górnej części wynosi około 510°C .

Przy krakowaniu frakcji pozostałościowych i paliw syntetycznych niezbędne jest zastosowanie znacznie wyższych temperatur. W tych warunkach, przy uwzględnieniu konieczności natychmiastowego oddzielenia zużytego katalizatora od oparów olejów, czas kontaktu katalizatora i oleju musi być bardzo krótki. Czas kontaktu w reaktorze wznosnikowym wynosi zazwyczaj około 1—15 sekund, korzystnie około 3—10 sekund. Krótkie czasy kontaktu są korzystne, ponieważ znaczna część reakcji krakowania węglowodorów zachodzi w początkowym okresie kontaktu, dzięki czemu unika się niepożądanych reakcji wtórnych. Jest to szczególnie ważne gdy chcemy uzyskać zwiększoną wydajność i selektywność produktu przy zmniejszonej ilości koksu.

Krótkie czasy kontaktu między cząstkami katalizatora i oparami olejów osiągnąć można różnymi metodami. Przykładowo katalizator można podawać inżektorowo w jednym lub wielu punktach usytuowanych wzdłuż niższej sekcji wznosnika.

Podobnie, surowiec olejowy wtryskiwać można we wszystkich punktach leżących wzdłuż niższej sekcji reaktora wznosnikowego, wprowadzając w innych punktach strumienie świeżego surowca i zawrotów. Niższa sekcja reaktora wznosnikowego może w tym celu stanowić około 80% całkowitej wysokości wznosnika, dzięki czemu czasy efektywnego kontaktu są maksymalnie krótkie, a konwersja surowców naftowych optymalna. Gdy stosuje się gęste złoża katalizatora, można również postawić warunek inżektorowego wprowadzania cząstek katalizatora i/lub wsadu olejowego bezpośrednio do strefy gęstego złoża.

Wymienione warunki konwersji prowadzą do otrzymania benzyny jako paliwa do silników spalinowych z zapłonem iskrowym, jednak schemat procesu można odpowiednio zmieniać dla uzyskania cięższych produktów węglowodorowych, np. paliwa do silników turbodoładowych, paliwa do silników wysokoprężnych, oleju opałowego i chemikalii, szczególnie olefin i aromatów.

W procesie katalitycznym na cząstkach katalizatora osadzają się pewne nielotne substancje węglowe czy też „koks”. Koks zawiera wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które z reguły składają się w niewielkiej części z wodoru, powiedzmy od około 4 do około 10% wagowych. Gdy surowiec węglowodorowy zawiera organiczne związki siarki, siarka znajduje się również w koksie. Koks narasta na katalizatorze obniżając jego aktywność katalityczną w reakcji krakowania i selektywność pozwalającą na otrzymywanie mieszanek benzyn. Cząstki katalizatora mogą w znacznym stopniu odzyskać swe początkowe właściwości dzięki usunięciu z nich większości koksu w odpowiednim procesie regeneracji.

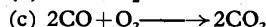
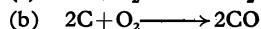
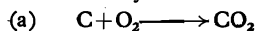
Zużyty katalizator z reaktora konwersji surowca naftowego poddaje się desorpcji przed wejściem do regeneratora. Temperatura w zbiorniku desorbera instalacji

fluidalnego krakowania katalitycznego jest zasadniczo równa temperaturze konwersji w reaktorze i wynosi od około 455°C do około 650°C, korzystnie utrzymywana jest powyżej około 467°C. Polecanym gazem odpędowym jest para wodna, jakkolwiek stosować można również zawierający parę wodną azot względnie inny zawierający parę wodną gaz obojętny lub spalinowy. Gaz odpędowy wprowadza się pod ciśnieniem wynoszącym z reguły co najmniej około $6,8 \times 10^5$ Pa, korzystnie około $2,4 \times 10^6$ Pa, co powoduje zasadniczo całkowite usunięcie lotnych związków ze zużytego katalizatora.

Sposób według wynalazku można realizować według dowolnego dogodnego schematu regeneracji katalizatora krakowania, jakkolwiek korzystne jest zastosowanie układu regeneracji zawierającego co najmniej jedno gęste złoże i co najmniej jedną strefę fazy rzadkiej. Częstki zdesorbowanego zużytego katalizatora można wprowadzać do strefy gęstego złoża zbiornika regeneratora odpowiednimi liniami prowadzącymi ze zbiornika desorbera. Wejście usytuować można w dnie lub z boku, korzystnie blisko szczytu fluidalnej strefy gęstego złoża. Wejście znajdować się może także u góry regeneratora, a wtedy katalizator kontaktuje się najpierw w organicznej strefie fazy rzadkiej z gazem regeneracyjnym użytym już w znacznym stopniu.

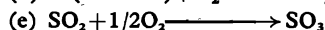
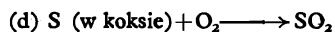
Regeneracja katalizatora zachodzi w wyniku wypalenia osadów koksu z powierzchni katalizatora przy użyciu gazu zawierającego tlen cząsteczkowy, np. powietrza. W przemyśle stosuje się wiele technik regeneracji, dzięki którym katalizatorowi przywraca się znaczną aktywność katalityczną zależną od stopnia usunięcia koksu. Przy stopniowym usuwaniu koksu z katalizatora najtrudniejsze jest usunięcie jego resztek, dlatego w praktyce akceptuje się pośredni stopień aktywności katalitycznej, idąc na kompromis ze względów ekonomicznych.

Wypalanie osadów koksu z katalizatora wymaga użycia dużych objętości tlenu lub powietrza. Wydaje się iż utlenianie koksu przedstawić można w uproszczony sposób jako utlenianie węgla zachodzące według następujących równań chemicznych:



Reakcje (a) i (b) zachodzą obie w typowych warunkach regeneracji katalizatora, który to proces zachodzi może w przedziale temperatur od około 560°C do około 790°C, przy czym stanowią one przykład chemicznych oddziaływań między gazem i ciałem stałym podczas regeneracji katalizatora w temperaturach w wyżej podanym przedziale. Każdy przyrost temperatury wpływa na wzrost prędkości spalania węgla i na bardziej kompletne usunięcie węgla czy też koksu z cząstek katalizatora. Zwiększonej prędkości spalania towarzyszy wzmożone wydzielanie ciepła, a gdy wolny lub cząsteczkowy tlen obecny jest w dostatecznej ilości, zajść może biegnąca w fazie gazowej reakcja (c). Ta ostatnia reakcja jest inicjowana i programowana przez wolne rodniki i może być katalizowana.

Wypalanie zawierających siarkę osadów koksu z katalizatora prowadzi również do powstania tlenków siarki. Proces wypalania przedstawić można następującymi równaniami chemicznymi.

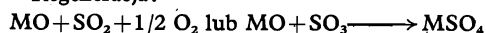


Reakcje (d) i (e) zachodzą również w typowych warunkach procesu regeneracji katalizatora krakowania. O ile reakcja (d) biegnie szybko, o tyle reakcja (e) jest względnie powolna. Reakcję (e) można katalizować wszelkimi katalizatorami katalizującymi wyżej podaną reakcję (c). Sita molekularne adsorbują tlenki siarki, w związku z czym reakcja (e) przebiegać może na stałych cząstkach katalizatora krakowania według wynalazku. Inne składniki stałych cząstek według wynalazku również posiadają zdolność adsorbowania tlenków siarki. Powstały w rezultacie trójtlenek siarki może reagować z odpowiednim metalem, a zwłaszcza tlenkiem metalu w reagentie metalicznym, tworząc w stałych cząstkach trwałe siarczany metalu. Po oddzieleniu stałych cząstek od strumienia gazów spalinowych opuszczających strefę regeneracji, siarczany metalu w stałych cząstkach jest zawracany do strefy reakcji. W ten sposób zapobiega się wydostawaniu się siarki w postaci gazowych tlenków siarki ze strefy regeneracji.

Siarczany pozostają na stałych cząstkach podczas ich przechodzenia przez strefę reakcji i w redukującej atmosferze panującej w tej strefie ulega konwersji na siarczki metalu. W metalicznym reagentie i w miarę możliwości na siarkowodór. Podczas desorpcji zawierającym parę wodną gazem odpędowym w strefie odpędzania siarka konwertuje na siarkowodór i odprowadzana jest w strumieniu gazów opuszczających tę strefę. W ten sposób reagent metaliczny ulega regeneracji i staje się znowu zdolny do reakcji z tlenkami siarki przy następnym przejściu przez strefę regeneracji. Siarkowodór można odzyskiwać wraz z produktami krakowania ze strefy desorpcji, oddzielać go i konwertować na siarkę elementarną w znanych urządzeniach.

Wydaje się, iż omówione reakcje przedstawić można sumarycznie w następujący sposób:

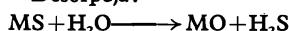
Regeneracja:



Reakcja:



Desorpcja:



Reakcje te możliwe są dzięki jednoczesnemu zastosowaniu katalizatora krakowania typu sita molekularnego i reagenta metalicznego według wynalazku. Obecność reagenta metalicznego nie ma zasadniczo wpływu na wysoką aktywność katalityczną w reakcji krakowania wykazywaną zwykle przez katalizator typu sita molekularnego. W ten sposób przy założonej konwersji surowca i wydajności produktów krakowania uzyskuje się jednocześnie zmniejszenie emisji tlenków siarki.

Reagent metaliczny może być bardzo rozdrobniony i mieć np. postać proszku, nie połączonego z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego lub dowolnym innym nośnikiem. W tym przypadku reagent metaliczny wprowadza się oddzielnie w postaci proszku podczas cyklu procesu krakowania katalitycznego, po czym następuje jego zmieszanie z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego in situ, w trakcie trwania cyklu. Reagenta metalicznego nie wprowadza się podczas cyklu przed katalizatorem krakowania.

Na ogół proszkowa postać reagenta metalicznego jest korzystna, gdyż łatwo jest go wtedy wprowadzać do układu, w którym biegnie proces fluidalnego krakowania katalitycznego i łatwo nim w tym układzie operować. Wy-

miary cząstek proszku należy dobrać tak, by uniknąć segregacji przy prędkościach fluidyzacji.

Pożądane jest, by cząstki proszku nie były na tyle małe aby stwarzać problem nadmiernej ich emisji w gazach jako cząstek substancji stałej porywanych ze złoża. Przy operacjach fluidalnego krakowania katalitycznego stosuje się filtry, cyklony, odpylacze itp., odzyskując większość porwanych cząstek substancji stałej i zwracając je do układu dla zmniejszenia strat. Proszek powinien być dostatecznie odporny na ścieranie i rozpad zachodzące w nadmiernym stopniu.

Na ogół przeciętne wymiary cząstek sproszkowanego reagenta metalicznego wynoszą od około 0,5 lub 1 do 100 mikronów, korzystnie o średnicy poniżej około 30 mikronów.

Zauważono, że cząstki mikrowymiarowe, to jest o przeciętnych wymiarach poniżej 1 mikrona, np. od około 0,01 do około 0,05 mikrona, mogą mieć tendencję do tworzenia agregatów o większych wymiarach; agregaty takie można również korzystnie stosować w procesie według wynalazku.

Przykładem proszkowych reagentów metalicznych odpowiednich do użycia w tym procesie są tlenek magnezowy i tlenek wapniowy, dolomit i Trimex, produkowany przez Trimex Corporation i opisany w amerykańskim opisie patentowym nr 3 630 696.

Reagent metaliczny można także wprowadzać na odpowiedni nośnik nie będący katalizatorem krakowania typu sita molekularnego, poza cyklem krakowania, a następnie kompozycję tę wprowadzać podczas cyklu, w wyniku czego staje się ona częścią stałych cząstek. Nośnikiem takim może być bezpostaciowy katalizator krakowania lub ciało stałe zasadniczo obojętne dla reakcji krakowania, mogące mieć np. postać substancji ceramicznej. W tym przypadku reagent metaliczny osadzony na nośniku miesza się następnie z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego w trakcie trwania cyklu procesu krakowania przy czym podczas tego cyklu jako pierwszy wprowadza się katalizator. Pożądane jest by nośnik był porowaty i by pole jego powierzchni z uwzględnieniem porów na powierzchni wynosiło co najmniej około 10 korzystnie co najmniej 50 m²/g.

Przykładami odpowiednich nośników są dwutlenek krzemu, tlenek glinowy, układ dwutlenek krzemu-tlenek glinowy itp. Reagent metaliczny wprowadzać można do takiego substratu drogą wymiany jonowej, nasycania lub innymi sposobami — przez kontaktowanie substratu lub jego składnika z roztworem lub roztworami związku lub związków metalu reagenta metalicznego, używając ich w ilości wystarczającej dla uzyskaniażądanego stężenia reagenta metalicznego, zgodnego z wymaganiami według wynalazku.

Reagent metaliczny można łączyć z takim substratem albo podczas któregośkolwiek z pośród etapów otrzymywania substratu, albo z substratem już gotowym. Jedną z metod wprowadzania jest poddanie substratu wymianie jonowej. Wymianę jonową stosować można także w przypadku krzemowych substancji stałych i glin, używając roztworu lub roztworów związku lub związków metalicznego pierwiastka lub pierwiastków reagenta metalicznego. Nadającymi się do tego celu związkami są halogenki metali, korzystnie chlorki, azotany, halogenki amin, tlenki, siarczany, fosforany i inne rozpuszczalne w wodzie sole nieorganiczne, a także karboksylany za-

wierające 1—5 atomów węgla w cząsteczce oraz alkohole.

Reagent metaliczny można również wprowadzać do katalizatora krakowania typu sita molekularnego lub do jego części podczas cyklu krakowania katalitycznego, przy czym reagenta metalicznego nie wprowadza się przed katalizatorem. W tym przypadku reagent metaliczny wprowadza się do katalizatora krakowania w trakcie trwania cyklu procesu krakowania. Przy wyborze metody wprowadzania należy zwrócić uwagę na to, by aktywność i selektywność katalizatora krakowania nie uległy niekorzystnym zmianom.

W każdym z wyżej wymienionych przypadków nie ma dokładnej pewności co do mechanizmu, według którego reagent metaliczny ulega wprowadzeniu do katalizatora krakowania typu sita molekularnego, bezpostaciowego katalizatora krakowania czy też zasadniczo obojętne substratu. Metale mogą tworzyć połączenia kompleksowe z materiałem nośnika i innymi składnikami stałych cząstek. Jest rzeczą zrozumiałą, że użyte tu określenia „reagent metaliczny” i „wprowadzony” do substratu odnoszą się do metali tego składnika obecnych wewnątrz nośnika w postaci kompozycji i/lub w stanie elementarnym.

Nasycanie można prowadzić wszelkimi metodami nie niszczącymi struktury substratu. Nasycanie reagentem metalicznym katalizatora krakowania typu sita molekularnego prowadzi się jedynie w trakcie trwania cyklu procesu krakowania, natomiast nasycenie nośnika obojętne dla reakcji krakowania lub bezpostaciowego katalizatora krakowania prowadzi się albo podczas cyklu, albo poza cyklem. Nasycenie różni się od wymiany jonowej.

W wyniku nasycania osiąga się lepsze osadzenie na powierzchni i przede wszystkim fizyczne związanie z tą powierzchnią, podczas gdy w przypadku wymiany jonowej wiązania mają głównie charakter chemiczny, a większa dyfuzja powoduje mniejsze osadzanie na powierzchni.

W przypadku nasycania metal osadza się na substracie, przy czym między metalem a substratem nie zachodzi zasadniczo wymiana jonowa. Przy nasycaniu substratu metal lub metale reagenta metalicznego mogą być obecne w związku k lub związkach rozpuszczalnych w wodzie względnie rozpuszczalnych lub dających się dyspergować w rozpuszczalnikach organicznych, przy czym ilość lub ilości tych związków muszą być tak dobrane, by związki te zawierały metal lub metale w ilości, która znaleźć się ma na kontaktowanym z nimi substracie. Kompozycję można suszyć dla usunięcia rozpuszczalnika otrzymując reagent metaliczny osadzony na substracie.

Korzystne jest stosowanie roztworów nasycających zawierających rozpuszczalne w wodzie azotany, ponieważ pozostałość po termicznym rozkładzie azotanów jest stosunkowo nieszkodliwa jeśli chodzi o aktywność katalizatora krakowania węglowodorów. Do nasycenia stosować można również halogenki i siarczany metali, jednak ponieważ produkty uboczne termicznego rozkładu tych soli mogą niekorzystnie działać na aktywność katalizatora krakowania węglowodorów, używa się je najczęściej przy osadzaniu reagenta metalicznego na substratach, które są zasadniczo obojętne dla reakcji krakowania i nie wywołują wyraźnie szkodliwego wpływu na reakcję krakowania węglowodorów.

Inną metodą fizycznego osadzania reagenta metalicznego na substracie, zwłaszcza na takich porowatych substratach jak krystaliczne glinokrzemiany, jest adsorbo-

wanie na substracie fluidalnego podatnego na rozkład związku, lub związków metalu lub metali reagenta metalicznego, a następnie termiczne lub chemiczne rozkładanie tego związku lub związków.

Substrat można aktywować podgrzewając go dla usunięcia zaadsorbowanej wody, a następnie kontaktować z fluidalnym podatnym na rozkład związkiem lub związkami metalu lub metali reagenta metalicznego, w wyniku czego zachodzi adsorpcja tego związku lub związków na substracie. Typowymi przykładami tych związków są alkiometale, lotne halogenki metali itp. Zaadsorbowany związek lub związki można następnie redukować termicznie lub chemicznie do ich stanu aktywnego otrzymując na substracie równomiernie rozproszkowany aktywny reagent metaliczny.

Redukcję termiczną przeprowadzić można np. w zbiorniku urządzenia do regeneracji podczas procesu regeneracji. Korzystne jest również wprowadzanie związku lub związków metalu lub metali reagenta metalicznego podczas cyklu procesu krakowania i wyprowadzenia ich do substratu in situ. Taki związek lub związki wprowadzać można w postaci rozpuszczalnej w olejach lub rozpuszczalnej względnie dającej się dyspergować w wodzie w stanie stałym, ciekłym lub gazowym, w każdym etapie cyklu procesu krakowania. Osiąga się w ten sposób znaczne rozproszenie w stałych cząstkach. Tego typu związek lub związki można przykładowo mieszać z surowcem lub gazem wywołującym fluidyzację w strefie reakcji, z gazem regenerującym, olejem opałowym lub wodą w strefie regeneracji lub z gazem odpędowym w strefie desorpcji, lub wprowadzać je w oddzielnym strumieniu. Związkami nadającymi się do wprowadzania in situ są sole metali, przykładowo dwuketoniany metali lub karboksylany metali zawierające od 1 do 20 atomów węgla. Szczególnym przykładem jest acetylooctan magnezu.

Korzystnymi wariantami sposobu według wynalazku, są warianty obejmujące regenerację prowadzoną zgodnie ze schematem regeneracji zawartym w amerykańskim opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 909 392. Rozwiązanie to, do którego nawiązuje niniejsze rozwiązanie jako do stanu techniki dotyczy ulepszonych procesu krakowania katalitycznego, obejmującego ulepszony sposób regeneracji katalizatora użytego do fluidalnej konwersji katalitycznej węglowodorów, podczas której katalizator jest dezaktywowany przez koks osadzający się na jego powierzchni. Proces ten umożliwia uzyskanie zregenerowanego katalizatora o maksymalnie niskiej zawartości koksu, przy jednoczesnym utrzymaniu korzystnego bilansu cieplnego w aparacie, w którym zachodzi konwersja i przy minimalnej zawartości tlenu węgla w strumieniu gazy spalinowego. Ciepło wywiązujące się podczas spalania tlenu węgla jest pochłaniane przez zregenerowany katalizator, dzięki czemu uzyskuje się część ciepła potrzebnego w strefie konwersji węglowodorów.

W jednym z wariantów procesu według powyższego patentu prawie całkowite spalanie tlenu węgla na dwutlenek węgla prowadzi się wewnątrz zbiornika urządzenia do regeneracji, w drugiej, stosunkowo rzadkiej strefie regeneracji katalizatora, przy czym pożądane jest by temperatura tego procesu wynosiła od około 650°C do około 815°C, korzystnie około 675°C—788°C. Temperatura w drugiej strefie może być o około 10°C do około 40°C wyższa od temperatury w pierwszej strefie regeneracji. Częściowo zregenerowany katalizator z pierwszej stosunkowo gęstej strefy regeneracji może w kontrolowany

sposób przepływać przez drugą strefę, w ilości i z prędkością przepływu wystarczającymi na pochłonięcie zasadniczo całego ciepła wywiązanego podczas spalania zachodzącego w drugiej strefie. Jakkolwiek większość koksu zostaje wypalona z katalizatora w pierwszej strefie, dodatkowa ilość koksu jest wypalana z częściowo zregenerowanego katalizatora gdy znajduje się on w strefie drugiej, po czym zasadniczo pozabawiony koksu katalizator można zawrócić do etapu konwersji węglowodorów.

Zgodnie z drugim wariantem procesu opisanego w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 909 392, zasadniczo całkowite spalanie obejmujące zarówno utlenianie koksu lub węgla na katalizatorze, jak i utlenianie tlenu węgla zachodzi wewnątrz jednej, stosunkowo gęstej strefy regeneracji w wyniku odpowiedniej kontroli zwłaszcza temperatury regeneracji i prędkości gazu.

Podobnie, gdy proces według wynalazku prowadzi się według wariantów obejmujących schemat regeneracji opisany w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 909 392, główna ilość ciepła wywiązującego się w trakcie spalania tlenu węgla w strefie regeneracji pochłaniana jest przez stałe cząstki według wynalazku, zawierające katalizator krakowania, przy czym stanowi ona część ciepła potrzebnego w strefie krakowania.

Korzystny jest fakt, że sposób według wynalazku zgodny z opisanymi rozwiązaniami umożliwia przeważające spalanie koksu i tlenu węgla w strefie fazy gęstej, jeśli takowa jest obecna. W fazie tej znajduje się znacznie większa ilość stałych cząstek niż w strefie fazy rzadkiej, jeśli jest ona obecna, dzięki czemu cząstki te pochłaniają wywiązujące się ciepło w znacznie większym stopniu. Ponieważ udział spalania zachodzącego w strefie fazy gęstej jest zwiększony, ilość ciepła wywiązującego się w strefie fazy rzadkiej znacznie się zmniejsza, a więc zmniejsza się lub zanika konieczność szybkiej wymiany stałych cząstek w strefie fazy rzadkiej.

Proces prowadzony zgodnie z powyższymi wariantami obejmuje zastosowanie stałych cząstek według wynalazku, zawierających katalizator krakowania typu siła molekularnego i reagent metaliczny według wynalazku, w układzie, w którym zachodzi zasadniczo pełne spalanie tlenu węgla. Niskie zawartości koksu na katalizatorze uzyskiwane w tym procesie odpowiadają ilości poniżej 0,2% wagowych, korzystnie mniej niż około 0,05% wagowych. Gaz spalinowy otrzymywany w procesie zawierać może mniej niż około 0,2% objętościowych tlenu węgla, np. 500—1000 części na milion, a nawet 0—500 części na milion. Rezultatem procesu jest również odzyskiwanie wywiązującego się ciepła dzięki bezpośredniemu jego przenoszeniu do stałych cząstek w zbiorniku urządzenia do regeneracji.

Prędkość gazu wywołującego fluidyzację w strefie gęstej regeneratora może wynosić około 0,06—1,2 m/sekundę, korzystnie około 0,15—0,9 m/sekundę. Gaz regenerujący służący do fluidyzacji gęstego złoża zawiera wolny lub cząsteczkowy tlen, przy czym korzystne jest wprowadzenie do urządzenia do regeneracji pewnego nadmiaru tlenu w stosunku do ilości potrzebnej dla całkowitego spalania koksu, zarówno węgla jak i wodoru na dwutlenek węgla i parę wodną. Wielkość nadmiaru ilości tlenu zmieniać się może od około 0,1 do około 25 lub więcej procent teoretycznej stechiometrycznej ilości tlenu potrzebnej na całkowite spalanie koksu, jednak korzystne jest by nadmiar ten nie przekraczał około 10%.

Przykładowo, gdy jako gazu regenerującego użyje się

powietrza, to 10% nadmiar powietrza da w rezultacie jedynie około 2% objętościowych tlenu w strumieniu gazu wyczerpanego. Korzystne jest, by w każdym punkcie urządzenia do regeneracji stężenia cząsteczkowego lub wolnego tlenu i tlenku węgla leżały poza przedziałem stężeń wybuchowych, korzystnie by stężenie tlenku węgla leżało poza przedziałem wybuchowości w danych warunkach, dla wyeliminowania wszelkiego ryzyka eksplozji.

Gaz regenerujący oprócz wolnego lub cząsteczkowego tlenu może zawierać gaz obojętny lub rozcieńczający, np. azot, parę wodną itp., gaz recyrkulacyjny ze strumienia opuszczającego strefę regeneracji i inne podobne gazy. Zazwyczaj stężenie tlenu w gazie regenerującym na wejściu do regeneratora wynosi około 2—30% objętościowych, korzystnie 5—25% objętościowych. Ponieważ jako źródła tlenu najczęściej używa się powietrza, znaczną część gazu obojętnego stanowić może azot. Gaz obojętny służyć może do rozpraszania nadmiernego ciepła powstającego przy wypalaniu koksu z katalizatora.

Źródłem gorącego obojętnego gazu jest strumień gazów opuszczający regenerator, przy czym część tego gazu można zawracać do regeneratora i np. łączyć z dostateczną ilością zasilającego regenerator powietrza lub innego zawierającego tlen gazu, z włączeniem prawie czystego tlenu, dla uzyskania żądanej zawartości tego pierwiastka. Tak więc gaz recyrkulacyjny poddawać można bezpośredniej wymianie ciepła podnosząc temperaturę gazu regenerującego, co daje nawet dalszą oszczędność ciepła w układzie.

Stałe cząstki w sposobie według wynalazku mogą być ze strefy rzadkiej przenoszone częściowo do strefy odstawiania, wyposażonej zazwyczaj w wielostopniowe cyklony. Z cyklonów tych stałe cząstki można przez pochylone odnogi zawracać bezpośrednio do strefy gęstego złoża, a zużyte gazy regenerujące i spalające zbiera się w komorze zbiorczej i ostatecznie poddaje odzyskiwaniu zawartej w nich energii cieplnej.

Procesy odzyskiwania ciepła z gazu spalinowego obejmują wytwarzanie pary wodnej, desorpcję zużytego katalizatora, pośrednią wymianę ciepła z różnymi strumieniami rafineryjnymi, np. z surowcem dla określonego procesu konwersji, a także w różnych suszarkach i wyparkach.

Załączone rysunki, fig. 1 i 2, przedstawiają rzuty pionowe, częściowo w przekroju, wariantów aparatów odpowiednich do regeneracji katalizatora, którą prowadzi sposobem według wynalazku zgodnie ze schematem regeneracji opisanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 909 392. Aparaty takie można korzystnie stosować w przypadku wielu istniejących instalacji krakowania węglowodorów pochodzenia naftowego, a szczególnie w przypadku instalacji do fluidalnego krakowania katalitycznego, wyposażonych w różne przestrzenne urządzenia sekcji krakowania, desorpcji i regeneracji.

Fig. 1 stanowi ilustrację jednego z wykonan wynalazku, zgodnie z którym zdesorbowany zużyty katalizator z reaktora krakowania (nie pokazanego na rysunku) zasilą urządzenia do regeneracji od dołu. Stałe cząstki zawierające zużyty katalizator nasycony metalicznym reagentem przechodząc ze strefy desorpcji połączonej z wylotem katalizatora z reaktora, wpływają przez dno zbiornika 1 urządzenia do regeneracji. Stałe cząstki przepływają w górę wlotowymi przewodami 2 i 3 i wpływają w obszar gęstego złoża głowicami wypływowymi 4 i 5. Gęste złoże katalizatora utrzymuje się w dolnej części 6 zbior-

nika do regeneracji i rozciąga się w górę do powierzchni międzyfazowej 7. Cząstki stałe w gęstym złożu osiągają stan fluidalny w wyniku przepływu powietrza do spalania przez przewód 8, zawór 9 i przewód 10 do pierścienia powietrznego 11.

Zasadniczo zbilansowane modele przepływu powietrza przez strefę regeneracji można osiągnąć, jeśli jest to pożądané, stosując dodatkowe pierścienie powietrzne nie pokazane na rysunku. Wypalanie za pomocą powietrza znajdującego się na zużytym katalizatorze koksu rozpoczyna się w gęstym złożu. Wyższe temperatury uzyskać tu można przez okresowe spalanie wewnątrz złoża strumienia oleju opałowego, np. oleju dekantowego. Olej opałowy można dodawać przez przewód 12, zawór 13 i przewód 14 połączony z dyszą umieszczoną powyżej pierścienia powietrznego 11.

Prędkości powietrza wywołujące fluidyzację sprawiają, że niektóre stałe cząstki są w sposób ciągły przenoszone ku górze do strefy fazy rzadkiej, która zajmuje górną część 15 zbiornika do regeneracji, to jest część znajdującą się powyżej powierzchni międzyfazowej 7. Spalanie koksu trwa w strefie fazy rzadkiej, a w znacznym stopniu zużyty gaz spalający wraz z porwanymi stałymi cząstkami odprowadza się do cyklonów 20 i 21 — są to cyklony pierwszego stopnia. Większość stałych cząstek zostaje oddzielona w cyklonach pierwszego stopnia i przepływa w dół pochylonymi do odnogami 22 i 23 do strefy fazy gęstej. Gazy i pozostałe stałe cząstki przechodzą przez międzystopniowe przewody 24 i 25 cyklonów do cyklonów 26 i 27 — są to cyklony drugiego stopnia. W cyklonach tych oddzielone zostają zasadniczo wszystkie pozostałe stałe cząstki, które pochylonymi odnogami 28 i 29 przepływają w dół do gęstego złoża. Następnie zasadniczo zużyty gaz spalający przepływa przewodami 30 i 31 do zbiorczej komory 32 i wreszcie doprowadzany jest z urządzenia do regeneracji przewodem 33. Wypływający strumień poddać można odpowiedniej wymianie ciepła, co nie zostało pokazane na rysunku, ze strumieniem rafineryjnym lub dla wytworzenia użytkowej pary wodnej. Stałe cząstki zawierające zregenerowany katalizator odprowadza się z gęstego złoża z powrotem do reaktora rurami 34 i 35 ciśnieniowymi, wyposażonymi w głowice zbierające 36 i 37. Powietrze spalające dostarcza z reguły nadmiar tlenu w stosunku do jego ilości potrzebnej dla uzyskania pełnego spalania koksu z cząstek katalizatora na parę wodną i dwutlenek węgla.

Zgodnie jednak z jednym z wykonan wynalazku, opartym na schemacie regeneracji opisanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. 3 909 392 spalanie koksu w gęstym złożu może być niekompletne. W tej sytuacji gazy do spalania wznosząc się ze strefy gęstego złoża zawierają znaczną ilość węgla i dwutlenku węgla oraz tlenu. Pozostały na katalizatorze koks i tlenek węgla spalają się zasadniczo całkowicie w strefie fazy rzadkiej, przy czym wywiązuje się dużo ciepła. Podczas spalania tlenku węgla w fazie rzadkiej, znaczną część tej strefy zajmuje zazwyczaj strefa wysokiej temperatury, obecna w przybliżeniu zwłaszcz w obszarze oznaczonym jako X.

Strefę wysokiej temperatury można łatwo obserwować przez nie pokazane na rysunku okienko umieszczone na wysokości tej strefy. Kontrola temperatury regeneracji wewnątrz strefy fazy rzadkiej jest częściowo możliwa dzięki pochłanianiu ciepła przez masę stałych cząstek przenoszonych w górę przez wznoszący się strumień gazu do spalania lub wydmuchiwanych w górę z gęstego złoża

przez rurę strumienicową 40 i głowicę rozdzielczą 41 ciał stałych, w wyniku czego deszcz czy też fontanna stałych cząstek rozprasza się w strefie fazy rzadkiej. Stałe cząstki można wydmuchiwać przy użyciu powietrza, pary wodnej lub innego gazu obojętnego wprowadzanego przewodem 42, zaworem 43 i rurą inżektorową 44, której krótki odcinek wchodzi do dolnego końca rury strumienicowej 40.

Powstawaniu nadmiernej temperatury w szczytowej sekcji regeneratora można także zapobiegać przez wprowadzanie pary wodnej, np. przewodami 45 i 46, zaworem 47 i przewodem 48 do dozownika 49 pary wodnej. Temperatury w sąsiedztwie komory zbiorczej regulować również można dostarczając parę wodną przewodem 50, zaworem 51 i przewodem 52 do pierścieniowego macecznika 53 otaczającego komorę zbiorczą 32. Jeśli jest to pożądane, zastosować można dodatkowe chłodzenie za pomocą nie pokazanego na rysunku rozpylonego strumienia wody, który korzystnie skierować można do obszaru zawierającego międzystopniowe przewody 24 i 25 cyklonów. Takie obniżenie temperatur sprzyja powstawaniu w strefie regeneracji trwałego związku zawierającego metal i siarkę.

Fig. 2 przedstawia inny wariant realizacji wynalazku zgodny ze schematem regeneracji opisanym w opisie patentowym St. Zjedn. Am. 3 909 392. W wariantcie tym stałe cząstki zawierające zdesorbowany zużyty katalizator i reagent metaliczny przechodząc z reaktora krakowania zasilają urządzenie do regeneracji z boku. Stałe cząstki zawierające zużyty katalizator nasycony reagentem metalicznym wchodzi do zbiornika 101 regeneratora spływając w dół przewodem wlotowym 102 mieszczącym się z boku zbiornika. W ten sposób wejście do gęstego złoża znajduje się w obszarze dolnej części 106 w niewielkiej odległości poniżej powierzchni międzyfazowej 107.

Fluidyzację stałych cząstek wywołuje powietrze do spalania dostarczane przewodem 108, zaworem 109 i przewodem 110 do pierścienia 111 powietrznego. Jeśli zachodzi potrzeba zbilansowania przepływu powietrza przez strefę regeneracji można zastosować dodatkowe pierścienie, nie pokazane na rysunku. Jak już podano przy opisie fig. 1, spalanie koksu na cząstkach zużytego katalizatora rozpoczyna się w strefie fazy gęstej, w której dla uzyskania wyższych temperatur można, jeśli jest to pożądane, spalać okresowo strumień oleju opałowego. Olej opałowy dodawać można przewodem 112, zaworem 113 i przewodem 114 zakończonym dyszą.

Prędkości powietrza wywołującego fluidyzację można dobrać tak, by przenosiło ono do góry w sposób ciągły stałe cząstki, których zadaniem jest pochłanianie ciepła w strefie fazy rzadkiej mieszczącej się w górnej części 115 zbiornika do regeneracji, to jest części leżącej powyżej powierzchni międzyfazowej 107. Spalanie koksu, a także tlenku węgla przebiegać może dalej w strefie fazy rzadkiej, po czym w znacznym stopniu zużyty gaz spalający wraz z porwaną przez jego strumień częścią stałych cząstek odprowadza się do cyklonów 120 i 121, będących cyklonami pierwszego stopnia. Większość tych stałych cząstek zostaje oddzielona w cyklonach pierwszego stopnia i pochyłymi odnogami 122 i 123 przekazana w dół do strefy gęstego złoża. Gazy i pozostałe stałe cząstki przechodzą następnie międzystopniowymi przewodami 124 i 125 cyklonów do cyklonów 126 i 127, będących cyklonami drugiego stopnia. W nich zostają oddzielone za-

sadniczo wszystkie pozostałe części stałe cząstki, które pochyłymi odnogami 128 i 129 przechodzą w dół do strefy gęstego złoża. W znacznym stopniu zużyty gaz do spalania przepływa następnie przewodami 130 i 131 do komory zbiorczej 132, po czym ostatecznie odprowadzany jest ze zbiornika do regeneracji przewodem 133. Stałe cząstki zawierające zregenerowany katalizator opuszczają gęste złożo rurami 134 i 135 ciśnieniowymi wyposażonymi w głowice zbierające 136 i 137, wracając do reaktora krakowania.

Jak już podano przy opisie wariantu zilustrowanego fig. 1, tlenek węgla spala się w fazie rzadkiej, powodując powstanie strefy wysokiej temperatury zajmującej większą część strefy fazy rzadkiej, a zwłaszcza obszar, którego przybliżone położenie oznaczono jako X. Regulacja temperatury regeneracji w strefie fazy rzadkiej odbywa się w znacznym stopniu dzięki pochłanianiu ciepła przez masę stałych cząstek unoszonych w górę przez wznoszący się strumień gazu spalającego. Temperatury w sąsiedztwie komory zbiorczej, cyklonów i przewodów łączących, można zmniejszać, jeśli jest to pożądane, wprowadzając parę wodną za pośrednictwem przewodu 150, zaworu 151 i przewodu 152 oraz pierścienia 153 powietrznego otaczającego komorę zbiorczą 132. Stosować można także rozpylone strumienie wody, nie pokazane na rysunku.

Zgodnie z innym, szczególnie korzystnym wariantem sposobu według wynalazku, stosując aparat pokazany na fig. 2 zmienia się w zasadniczy sposób parametry robocze, w porównaniu z parametrami wariantu opisanego powyżej. Prędkość gazu i dopływ stałych cząstek dobiera się tak, by zasadniczo całkowite spalanie koksu i tlenku węgla zachodziło w fazie gęstej, a ciepło ulegało rozproszeniu w złożu.

Gdy układ pracuje według któregoś z dwóch pierwszych opisanych powyżej wariantów, odzyskiwanie ciepła wywiązywanego przy zasadniczo całkowitym spalaniu koksu i tlenku węgla odbywa się drogą pochłaniania tego ciepła przez stałe cząstki w obydwu fazach, przy czym zawracanie stałych cząstek do strefy gęstej pozwala na zapewnienie utrzymania odpowiednio wysokiej temperatury w strefie fazy gęstej. Zawracane cząstki przenoszą dodatkowe ciepło służące do podniesienia temperatury fazy gęstej do temperatury sprzyjającej usuwaniu dodatkowych warstw osadów koksu, dzięki czemu spalanie warstw koksu zachodzi prawie całkowicie. Gdy układ pracuje w ten sposób, że zasadniczo całkowite spalanie zachodzi w fazie gęstej katalizatora, ciepło rozpraszane się w tej fazie ulegając pochłonięciu przez stałe cząstki w stanie fluidalnym, w związku z czym ostatnie warstwy koksu zostają spalone. Tak więc we wszystkich wariantach stałe cząstki zawierające zregenerowany katalizator wracając z regeneratora do reaktora krakowania zawierają od około 0,01% do około 0,1% wagowych, korzystnie 0,01%—0,05% wagowych, korzystnie około 0,01%—0,03% wagowych węgla lub koksu osadzonego na katalizatorze, przy czym mogą one opuszczać strefę regeneracji w temperaturze odpowiedniej dla prowadzenia krakowania w reaktorze.

Wybitną korzyścią związaną ze stosowaniem sposobu według wynalazku jest fakt, że zregenerowany katalizator posiada charakterystyki aktywności i selektywności zbliżone do charakterystyk świeżego katalizatora konwersji, dzięki czemu jest on szczególnie użyteczny w proce-

sach konwersji zachodzących przy bardzo krótkich czasach kontaktu w reaktorach wzniośnikowych.

Aktywność katalityczna wykazywana w procesach krakowania przez katalizatory zawierające sita molekularne, a także ich selektywność podczas konwertowania surowców węglowodorowych na pożądane produkty zmieniają się bardzo wyraźnie na korzyść wraz z wydajniejszym usuwaniem resztkowego węgla lub koksu z katalizatora podczas regeneracji. Niski poziom koksu na zregenerowanym katalizatorze jest szczególnie pożądany w przypadku katalizatorów fluidalnego krakowania zawierających aktywne katalitycznie krystaliczne glinokrzemiany. W ten sposób uzyskać można wyższą wydajność pożądanych produktów konwersji.

W procesach krakowania, w których strefa regeneracji składa się z dolnej strefy fazy gęstej i górnej strefy fazy rzadkiej, utlenianie tlenku węgla do dwutlenku węgla zachodzić może głównie, często w co najmniej 60%, nie rzadko w około 65—95%, a nawet całkowicie, w fazie gęstej regeneratora.

W wyniku utleniania tlenku węgla do dwutlenku węgla w fazie gęstej wywiązuje się dodatkowe ciepło podtrzymujące spalanie osadów koksu na katalizatorze fluidalnym. Co więcej, gdy znaczna część tlenku węgla utlenia się w fazie gęstej, mniejsza jego ilość pozostaje do spalania w fazie rzadkiej katalizatora, w związku z czym można znacznie zmniejszyć lub wyeliminować zjawisko dopalania i działanie wysokich temperatur powstających w wyniku niekontrolowanego spalania tlenku węgla w górnej części regeneratora, które to zjawisko może działać szkodliwie na materiały konstrukcyjne reaktora, odlotowy gaz spalinowy, urządzenia wylupujące cząstki substancji stałej z gazu odlotowego, np. cyklony, a także wpływać ujemnie na aktywność katalizatora.

Stałe cząstki zawierające zregenerowany katalizator o niezwykle niskiej zawartości resztkowego koksu odprowadza się z gęstego złoża i w temperaturze zbliżonej do temperatury panującej w tym złożu przeprowadza do reaktora, w którym kontaktuje się je ze świeżym surowcem węglowodorowym lub jego mieszaniną z recyrkulacyjnymi frakcjami węglowodorowymi. Ponieważ utlenianie tlenku węgla pochodzącego ze spalania osadów koksu z katalizatora zachodzić może głównie w fazie gęstej, a w korzystnych wariantach zachodzi w tej fazie zasadniczo całkowicie, zregenerowany katalizator można zwracać do reaktora krakowania w o wiele wyższej temperaturze i w stanie znacznie wyższej aktywności niż ma to miejsce w znanych dotąd procesach.

Główną korzyścią płynącą z niniejszego wynalazku jest możliwość uzyskania niezwykle niskiej zawartości tlenku węgla w strumieniu gazu opuszczającym regenerację. Podczas gdy gaz spalinowy pochodzący ze zwyczajnego procesu regeneracji katalizatora krakowania zawiera na ogół od około 6 do 10% tlenku węgla, podobną ilość dwutlenku węgla i bardzo mało tlenu, zawartość tlenku węgla w gazie spalinowym pochodzącym ze zmodyfikowanej regeneracji utrzymywać można na poziomie poniżej około 0,2% objętościowych, np. od około 500 do 1000 części objętościowych na milion (ppmv). W korzystnych przypadkach ilość ta jest nawet mniejsza i wynosi np. 0—500 części objętościowych na milion. Tak niskie stężenie tlenku węgla w strumieniu gazów odlotowych pozwala na wypuszczanie ich do atmosfery, gdyż zgodna jest z normami zanieczyszczeń otaczającego powietrza. Jeśli jest to pożądane, resztkowy tlenek węgla można spalić u wy-

lotu z komina odprowadzającego gazy spalinowe z urządzenia do regeneracji. Ta korzyść płynąca z wynalazku pozwala dodatkowo na wyeliminowanie kosztów inwestycyjnych związanych zwykle z budową urządzeń do spalania tlenku węgla połączonych z urządzeniami typu turbin i innego wyposażenia przeznaczonego do częściowego odzyskiwania energii powstającej przy utlenianiu tlenku węgla, a ponadto spełnione są nadal wymagania obowiązujących norm zanieczyszczeń otaczającego powietrza, pod względem emisji tlenku węgla.

Tak więc sposób według wynalazku pozwala na osiągnięcie dodatkowych korzyści. Korzyści te związane są z problemem dopalania i bilansem cieplnym. Głównym problemem napotykanym często w praktyce, którego to problemu usiłuje się zwykle uniknąć, zwłaszcza w przypadku fluidalnej regeneracji katalizatora, jest zjawisko znane jako dopalanie, opisane np. przez Hengstebecka w *Petroleum Processing*, McGraw-Hill Book Co., 1959 na stronach 160 i 175 i dyskutowane w *Oil and Gas Journal*, 53, 3, 1955 na stronach 93—94. Powyższym terminem określa się dalsze spalanie tlenku węgla na dwutlenek węgla, według reakcji (c), mającej charakter silnie egzotermiczny. Dopalać starano się usilnie unikać w procesach fluidalnej regeneracji, gdyż prowadzić ono mogło do powstania wysokich temperatur grozących zniszczeniem wyposażenia i powodujących ciągłą dezaktywację cząstek katalizatora krakowania. Dopalenie występowało w przypadku wielu operacji fluidalnej regeneracji katalizatora i rozwinęło całą dziedzinę wiedzy zajmującą się sposobami technik regeneracji, prowadzącymi do uniknięcia tego zjawiska.

Ostatnimi czasy zastosowano z różnych powodów zwiększenie temperatur regeneracji; opracowano również szczególnie sposoby regulacji temperatur regeneracji w początkowym stadium występowania dopalania poprzez regulację zasilania zbiornika regeneratora tlenem, co opisano np. w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 161 583; 3 206 393 i 3 513 087.

Zgodnie z obecną praktyką unikania dopalania gaz spalinowy z regeneracji katalizatora ma zazwyczaj bardzo niewielką zawartość tlenu oraz znaczną zawartość tlenku węgla i dwutlenku węgla, występujących w ilościach prawie równomolowych. Proces dalszego spalania tlenku węgla na dwutlenek węgla jest wydajnym źródłem energii cieplnej, ponieważ reakcja (c) jest silnie egzotermiczna. Dopalenie może przebiegać w temperaturze powyżej około 592°C, wyzwalając ciepło wynoszące w przybliżeniu 1,013 10⁷ dżuła na kg utlenianego tlenku węgla. Ta ilość ciepła stanowi na ogół około 1/4 całej ilości ciepła wywiązującego się przy spalaniu koksu.

Spalanie tlenku węgla można prowadzić w kontrolowany sposób w strefie odstawania lub w dopalaczu tlenku węgla po oddzieleniu gazu odlotowego od katalizatora, jak to opisano np. w amerykańskim opisie patentowym nr 2 753 925, przy czym wyzwoloną energię cieplną można wykorzystać w różnych procesach rafineryjnych, np. do wytwarzania wysokociśnieniowej pary wodnej.

Inne sposoby wykorzystania tej energii cieplnej opisano w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 012 962 i 3 137 133 (do napędu turbin) i 3 363 993 (wstępne ogrzewanie surowca naftowego). Procesy odzyskiwania ciepła wymagają odrębnego i skomplikowanego wyposażenia lecz rzeczywiście zmniejszają wpływ tlenku węgla stanowiącego składnik gazów spalinowych do atmosfery,

a więc pozwalają uniknąć potencjalnego zagrożenia poważnego zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Katalizatory na bazie układu dwutlenek krzemu-tlenek glinowy, stosowane powszechnie przez wiele lat w różnych procesach krakowania węglowodorów pochodzenia naftowego nie są specjalnie czułe na poziom reszkowego koksu na katalizatorze, gdy poziom ten nie przekracza 0,5% wagowych. Katalizatory na bazie układu dwutlenek krzemu-tlenek glinowy zostały jednak w znacznym stopniu wyparte przez katalizatory z wprowadzonymi do nich dodatkowo krystalicznymi glinokrzemianami, zwanymi też zeolitami lub sitami molekularnymi.

Katalizatory zawierające sita molekularne są znacznie bardziej czułe na poziom reszkowego koksu, który wywiera znaczny wpływ na aktywność katalizatorów oraz ich selektywność w procesie konwersji surowca na żądany produkt lub produkty. Ponieważ z konwencjonalnymi technikami regeneracji katalizatorów wiążą się trudności z usuwaniem reszkowych warstw koksu, otrzymywany w praktyce poziom koksu odpowiada zazwyczaj zawartości koksu reszkowego na zregenerowanym katalizatorze, w granicach około 0,2–0,3% wagowych.

Możliwość uzyskiwania wzmożonej aktywności i selektywności katalizatorów krakowania typu sita molekularnego przy niskich zawartościach koksu stanowi silny bodziec do poszukiwania sposobów dalszego zmniejszania poziomów koksu reszkowego. Bardzo pożądane jest uzyskanie poziomu koksu wynoszącego mniej niż 0,05% wagowych, jakkolwiek w warunkach przemysłowych nie jest to z reguły możliwe. Konieczność zwiększenia urządzeń do regeneracji, większe straty katalizatora, znaczne straty ciepła, itp. zniechęcają do prób uzyskiwania takich idealnie stabilnych katalizatorów.

Wiele instalacji fluidalnego krakowania pracuje na zasadzie bilansu cieplnego, opartej na wykorzystaniu w procesie wywiązującego się ciepła podczas spalania koksu. Instalacje takie nie mogą jednak w pełni wykorzystywać zalet katalizatorów krakowania, zwłaszcza katalizatorów zeolitowych, ujawniających się szczególnie w reaktorze wznosnikowym, w którym czasy kontaktu katalizatora i par oleju mogą być maksymalnie krótkie. Operacjom łączącym wysoki stopień konwersji z dużą selektywnością sprzyja niski stosunek ilości katalizatora do ilości oleju w reaktorze wznosnikowym, prowadzący do tworzenia się mniejszej ilości koksu, którego spalanie w urządzeniu do regeneracji powoduje wywiązanie ciepła. Tak więc dla podniesienia temperatury katalizatora często stosować trzeba zewnętrzne źródło ciepła, np. piec podgrzewający wstępnie surowiec lub ewentualnie instalację można zasilać świeżym surowcem o niższej temperaturze. Tych niepożądanych konieczności można uniknąć lub zmniejszyć je znacznie stosując sposób według wynalazku, pozwalający na wydajne odzyskiwanie dodatkowego ciepła za pomocą stałych cząstek przenoszonych do reaktora wznosnikowego. Ciepło wywiązujące się przy spalaniu koksu w zwykłych operacjach wynosi około $2,793 \cdot 10^7$ dżuła/kg.

Proces według wynalazku może czynić możliwym zwiększenie tego ciepła do około $3,857 \cdot 10^7$ dżuła/kg. Wyższe ciepło powstające przy spalaniu koksu prowadzić może do zwiększania temperatur regeneracji, obniżenia poziomu koksu na zregenerowanym katalizatorze i mniejszej prędkości cyrkulacji stałych cząstek, przy zwiększonych wydajnościach z poszczególnych stopni konwersji.

Przykład I. 6,9 g dodatku oleju smarnego zawierającego 9,2% wagowych magnezu w postaci tlenku magnezowego, węglanu magnezowego i polipropylobenzeno-

sulfonienu magnezu rozpuszczono w 33,1 g lekkiego oleju recyrkulacyjnego z procesu krakowania katalitycznego. 10 g tego roztworu krakowano w laboratoryjnym urządzeniu do krakowania w złożu fluidalnym. Złoże to stanowiło 220 g stabilnego, stosowanego w przemyśle katalizatora krakowania zawierającego 2,5% wagowych sita molekularnego i około 0,6% wagowych sodu. Katalizator pochodził z przemysłowej instalacji fluidalnego krakowania katalitycznego, po wycofaniu z której poddano go kalcynacji. Olej recyrkulacyjny krakowano przez 4 minuty w temperaturze 370°C. Złoże katalizatora przedmuchiwano azotem przez 10 minut w temperaturze 678°C, a następnie ochłodzono je do temperatury 370°C. Cykl krakowania, przedmuchiwania i regeneracji powtarzano do momentu osiągnięcia w katalizatorze zawartości magnezu, cynku i fosforu wynoszących odpowiednio 1100, 703 i 59 części na milion. Cynk i fosfor były uprzednio zawarte w katalizatorze.

Przykład II. Powtórzono tok postępowania z przykładu I z tym wyjątkiem, że stosując 10 g roztworu zawierającego 6,5 g oleju i 3,5 g dodatku oleju smarnego zawierającego 1,6% wagowych cynku, 1,3% wagowych fosforu i 4,6% wagowych magnezu powtarzano cykl krakowania, przedmuchiwania i regeneracji do momentu osiągnięcia w katalizatorze zawartości magnezu, cynku i fosforu wynoszących odpowiednio 2400, 1200 i 1097 części na milion.

Przykład III. Powtórzono tok postępowania z przykładu II, z tym wyjątkiem, że użyto stabilnego, stosowanego w przemyśle katalizatora krakowania, który zawierał 3,3% wagowych sita molekularnego w układzie dwutlenek krzemu-tlenek glinowy jako w substancji podstawowej, przy czym pochodził on również z przemysłowej instalacji fluidalnego krakowania katalitycznego, po opuszczeniu której poddany został kalcynacji oraz że cykl krakowania, przedmuchiwania i regeneracji powtarzano do momentu osiągnięcia w katalizatorze zawartości magnezu, cynku i fosforu wynoszących odpowiednio 4600, 304 i 1.136 części na milion.

Przykłady IV–VIII. Różne nasycone katalizatory badano pod kątem ich zdolności do zmniejszania emisji dwutlenku siarki w gazach spalinowych ze strefy regeneracji, stosując w tym celu laboratoryjne urządzenie do regeneracji. Syntetyczny gaz spalinowy składający się z 1500 części na milion dwutlenku siarki, 4% objętościowych tlenu, 4% objętościowych pary wodnej i azotu jako reszty przepuszczono przez stałe złoże fluidalne utworzone przez katalizator krakowania typu sita molekularnego nasycony metalem. Złoże to utrzymywano w szklanym regeneratorze otoczonym grzejnikiem wytwarzającym pożądaną temperaturę regeneracji wynoszącą 678°C. Temperaturę katalizatora mieszano za pomocą termopar. Do oddzielania katalizatora porywanego przez gaz opuszczający regenerację i do zwracania tego katalizatora do złoża zastosowano cyklon. Czas pracy urządzenia do regeneracji w podanych warunkach wynosił 40–90 minut, dla zapewnienia dostatecznego okresu czasu potrzebnego na ustalenie się stopnia utlenienia metalu na katalizatorze.

Zawartość dwutlenku siarki w gazie opuszczającym regenerację analizowano w sposób ciągły za pomocą analizatora UV. Ilość dwutlenku siarki usuniętego z gazu spalinowego ze strefy regeneracji obliczono jako różnicę

Tablica I

Przykład	Ilość usuniętego dwutlenku siarki (% objętościowe)				
	IV	V	VI	VII	VIII
Czas					
0—10	78—63	85—82	92—91	36—24	60—49
10—20	63—43	82—78	91—89	24—16	49—39
20—30	43—32	78—74	89—88	16—14	39—33
30—40	32—27	74—70	88—87	14—13	33—30

między zawartością dwutlenku siarki w świeżej mieszance gazu syntetycznego i w gazie opuszczającym regeneratorem. W tablicy I pokazano zależność wyrażonej w procentach objętościowych ilości dwutlenku siarki usuniętego z gazu spalinowego ze strefy regeneracji od czasu, jaki upłynął od chwili rozpoczęcia próby. Objętość usuniętego dwutlenku siarki zmniejsza się w czasie, ponieważ powierzchnia katalizatora staje się nasycona.

W przykładzie IV porównawczym zastosowano nienasycony stabilny katalizator z przykładu I i II, a prędkość przepływu mieszaniny syntetycznego gazu spalinowego wynosiła 1084 ml/minutę. W przykładzie V i VI użyto nasyconych katalizatorów uzyskanych odpowiednio w przykładzie I i II, a prędkości przepływu mieszaniny syntetycznego gazu spalinowego wynosiły odpowiednio 989 i 1014 ml/minutę.

Przykład VII jest przykładem porównawczym, w którym zastosowano nienasycony katalizator z przykładu III, przy prędkości przepływu mieszaniny syntetycznego gazu spalinowego wynoszącej 891 ml/minutę. W przykładzie VIII użyto nasyconego katalizatora uzyskanego w przykładzie III, a prędkość przepływu mieszaniny syntetycznego gazu spalinowego wynosiła w tym przykładzie 992 ml/minutę. Prędkości przepływu mierzono w temperaturze 15,5°C.

Przykłady IX—X. W przykładzie IX powtórzono tok postępowania według przykładów IV—VIII, z tym wyjątkiem, że mieszanina syntetycznego gazu spalinowego zawierająca po 4% objętościowe tlenku węgla, tlenu i pary wodnej oraz azot jako resztę przechodziła przez fluidalne złożo z prędkością około 1000 ml/minutę (mierzona w temperaturze 15,5°C). Złożo to stanowiła mieszanina sproszkowanego tlenku magnezowego mającego cząstki o wymiarach 5 mikronów i mniejsze oraz nienasyconego, kalcynowanego, stabilnego, stosowanego w przemyśle katalizatora typu sita molekularnego zawierającego 5,3% wagowych poddanego wymianie jonowej z wodorem i pierwiastkami ziem rzadkich krystalicznego glinokrzemianu typu Y oraz układ dwutlenek krzemu-tlenek glinowy, składający się w 30% wagowych z tlenku glinowego, który to katalizator użyty jest w miejsce katalizatora nasyconego. Mieszaninę zawierającą 0,3% wagowych tlenku magnezowego i około 70% objętościowych tlenku węgla poddano konwersacji na dwutlenek węgla. W przykładzie X, w identycznych warunkach jak w przykładzie IX, stosując nienasycony katalizator z przykładu IX lecz nie stosując tlenku magnezowego, przeprowadzono konwersję 58% objętościowych tlenku węgla na dwutlenek węgla.

Przykład XI—XII. W przykładzie XI na przemysłowej instalacji fluidalnego krakowania katalitycznego wyposażonej w reaktor wznosienny krakowano stosując znany sposób regeneracji wsad oleju gazowego zawierający 1,67% wagowego siarki. Użyto przemysłowego stabilnego katalizatora krakowania typu sita molekularnego, zawierającego 2,5% wagowego sita molekularnego i około 0,6% wagowego sodu. W przykładzie XII na tej samej instalacji krakowano inny wsad oleju gazowego, zawierający 1,68% wagowych siarki. Zastosowano identyczny schemat regeneracji i ten sam katalizator krakowania lecz dodatkowo nasycono go magnezem i cynkiem. Magnez i cynk osadzono na katalizatorze wprowadzając do strefy reakcji niewielkie ilości siarczanku magnezowego i dwualkilodwutiofosforanu magnezu w postaci zawartego we wsadzie dodatku oleju smarnego. Po kilkugodzinnym dodawaniu prowadzonym tym sposobem zawartość magnezu i cynku na katalizatorze krakowania wynosiła odpowiednio 0,3% wagowych i 0,1% wagowych. Warunki prowadzenia operacji i skład gazów spalinowych ze strefy regeneracji przedstawiono w tablicy 2.

Tablica II

Przykład	11	12
Warunki krakowania		
Temperatura krakowania, °C	523,3	521,1
Całkowita prędkość zasilania surowcem, m ³ /dzień	7821,32	7439,80
Stosunek przerobu	1,07	1,25
Prędkość cyrkulacji katalizatora, tony/minutę	29,1	26,4
Stosunek wagowy katalizatora do oleju	5,3	5,2
Warunki desorpcji		
Temperatura desorpcji, °C	521,1	518
Ilość kg pary wodnej na tonę katalizatora	3,90	4,26
Warunki regeneracji		
Temperatura w gęstym złożu, °C	688	702,7
Prędkość zasilania powietrzem do spalania, kg/godzinę	186880	220899
Skład gazu opuszczającego strefę regeneracji		
CO ₂ , % molowy	13,0	14,0
CO, % molowy	5,0	5,6
O ₂ , % molowy	0,5	2,0
SO ₂ , części objętościowe na milion (ppmv)	580	60

Zastrzeżenia patentowe

1. Cykliczny sposób fluidalnego krakowania katalitycznego surowca węglowodorowego zawierającego 0,2—6% wagowych siarki w postaci organicznych związków siarki, w którym zmniejsza się emisję tlenków siarki w strumieniu gazu opuszczającego strefę regeneracji przez pod-

danie surowca węglowodorowego krakowaniu w strefie reakcji przy użyciu cząstek katalizatora krakingu typu sita molekularnego znajdujących się w stanie fluidalnym; oddzielanie od strumienia opuszczającego strefę reakcji cząstek katalizatora zdezaktywowanych przez zawierające siarkę osady węglowe i przeprowadzanie do strefy desorpcji, w której zdezaktywowany katalizator kontaktuje się z gazem odpędowym usuwającym z katalizatora lotne osady; oddzielanie od strumienia opuszczającego strefę desorpcji cząstek zdesorbowanego katalizatora, przeprowadzanie ich do strefy regeneracji gdzie regeneruje się je przez wypalanie z cząstek zdesorbowanego katalizatora nie ulegających desorpcji, zawierających siarkę osadów węglowych przy użyciu gazu zawierającego tlen, oddzielanie cząstek zregenerowanego katalizatora od strumienia opuszczającego strefę regeneracji i zwracanie ich do strefy reakcji, **znamienny tym**, że podczas fluidalnego krakowania katalitycznego do katalizatora krakowania dodaje się ulegające fluidyzacji stałe cząstki inne niż katalizator krakingu typu sita molekularnego, zawierające reagent metaliczny i otrzymuje mieszaninę cząstek zawierającą od około 10 do około 99,9975% wagowych katalizatora krakingu typu sita molekularnego, w której reagent metaliczny składa się z co najmniej jednego wolnego lub związanego pierwiastka metalicznego takiego jak magnez, wapń, stront lub bar i obecny jest w mieszaninie cząstek w ilości odpowiedniej do zaabsorbowania co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia w strefie regeneracji zawierających siarkę osadów węglowych; w obecności tej mieszaniny przeprowadza się krakowanie surowca w temperaturze około 455°—650°C; następnie z mieszaniny cząstek po opuszczeniu przez tę mieszaninę strefy reakcji desorbują się lotne osady przy użyciu gazu odpędowego zawierającego parę wodną, w temperaturze około 455°—650°C i przy stosunku wagowym pary wodnej do katalizatora krakingu wynoszącym około 0,0005—0,025; zdesorbowaną mieszaninę cząstek regeneruje się w temperaturze około 560°—790°C; absorbuje się na mieszaninie cząstek co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia w strefie regeneracji osadów węglowych zawierających siarkę; następnie przeprowadza się ze strefy regeneracji do strefy reakcji mieszaninę cząstek zawierającą zaabsorbowane tlenki siarki; odprowadza się strumień gazów opuszczających strefę regeneracji zawierający tlen cząsteczkowy i niewielką ilość tlenków siarki; i odprowadza się ze strefy reakcji i/lub desorpcji zaabsorbowane tlenki siarki w postaci gazu zawierającego siarkę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się reagent metaliczny, który składa się z co najmniej jednego wolnego lub związanego metalicznego pierwiastka takiego jak magnez lub wapń.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reagent metaliczny stosuje się w ilości, która w przeliczeniu na metal wynosi około 0,1—0,5% wagowych powyższej mieszaniny cząstek.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ulegające fluidyzacji cząstki stałe zawierające reagent metaliczny osadzony na nośniku, przy czym jako nośnik stosuje się bezpostaciowy katalizator krakingu lub ciała stałe zasadniczo obojętne w stosunku do reakcji krakowania.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako

nośnik stosuje się krzemionkę, tlenek glinu, dwutlenek toru i trójtlenek boru.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że katalizator krakingu typu sita molekularnego stosuje się w ilości około 90—99,9% wagowych wspomnianej mieszariny cząstek.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że parę wodną stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi pary wodnej do katalizatora krakingu 0,0015—0,0125.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ze strefy regeneracji odprowadza się strumień gazu zawierającego co najmniej około 0,01% objętościowych tlenu cząsteczkowego.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ze strefy regeneracji odprowadza się strumień gazu, który zawiera mniej niż 600 części objętościowych na milion części objętościowych tlenków siarki.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec, który zawiera około 1—4% wagowych siarki.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ulegające fluidyzacji cząstki zawierające reagent metaliczny stosuje się cząstki tlenku magnezowego.

12. Cykliczny sposób fluidalnego krakowania katalitycznego surowca węglowodorowego zawierającego 0,2—6% wagowych siarki w postaci organicznych związków siarki, w którym zmniejsza się emisję tlenków siarki w strumieniu gazu opuszczającego strefę regeneracji przez podanie surowca węglowodorowego krakowaniu w strefie reakcji przy użyciu cząstek katalizatora krakingu typu sita molekularnego znajdujących się w stanie fluidalnym; oddzielanie cząstek katalizatora zdezaktywowanych przez zawierające siarkę osady węglowe od strumienia opuszczającego strefę reakcji i przeprowadzanie do strefy desorpcji, w której zdezaktywowany katalizator kontaktowany jest z gazem odpędowym usuwającym z katalizatora lotne osady; oddzielanie od strumienia opuszczającego strefę desorpcji cząstek zdesorbowanego katalizatora, przeprowadzanie ich do strefy regeneracji gdzie regeneruje się je przez wypalanie z cząstek zdesorbowanego katalizatora nie ulegających desorpcji, zawierających siarkę osadów węglowych przy użyciu gazu zawierającego tlen i oddzielanie cząstek zregenerowanego katalizatora od strumienia opuszczającego strefę regeneracji i zwracanie ich do strefy reakcji, **znamienny tym**, że do cząstek katalizatora wprowadza się co najmniej jeden metal z grupy obejmującej magnez, wapń, stront i bar poprzez dodanie do cyklu procesu co najmniej jednego związku wymienionego metalu lub metali w postaci ciekłej, przy czym metal ten wprowadza się w ilości wystarczającej do zaabsorbowania co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia w strefie regeneracji zawierających siarkę osadów węglowych; przeprowadza się krakowanie surowca w temperaturze około 455°C—650°C; desorbują się lotne osady ze zdezaktywowanego katalizatora w temperaturze około 455°C—650°C, przy użyciu gazu odpędowego zawierającego parę wodną i przy stosunku wagowym pary wodnej do katalizatora krakingu wynoszącym około 0,0005—0,025; zdesorbowany katalizator regeneruje się w temperaturze około 560°C—790°C; absorbuje się na cząstkach katalizatora zawierających wspomniany metal co najmniej około 50% tlenków siarki powstających w wyniku wypalenia w strefie regeneracji zawierających siarkę osadów węglowych, następnie przeprowadza się ze strefy rege-

31

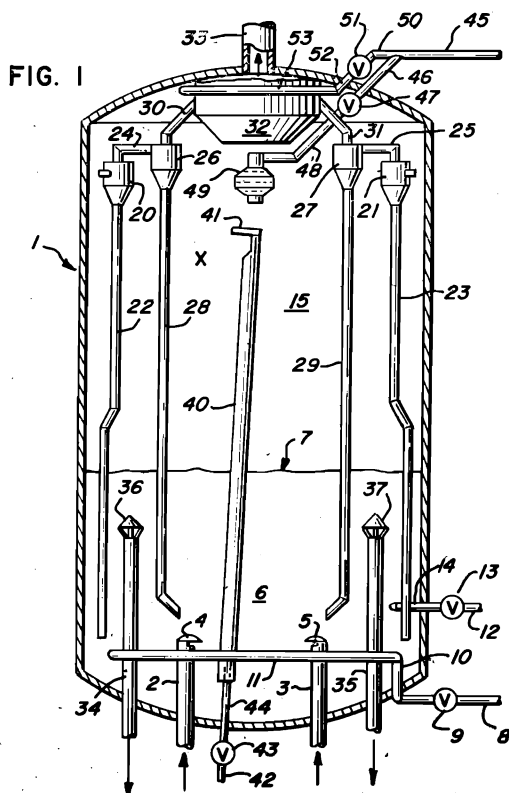
neracji do strefy reakcji cząstki katalizatora zawierające zaadsorbowane tlenki siarki; odprowadza się strumień gazów opuszczających strefę regeneracji zawierający tlen cząsteczkowy i niewielką ilość tlenków siarki i odprowadza się ze strefy reakcji i/lub desorpcji zaadsorbowane tlenki siarki w postaci gazu zawierającego siarkę.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako metal stosuje się magnez i wapń.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że do cząstek katalizatora wprowadza się około 0,1—0,5% wagowych metalu.

15. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako związek metalu stosuje się sól metalu.

16. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako związek metalu stosuje się dwuketoniany metali i karboksylany metali zawierające w cząsteczce 1—20 atomów węgla.



32

17. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że jako związek metalu stosuje się acetylooctan magnezu.

18. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że parę wodną stosuje się w ilości odpowiadającej stosunkowi pary wodnej do katalizatora krakingu 0,0015—0,0125.

19. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że ze strefy regeneracji odprowadza się strumień gazu, który zawiera co najmniej około 0,01% objętościowych tlenu cząsteczkowego.

20. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że odbiera się strumień gazu opuszczający strefę regeneracji, który zawiera co najmniej mniej niż 600 części objętościowych na milion części objętościowych tlenków siarki

21. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że surowiec zawiera około 1—4% wagowych siarki.

