



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

227651

(11) (B3)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 4/06

- (22) Přihlášeno 03 03 75
(21) (PV 1418-75)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 04 03 74
(447753) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 15 02 86

- (72) Autor vynálezu BERTOLACINI RALPH JAMES, CHESTERTON, INDIANA, FORSYTHE WILLIAM LEWIS,
MUNSTER, INDIANA (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO, ILLINOIS (Sp. st. a.)

(54) Způsob cyklického fluidního katalytického krakování

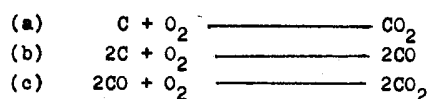
Vynález se týká cyklického fluidního katalytického krakování, při kterém se uhlovodíky krakují ve fluidním stavu stykem s částicemi katalyzátoru v reakčním pásnu, katalyzátor krakování deaktivovaný povlakem kaksu se odděluje z produktu odebíraného z reakčního pásma pro krakování uhlovodíků a zbavuje se těkavých látek, částice deaktivovaného katalyzátoru zbaveného těkavých látek se vedou do regeneračního pásma a fluidizují se v něm s regeneračním plynem obsahujícím molekulární kyslík, přičemž se vytvoří spodní hustá fáze částic katalyzátoru a horní zředěná fáze částic katalyzátoru, koks se z částic katalyzátoru spálí stykem s regeneračním plynem, přičemž jako spalné produkty se vytvoří kysličník uhelnatý a kysličník uhlíčitý, plyný produkt a regenerovaný katalyzátor se odděleně odebírají z regeneračního pásma a regenerovaný katalyzátor se znovu uvádí do oběhu do reakčního pásma pro další použití při krakování uhlovodíků.

Katalytické krakování těžkých frakcí minerálních olejů je jedna z převažujících rafinačních operací, používaných při konversi surové ropy na požadované palivové produkty jako je vysokooktanový benzín, používaný v motorech s vnitřním spalováním a jiskrovým zapalováním. Příkladem postupů fluidní katalytické konverse jsou krakovací postupy s fluidním katalyzátorem, kde se kapalné nebo plyné uhlovodíky o vysoké molekulové hmotě uvádějí do styku s horkými jemně rozptýlenými pevnými částicemi katalyzátorů, buď v reaktoru s fluidním ložem nebo v podélném reaktoru s katalyzátorem ve vznosu a směs katalyzátoru a uhlovodíků se udržuje za zvýšené teploty ve fluidním nebo disperzním stavu po dobu postačující k dosažení požadovaného stupně krakování na uhlovodíky o nižší molekulové hmotě typicky používané v palivech pro motory a destilovaných palivech. Vhodnými uhlovodíkovými surovinami zde používanými jsou suroviny, které všeobecně mají bod varu nad bodem varu benzínu, například přibližně od 203 do přibližně 650 °C a obvykle se krakují za teplot přibližně 470 nebo 570 °C.

V katalytických postupech se na částicích katalyzátoru ukládá určité množství netěkavého uhlikatého materiálu nebo "koku". Koks obsahuje vysoce kondenzované aromatické uhlovodíky, které obsahují menší podíl vodíku, přibližně asi 4 až 10 hmot. %. Když se vytváří koksový povlak na katalyzátoru, snižuje se aktivnost katalyzátoru pro krakování a jeho selektivnost k výrobě benzinu nebo uhlovodíků schopných pro mísení s benzinem pro pohon motoru. Částice katalyzátoru mohou získat zpět větší část svých původních schopností, když se odstraní větší na koku na nich ulpělého přiměřeným regeneračním postupem.

Regenerace katalyzátoru se provádí spalováním koksových povlaků na povrchu katalyzátoru za použití plynu obsahujícího molekulární kyslík jako vzduchu. Řada regeneračních postupů se provádí v průmyslovém měřítku, při nichž se dosahuje výrazného obnovení aktivnosti katalyzátoru v závislosti na stupni odstraňování koku. Když se koks postupně odstraňuje z katalyzátoru, stává se obtížnějším odstranit zbytek koku a prakticky se přijímá jako ekonomický kompromis, když se dosáhne stření úrovně obnovené katalytické aktivnosti.

Spalování koksových povlaků z katalyzátorů vyžaduje značný objem kyslíku nebo vzduchu. Oxidace koku se zjednodušeným způsobem může znázornit jako oxidace uhlíku a představují ji následující chemické rovnice:



K oběma reakcím pod (a) a (b) dochází za typických podmínek regenerace katalyzátoru, přičemž teplota katalyzátoru může se pohybovat od přibližně 630 °C do přibližně 710 °C a jde zde o typické chemické působení mezi plynem a pevnou látkou, přičemž dochází k regeneraci katalyzátoru za teplot v tomto rozmezí. Účinek každého zvýšení teploty se odráží ve zvýšené míře spalování uhlíku a v úplnější odstranění uhlíku nebo koku z částic katalyzátoru. Když roste míra spalování, roste i vyšší vyvíjení tepla pokud je přítomno dostatečné množství molekulárního kyslíku a pak dojde k reakci v plynné fázi uvedené pod (c). Tato reakce je vyvolávána a podporována volnými radikály.

Často dochází k závažnější obtížné situaci, jež v praxi je nežádoucí, totiž při regeneraci fluidních katalyzátorů dochází k jevu známému jako "dodatečné spalování", jež je např. popsáno v práci Hengstebeck, Petroleum Processing, McGraw-Hill Book Co., 1959, str. 160 až 175 a jež je dále předmětem diskuse v Oil and Gas Journal, sv. 53 (č. 3), 1955, str. 93 až 94. Pod tímto pojmem se rozumí další spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý, jak je představováno reakcí uvedenou výše pod (c) a jež je vysoko exothermická.

Toto další spalování nutno výrazně vyloučit v postupech regenerace katalyzátorů, poněvadž by to mohlo vést k velmi vysokým teplotám, jež by mohla poškodit zařízení a vyvolat trvalé deaktivování částic katalyzátoru. Při mnoha pracovních postupech při regeneraci fluidních katalyzátorů byly získány zkušenosti a dalším spalováním a byla vyvinuta řada významných postupů, týkajících se řady prostředků pro řízení regeneračních postupů k zabránění tohoto dodatečného spalování. Později se z různých důvodů vyvíjela snaha zvýšit regenerační teploty z různých důvodů. Byla také vyvinuta řada pracovních postupů pro řízení teploty v regenerátoru v okamžiku počátku dodatečného spalování za použití různých kontrolních opatření a za řízení přívodu kyslíku do regenerační nádoby, jako například podle patentu Spojených států 3 161 583, 3 206 393 a 3 513 087. Při typické dnešní praxi proto za bránění dodatečného spalování plynné spaliny z regenerátoru katalyzátoru obvykle dosahují velmi málo kyslíku a podstatná množství kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého v téměř ekvimolárním množství.

Další spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý je zajímavým zdrojem tepelné energie, protože reakce pod (c) je vysoce exothermická. Další spalování může probíhat

za teploty přibližně 595 °C a uvolňuje přibližně 1 100 kcal na 0,45 kg kysličníku uhelnatého, který byl oxidován. To typicky představuje asi 1/4 úhrnu tepla, které se může vyvinout při spalování koksu.

Spalování kysličníku uhelnatého se může provádět řízeným způsobem v odděleném pásnu nebo za použití kotle zahřívajícího kysličníkem uhelnatým po uvolnění uvolňovaného plynu z katalyzátoru, jak je např. popsáno v patentu Spojených států 2 753 925, přičemž se tepelná energie použije v různých rafinačních operacích, jako při výrobě vysokotlaké páry. Další použití této tepelné energie jsou popsána v patentech Spojených států č. 3 012 962 a 3 137 133 (pohon turbíny) a v patentu Spojených států č. 3 363 993 (přehřívání ropné suroviny). Při těchto postupech zpětného získávání tepla je třeba odděleného a složitého zařízení, avšak tím se nepřispívá k tomu, aby se na nejmenší míru snížilo vypouštění kysličníku uhelnatého do atmosféry jako složky spalných plynů a při tomto postupu se nebrání potenciálně vážným nebezpečím znečištění atmosféry.

Katalyzátory na bázi kysličníku křemičitého a hlinitého, jichž se běžně používá řadu let pro krakování ropných uhlovodíků, nejsou zvláště citlivé na míru zbytkového koksu na katalyzátoru za předpokladu, že množství koksu není vyšší než přibližně 0,5 hmot. %. Uvedené kondenzátory byly však v široké míře nahrazeny katalyzátory, do nichž se dodatečně vbuďuje krystalická hlinitokřemičitá složka a známé jako zeolity nebo molekulární síta.

Katalyzátory obsahující molekulární síto jsou mnohem citlivější na míru zbytkového koksu a v přítomnosti koksu jsou značně nepříznivě postiženy jak pokud jde o aktivnost katalyzátoru, tak pokud jde o selektivnost katalyzátoru pro konverzi přiváděné suroviny na požadovaný produkt nebo produkty. Vzhledem k obtížím při regeneračních postupech u konvenčních katalyzátorů při odstraňování posledního nárůstu zbytkového uhlíku v praxi míra koksového povlaku odpovídá zbytkovému koksu na regenerovaném katalyzátoru v rozmezí asi 0,2 až asi 0,3 hmot. %.

Vzhledem k zvýšené aktivitě a selektivnosti dosažitelné u katalyzátorů krakování typu molekulárního síta na nízké úrovni koksového povlaku je velmi zajímavým faktorem objevení prostředků, jak snížit ještě dále zbytkové úrovni koksového povlaku. Je velmi žádoucí, aby povlak koksu byl pod přibližně 0,05 % hmot, obvykle se však toho nemůže dosáhnout prostředky používanými v průmyslové praxi. Úvahy týkající se větších regeneračních nádob, větších zařízení pro pohyb katalyzátoru, větší tepelné ztráty a podobně, jsou vesměs skutečnosti, které brání aby se dosáhlo takových ideálních rovnovážných aktivit katalyzátoru.

Je rovněž známý postup, který se týká zdokonalení způsobu krakování včetně zdokonalení postupu regenerace katalyzátorů, používaných při konverzi s fluidními katalyzátory uhlovodíků, kde katalyzátor je deaktivován usazováním koksu na povrchu katalyzátoru. Uvedený způsob umožňuje, aby úroveň koksového povlaku na regenerovaném katalyzátoru se udržovala na mimořádně nízkém stupni, přičemž se současně udržuje příznivá tepelná rovnováha v jednotce, v níž se provádí konverze, přičemž spalné plyny mají mimořádně nízký obsah kysličníku uhelnatého. Podle jednoho provedení způsobu podle vynálezu popsaného v uvedeném patentu, se spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý provádí v podstatě do svého úplného dokončení v regenerační nádobě v relativně zředěném sekundárním pásnu regenerace katalyzátoru, výhodně za teploty mezi přibližně 650 až 815 °C, s výhodou mezi přibližně 680 až 780 °C. Teplota v sekundárním pásnu je obvykle alespoň o přibližně 10 až 38 °C vyšší než v prvním regeneračním pásnu. Částečně regenerovaný katalyzátor z relativně hustého primárního pásma pro regeneraci katalyzátoru se může řízeným způsobem vést do sekundárního pásma v množství a rychlosti, jež postačí k absorbování v podstatě všeho tepla, uvolněného spalováním ve druhém, to jest sekundárním pásnu. I když většina koksu ulpělého na katalyzátoru se spaluje v primárním pásnu, spaluje se další koks z částečně regenerovaného katalyzátoru v sekundárním pásnu a katalyzátor v podstatě prostý koksu, se může získat pro zpětné uvádění do oběhu do pásma konverze uhlovodíků.

Teple vzniklé spalováním kysličníku uhelnatého a absorbovaného regenerovaným katalyzátorem poskytuje část tepla, potřebného v pásnu konverze uhlovodíku. Vedle toho proud plynných spalín uvolňovaný ze sekundárního regeneračního pásma je v podstatě prostý kysličníkem uhelnatého. Podle jiného provedení způsobu popsaného ve zmíněném patentu, v podstatě celé spalování včetně oxidace koksu nebo uhlíku na katalyzátoru a oxidace kysličníku uhelnatého vprobíhá v jednom relativně hustém regeneračním pásnu v závislosti na vlastním řízení počáteční regenerační teploty a rychlosti plynu.

Problémy známého stavu techniky odstraňuje způsob cyklického fluidního katalytického krakování, jehož podstatou je, že koks a kysličník uhelnatý se spalují v regeneračním pásnu až do obsahu nejvýše 0,10 hmot. % zbytkového koksu v regenerovaném katalyzátoru a obsahu nejvýše 1,0 objemových % kysličníku uhelnatého v plynném produktu, regenerační pásno se udržuje na regenerační teplotě od 537,77 do 815,55 °C, regenerační plyn se přivádí do regeneračního pásma v proudě přivádějícím množství molekulárního kyslíku přesahující o 0,1 až 25 % stechiometrické množství potřebné pro úplnou konverzi koksu na kysličník uhlíčitý a páru, v regeneračním pásnu se k částicím katalyzátoru přidá činidlo podporující oxidaci kysličníku uhelnatého, obsahující jeden nebo více kovů s atomovým číslem alespoň 20 a zvolených ze skupin IB, IIB a III až VIII periodické tabulky, přičemž větší část tepla vyvinutého při spalování kysličníku uhelnatého se pohltí částicemi katalyzátoru, a pohlcené teplo v těchto částicích katalyzátoru se udržuje v katalytickém krakovacím procesu opětovným přiváděním ohřátých částic regenerovaného katalyzátoru do reakčního pásma.

Podle vynálezu se získává regenerovaný katalyzátor konverze uhlovodíků s velmi nízkým obsahem koksu, za sledování, aby toto množství bylo menší než přibližně 0,05 hmot. % a s výhodou v rozmezí od přibližně 0,01 do 0,03 hmot. %, čehož se dosahuje tím, že se ovládá v podstatě úplné spalování koksu spolu s v podstatě úplným spalováním plynného kysličníku uhelnatého, který je přítomen nebo který se vytvořil během regenerace katalyzátoru.

Způsob se vyznačuje tím, že katalyzátor oxidace je ve fyzikálním sdružení s katalyzátorem konverze uhlovodíků a katalyzátor oxidace může být ve formě hmoty obsahující pevný kovový kysličník. Při způsobu podle vynálezu se používá teplot regenerace, které jsou dostatečně vysoké k aktivaci katalyzátoru obsahující pevný kovový kysličník k vyvolání oxidace kysličníku uhelnatého a k dosažení v podstatě úplného spálení vrstev koksu uložených na katalyzátorech konverze.

Teploty nejsou tak vysoké, aby částice katalyzátoru konverze nebyly tepelným působením deaktivovány nebo aby byla ohrožena bezpečnost regenerační nádoby nebo jejích částí, nebo aby regenerační nádoba se nestala pracovně nepoužitelnou. Regenerační teploty mohou být s výhodou od přibližně 380 °C do přibližně 660 °C, s výhodou přibližně od 400 °C do přibližně 600 °C. Tyto spalovací teploty se dosáhnou za použití katalyzátoru oxidace, jak je podrobněji dále uvedeno.

Výrazná výhoda spočívá v tom, že se získává regenerovaný katalyzátor, který všeobecně má zvýšené stupně aktivity a selektivnosti velmi blízké se vlastnostem čerstvých katalyzátorů konverze, zejména u konverzí, které se provádějí za velmi krátkých časových mezí ve vzestupných reaktorech. Tímto způsobem lze dosáhnout vyšších konverzí přiváděných surovin a vyšších výtěžků sledovaných produktů konverze. Katalyzátor oxidace pomáhá při stabilizaci řízené regenerace tím, že se ridí oxidace kysličníku uhelnatého. Nadto nebezpečí, že se zastaví oxidace kysličníku uhelnatého poklesem teploty nebo zvýšením rychlosti proudění plynu, což může vést k vypuzování nebo k reprodukci obsahu kysličníku uhelnatého. Je v podstatě odstraněno, poněvadž oxidace kysličníku uhelnatého se může provádět katalyticky.

V regeneračních postupech, při nichž se používá spodního hustého fázového pásma a horního zředěného fázového pásma v regenerátoru, oxidace kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý se může provádět ve větším rozsahu, často alespoň přibližně za 60 % a často přibližně 65 až 95 %, nebo více, tak, aby se dokončila v husté katalyzátorové fázi v regenerátoru fluidního katalyzátoru.

Oxidace kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý v husté fázi poskytuje teplo, jež pomáhá při spalování koksových povlaků na fluidním katalyzátoru. Když se podstatná část kysličníku uhelnatého oxidovala v husté fázi, pak je přítomno menší množství kysličníku uhelnatého pro spalování v horní fázi fluidního katalyzátoru v regenerátoru a tímto se může podstatně snížit nebo vyloučit, že by došlo k dalšímu spalování a ke vzniku vyšších teplot v důsledku nekontrolovaného nadměrného spalování kysličníku uhelnatého v horní části fluidizovaného katalyzátoru v regenerátoru, což by mohlo škodlivě působit na materiál používaný v konstrukci reaktoru na odpadní spaliny a na kolektory pro částicový materiál v odpadním plynu, jako například na cyklóny za vzniku tepla, jež by mohlo poškodit též aktivnost katalyzátoru.

Obsah kysličníku uhelnatého v odpadních plynech vznikajících při tomto novém regeneračním postupu se může udržovat na stupni nižším, než přibližně 0,2 obj. %, například v množství přibližně 500 až 1 000 obj. miliontin (ppmv). Výhodně se udržuje obsah ještě na nižší úrovni, například v rozmezí od 0 do přibližně 500 obj. miliontin. Tato nízká koncentrace kysličníku uhelnatého v proudu plyných spalin umožňuje je přímo vypustit do ovzduší za dodržování norem, týkajících se čistoty ovzduší. Tato výhoda získávaná vynálezem dále umožňuje vyloučení nákladů, jichž je jinak třeba pro zařizování různých dodatkových zařízení pro spalování kysličníku uhelnatého a s tím spojených různých turbinových ústrojí nebo jiných zařízení pro dílčí zpětné získávání energie vyráběné dodatkovým spalováním kysličníku uhelnatého.

Nový způsob regenerace podle vynálezu se výhodně používá jako opatření při katalytickém krakování používajícím katalyzátoru ve fluidním loži, zvláště tam, kde podstatná část konverze se provádí v reaktorovém systému; užívajícím zředěné přenosové fáze, při němž je třeba, aby katalyzátory byly velmi aktivní za relativně vysokých prostorových rychlostí. Nízký povlak koksu na regenerovaném katalyzátoru je zvláště výhodný, když se používá fluidních katalyzátorů krakování obsahujících katalyticky aktivní krystalické křemičitaný hlinité, jinak označované jako zeolity nebo molekulární síta.

Krakovací činnost katalyzátorů obsahujících molekulární síta a jejich selektivnost pro konversi uhlovodíkových surovin na sledované produkty se velmi výrazně příznivě ovlivňuje zvýšeným vylučováním zbytkového uhlíku nebo koksu na katalyzátoru během regenerace. Zvláště výhodný postup uhlovodíkové konverze pro praktické využití tohoto vynálezu zahrnuje postup katalytického krakování s katalyzátorem ve fluidním loži při konverzi plynových olejů a těžších uhlovodíkových surovin na uhlovodíkové složky vroucí za nižší teploty, které se hodí pro mísení do paliv pro spalovací motory, tryskové motory, pro domácí i průmyslové vytápění a podobně.

Vynález využívá zjištění, že způsoby, při nichž se používá katalyzátoru krakování, zvláště katalyzátoru typu molekulárního síta, jsou velmi výhodné, jestliže se dále použije katalyzátoru podporujícího oxidaci k získání regenerovaného katalyzátoru s velmi nízkým obsahem koksu za produkce užitečného tepla. Míra koksového povlaku na katalyzátorových částicích je menší než přibližně 0,05 hmot. % a s výhodou přibližně od 0,01 do 0,03 hmot. procent. Postup se týká použití katalyzátoru krakování ve sdružení v první řadě fyzikálním spíše než chemickým s katalyzátorem podporujícím oxidaci systému, který podporuje v podstatě úplné spálení kysličníku uhelnatého. Z tohoto postupu lze dostávat spalné plyny mající podíl kysličníku uhelnatého nižší než asi 0,2 obj. %, například asi 500 až 1 000 ppm a dokonce tak nízké podíly, jako přibližně 0 až 500 ppm. Způsob podle vynálezu se také týká opatření, jak zpětně získává vyvíjené teplo, aby se přímo přivádělo do katalyzátoru konverze, zvláště v regenerační nádobě. Všechna zařízení používaná při tomto postupu jsou použitelná při provádění způsobu podle vynálezu a zařízení usměrněná na v podstatě úplné spalování uvnitř jedné relativně husté fáze, je zvláště výhodné.

Vhodné katalyzátoru krakování při tomto způsobu zahrnují katalyzátory obsahující kysličník křemičitý a/nebo kysličník hlinitý, včetně katalyzátorů kyselinového typu a

katalyzátory mohou obsahovat další žáruvzdorné kysličníky kovů, jako hořčíku a zirkonu. Výhodnými katalyzátory krakování jsou katalyzátory, které obsahují krystalické hlinito-křemičitany, známé jako zeolity nebo molekulární síta v množství dostačujícím k materiálovému zvýšení aktivity krakování katalyzátoru. Krystalické hlinitokřemičitany obvykle mají poměr kysličníku křemičitého ke kysličníku hlinitému alespoň asi 2:1, například asi 2 až 12:1, s výhodou asi 4 k 6:1. Krystalické hlinitokřemičitany se obvykle získávají nebo vyrábějí v sodíkové formě a tato složka může být snížena například na méně než asi 4 nebo dokonce méně než asi 1 hmot. % cestou záměny iontů ionty vodíku nebo ionty mající povahu předchůdců iontů vodíku, jako jsou ionty amoniové nebo ionty vícevalentních kovů. Vhodné vícevalentní kovy jsou vápník, stroncium, baryum, kovy vzácných zemin, jako je céreň, lanthan, neodymínium a v přírodě se vyskytující vzácné zeminy a jejich směsi.

Použitelné krystalické hmoty jsou takové, které jsou způsobilé udržovat svou pórovitou strukturu za vysokých teplotních podmínek při výrobě katalyzátoru, při zpracování uhlovodíků a při regeneraci katalyzátoru. Krystalické hlinitokřemičitany mají často jednotnou strukturu pórů o mimořádně malém rozměru. Průřez pórů bývá v rozmezí asi 6 až 20 Å, s výhodou asi 10 až 15 Å. Katalyzátory na bázi kysličníku křemičitého, mající větší podíl kysličníku uhličitého, například takové, které obsahují asi 60 až 90 hmot. % kysličníku křemičitého a asi 10 až 40 hmot. % kysličníku hlinitého, jsou výhodnou základnou pro výrobu katalyzátorů.

Částice katalyzátoru jsou jemně rozmělněné, například mohou mít průměrnou velikost částic v rozmezí asi 20 µm nebo méně než asi 150 µm, tedy rozměry, které jsou ve formě vhodné pro fluidizaci. Fluidizační plyn v hustém pásmu regeneračního zařízení může mít například rychlost v rozmezí přibližně 0,06 až 1,2 m za vteřinu, s výhodou 0,15 až 0,9 m za vteřinu.

Regenerační plyn pro fluidizaci v hustém loži obsahuje volný nebo molekulární kyslík a kyslík se s výhodou převádí do regeneračního zařízení v množství o něco vyšším, než je požadováno pro úplné spálení koksu, to jest uhlíku a vodíku, na kysličník uhličitý a páru. Množství kyslíku v přebytku nad množstvím potřebným pro úplné spálení koksu může kolísat mezi přibližně 0,1 až přibližně 20 nebo více % teoreticky potřebného stechiometrického množství kyslíku pro úplné spálení koksu, s výhodou však nemá být vyšší než přibližně 10 %. Například když se použije vzduchu jako regeneračního plynu, 10% přebytek vzduchu dává jen přibližně 2 obj. % kyslíku v odcházejícím proudu plynů spalín.

Výhodně koncentrace molekulárního nebo volného kyslíku a kysličníku uhelnatého, na kterémkoli místě v regenerátoru se udržuje v míře mimo explozivní rozmezí za těchto podmínek, s výhodou koncentrace kysličníku uhelnatého je pod explozivní mezí za těchto podmínek, aby se zabránilo jakémukoli nebezpečí výbuchu.

Regenerační plyn vedle volného nebo molekulárního kyslíku může obsahovat inertní nebo ředící plyn, jako dusík, páru a podobně, oběžný plyn z výtoků z regenerátoru apod. Často koncentrace kyslíku v regeneračním plynu při vstupu do regenerátoru je přibližně od 2 do 30 obj. %, s výhodou asi 5 až 25 obj. %. Poněvadž se jako zdroj kyslíku s výhodou používá vzduchu, tvoří větší podíl inertního plynu dusík.

Inertní plyn může sloužit k rozptýlení nadměrného tepla ze spalování koksu na katalyzátor. Zdroj horkého inertního plynu je výstupní plyn z regeneračního zařízení a část tohoto plynu se může zpětně uvádět do regeneračního zařízení a například kombinovat s dostatečným množstvím vstupujícího vzduchu nebo jiného plynu obsahujícího kyslík, který nutně obsahuje čistý kyslík k vytvoření potřebného obsahu kyslíku. Takto se může oběžný plyn používat za přímé výměny tepla, aby se zvýšila teplota regeneračního plynu a tak se dosáhlo dalších úspor tepla v systému.

Podle vynálezu katalyzátor krakování uhlovodíků a pevný katalyzátor podporující oxida-

ci, se používají v regenerační nádobě. Pevný katalyzátor oxidace může být napuštěn do struktury katalyzátorů krakování uhlovodíků nebo může být napouštěn do struktury katalyzátorů krakování uhlovodíků nebo může být přiveden do základní hmoty katalyzátoru během jeho výroby. Jako alternativa se může pevný katalyzátor oxidace vyrobit v jemně rozmělněné formě jako prášek, oddělit od katalyzátoru krakování uhlovodíků nebo se může nést na jiném substrátu a smísit s katalyzátorem krakování uhlovodíků. U všech těchto postupů je nutno se vyhnout tomu, aby nedošlo k výměně iontů základní složky katalyzátoru oxidace se zeolitem.

Nosič katalyzátoru oxidace, pokud je přítomen, může být a nižším stupni katalytické aktivity nebo dokonce inertní vůči oxidaci a reakci, při níž probíhá konverze uhlovodíků. Může být například keramické povahy. Je žádoucí, aby nosič byl porézní a často aby měl specifický povrch včetně plochy pórů na povrchu alespoň 10, s výhodou alespoň asi 50 m²/g. Příkladem nosičů tohoto typu jsou kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kombinace kysličníku křemičitého a hlinitého a podobně.

Pevné katalyzátory oxidace používané podle vynálezu mohou být typů používaných a běžně známých odborníkům ke zvyšování oxidace kysličníku uhelnatého za přítomnosti molekulárního kyslíku. Tyto katalyzátory všeobecně obsahují katalytický kov, který příznivě ovlivňuje oxidaci a tento kov může být v kombinované formě jako kysličník nebo může být elementární povahy.

Obvyklými katalyticky aktivními kovy jsou těžké kovy podle periodické tabulky prvků, a ve skupinách Ib, IIb, nebo III až VIII a mající atomové číslo přibližně nad 20. Všeobecně nejaktivnější katalyzátory oxidace tvoří kovy skupiny platiny, jako platina, palladium a rhodium, nebo kovy ze skupin IB, IIB, V, VI jako molybden a wolfram, ze skupiny VII, železo, dále řada ze skupiny VIII, jako měď, chrom, nikl, mangan, kobalt, vanad a podobně, dále kovy vzácných zemin jako cer a ytterbium, dále uran a podobně. Výhodné pevné katalyzátory oxidace mohou obsahovat dva nebo více katalyticky aktivních kovů, kombinovaných fyzikálně nebo chemicky. U chemické kombinace kovů jde například o bimetalické nebo polymetalické soli jako kysličníky, například odvozené z wolframu a ceru, wolframu a boru, wolframu a hliníku, wolframu a železa, wolframu a germania, molybdenu a železa, molybdenu a ceru, molybdenu a germania a podobně. Příkladem kombinace katalyticky aktivních kovů, které mohou podporovat oxidaci kysličníku uhelnatého bez nežádoucích nepříznivých účinků na postup krakování uhlovodíků jsou kysličníky železa a manganu, železa a rhenia, železa a ceru a podobně.

Jedním ze způsobu přípravy pevných katalyzátorů oxidace podle vynálezu používaných je napouštění vhodného nosiče solí rozpustnou ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, odvozenou z katalyticky aktivního kovu. Napouštění se může provádět jakýmkoli způsobem, který nerozrušuje strukturu nosiče. S výhodou se používá ve vodě rozpustných dusičných solí v napouštěcím roztoku, poněvadž zbytek z tepelného rozkladu dusičných solí je relativně neškodný vůči aktivitě katalyzátorů krakování uhlovodíků.

Lze používat halogenové soli nebo sírany kovů k napouštění, poněvadž však se během tepelného rozkladu solí může uvolňovat halogen nebo vznikat sírník, což může být škodlivé pro aktivnost katalyzátoru krakování uhlovodíků, používá se těchto postupů napouštění nejčastěji, když se ukládá katalyzátor oxidace na oddělený substrát, který neovlivní význačněji nepříznivým způsobem reakci při krakování uhlovodíků. Katalyzátor se může ukládat na nosiči inertním vůči krakovací reakci, nebo se může napouštět v menším množství na katalyzátor krakování uhlovodíků.

Napouštění se liší například od výměny kationtů v tom, že kov je v anionické části sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. Z napouštění dochází k většímu ukládání na povrch katalyzátoru, naproti tomu při výměně iontů dochází k větší difúzi a proto k menšímu objemu ukládání na povrchu. Při napouštění se ukládá kov na povrchu a nedochází k význačnější výměně iontů mezi kovem a nosičem.

Při napouštění nosiče kov, který podporuje oxidaci kyslíčnicku uhelnatého, může být přítomen jako sůl rozpustná ve vodě, nebo v organickém rozpouštědle v roztoku v takovém množství, které postačí zadržet požadované množství kovu na nosiči a dochází ke styku nosiče s roztokem. Složený produkt se může snížit k odstranění rozpouštědla, přičemž zůstává kov uložený na povrchu.

Může být požadováno další zahřívání ke konverzi kovu na aktivní stav, jako je kalcinování nebo zahřívání za přítomnosti vodíku, nebo jiné reakční atmosféry, nebo v inertní atmosféře. Alternativně část celé aktivace nebo celá požadovaná aktivace se může provádět v regenerační nádobě během regenerace. Všeobecně k dosažení nejlepší distribuce kovové sloučeniny na katalyzátoru je doporučitelné, aby roztok sloučeniny kovu byl co nejkoncentrovanější pokud, je to prakticky možné.

Jiný způsob ukládání katalyticky aktivního kovu na povrchu, zvláště na porézním povrchu, jako jsou krystalické hliníkokřemičitany, je adsorpce kapalně rozložitelné sloučeniny kovu na povrchu, načež následuje tepelný nebo chemický rozklad sloučeniny kovu. Substrát se může aktivovat zahříváním k odstranění adsorbované vody a pak se může uvádět ve styk s kapalnou rozložitelnou sloučeninou kovu, čímž se docílí adsorpce sloučeniny do substrátu. Typickými takovými sloučeninami jsou karbonylové sloučeniny kovů, alkylové, těžké halogenidy kovů a podobně. Adsorbovaná sloučenina se pak může redukovat tepelně nebo chemicky na elementární kov, čímž zanechává jednotnou disperzi aktivního kovu podporujícího oxidaci kyslíčnicku uhelnatého na kyslíčnick uhlíčitý na povrchu substrátu. Tepelná redukce se pak může provádět v regenerační nádobě během postupu regenerace.

Jiný způsob přivádění katalyticky aktivního kovu, který podporuje oxidaci kyslíčnicku uhelnatého na nosič, zahrnuje přimísení aktivní kovové složky do látky, ze které se tvoří substrát, například do silikagelu nebo silikahlinitého gelu před rozprašováním, při němž se suší, nebo před jiným postupem fyzikálního tváření a před sušením této hmoty pro přípravu katalyzátoru oxidace. Vznikající katalyzátorové těleso se pak může kalcinovat k vytvoření katalyticky aktivního materiálu. Jako obměna se může tepelné zpracování provádět v regenerátoru katalyzátoru v krakovacím systému.

Substrát pro pevný katalyzátor oxidace může být tvořen katalyzátorem krakování uhlovodíku, nebo jeho částí, nebo může být od něho odlišný například může být nekatalytický, porézní, pevný nosič. V případě, že katalyzátor krakování uhlovodíku má funkci substrátu, je třeba dbát při výběru způsobu na to, aby krakovací aktivnost a selektivnost katalyzátoru nebyla nepříznivě ovlivněna. Je výhodné, aby v případě, že katalyzátor krakování uhlovodíku je typu majícího místa, na kterých proběhla výměna iontů, aby výměna iontů byla dokončena před ukládáním katalyzátoru oxidace.

Množství kovu podporujícího oxidaci, jehož se použije pro podporu oxidace kyslíčnicku uhelnatého, má být co nejmenší množství, které slouží k tomu, aby podporovalo sledovanou oxidaci, často asi 0,01 až 5 hmot. %, s výhodou 0,05 až 1 hmot. %, vztaženo na množství použitého katalyzátoru krakování uhlovodíku.

Je vhodnější, aby se místo ukládání katalyzátoru oxidace na nosič používalo pevného katalyzátoru oxidace v plášťové formě jako katalyticky aktivní kyslíčnick kovu, který se přimísí do katalyzátoru krakování uhlovodíku. Všeobecně spočívá výhoda katalyzátoru oxidace ve formě práškového kyslíčnicku kovu v tom, že katalyzátor je relativně levný, že se snadno vnáší a manipuluje v systému s fluidním katalyzátorem v reaktoru a regenerátoru.

Velikost částic práškového katalyzátoru oxidace má být volena tak, aby se zabránilo oddělování částic za fluidní rychlosti. Je žádoucí, aby částice kyslíčnicku kovu nebyly tak nepatrné, aby došlo k obtížím spočívajícím v nadměrném odnášení katalyzátoru plynnou fází z lože, jako strhované částicové podíly.

Používá se ovšem filtrů, cyklónů a srážecí zařízení a podobně spolu s pracovními postupy používanými u fluidních katalyzátorů, aby bylo možno získat zpětně co největší množství strhované částicové hmoty, a vrátit je do systému ke snížení ztrát. Práškový kysličník kovu musí mít dostatečnou pevnost, aby se zabránilo nadměrnému otěru a zmenšování částic práškové hmoty. Obvykle bývá průměr částic katalyzátoru tvořeného práškovým kysličníkem kovu od přibližně 0,5 nebo od 1 do 100 μm , s výhodou méně než přibližně 50 μm . Je třeba poznamenat, že částice o nepatrných velikostech, tj. částice s průměrem menším než přibližně 1 μm , například přibližně 0,01 až 0,5 μm , mohou vyvíjet tendenci tvořit shluky o větší velikosti, což může být s výhodou použito ve způsobu podle vynálezu. Jako příklad práškových kysličníků kovů, jichž lze použít k podpoře oxidace kysličníku uhelnatého, jsou kysličník železitý, kysličník železnatý, dále kysličník železitý spolu s kysličníkem zinečnatým, dále kysličník mangančitý, kysličník ceru a podobně.

Na připojených výkresech v obr. 1 a 2 znázorňují ve svislém pohledu, částečně v řezu, provedení zařízení vhodného pro regeneraci podle vynálezu. Regenerace použitého katalyzátoru, zvláště typu molekulárního síta, v různých postupech krakování uhlovodíků v případech, že katalyzátor je fyzikálně sdružen s katalyzátorem oxidace, jak výše uvedeno, se může uskutečňovat zdokonaleným způsobem podle tohoto vynálezu. Tento zdokonalený postup se může výhodně používat v řadě již existujících zařízení na krakování ropných uhlovodíků, zvláště u zařízení používajících při krakování fluidních katalyzátorů s různými prostorovými uspořádáními, při oddělování a regeneraci.

Obr. 1 vysvětluje jedno z provedení zařízení pro regeneraci podle vynálezu, kde se používá spodního vstupu oddělených neaktivních katalyzátorů, přicházejících z krakovacího reaktoru (neznázorněn) do regeneračního zařízení. Použitý katalyzátor z pásma oddělování, napojeného na výstup katalyzátoru z reaktoru, vstupuje u dna do regenerační nádoby 1 a je ve fyzikálním sdružení s katalyzátorem podporujícím oxidaci.

Katalyzátor přitéká směrem vzhůru vstupními vedeními 2 a 3, která vyúsťují do hustého katalyzátorového lože vyúsťovacími hlavami 4 a 5. Katalyzátorové lože v husté fázi se udržuje v dolním úseku 6 regenerační nádoby 1 a dosahuje směrem vzhůru na hranici fází 7 katalyzátoru. Katalyzátor v loži husté fáze je fluidizován tokem spalovacího vzduchu přiváděným vedením 8 přes ventil 9 a potrubím 10 do vzduchového prstence 11.

Lze dosáhnout podstatně vyváženého proudu vzduchu regeneračním pásmem pokud by se použilo dalších vzduchových prstenců, neznázorněných, podle potřeby. Spalování koksu obsaženého na použitém katalyzátoru za přítomnosti vzduchu začíná v loži tvořeném hustou fází. Lze dosáhnout vyšších teplot tím, že se přechodně spaluje vstříkovaný těžký olej, přiváděný jako palivo do hořákové hubice a spalovaný uvnitř regenerační nádoby 1. K tomuto účelu se může použít zbytků z krakování po provedené destilaci, odtahených jako spodní proud z frakcionační věže. Uvedený těžký olej může být přiváděn vedením 12 přes ventil 13 a vedením 14, které končí v hubici, umístěné nad vzduchovým prstencem 11. Fluidizační rychlosti vzduchu kontinuálně nesou část katalyzátorových částic směrem vzhůru do pásma zředěné fáze, které vyplňuje horní díl 15 regenerační nádoby 1, to jest úsek nad hranicí 7 fází katalyzátoru. Spalování koksu pokračuje v pásmu zředěné fáze a plynné spaliny se spolu se strženým katalyzátorem odtahují do cyklónových separátorů 20 a 21, tvořících první stupeň cyklónových separátorů.

Většina částic katalyzátoru se oddělí v cyklónech prvního stupně a odvádí se směrem dolů trubicemi 22 a 23, ponořenými do pásma husté fáze. Plyny a zbývající částice katalyzátoru se vedou spojujícími vedeními 24 a 25 mezi cyklóny do cyklónových separátorů 26 a 27 druhého stupně, kde se v podstatě celé množství zbývajících katalyzátoru odděluje a odvádí směrem dolů potrubími 27 a 29, ponořenými do lože husté fáze.

V podstatě všechny plynné produkt spalování se pak odvádí vedením 30 a 31 do nádoby 32 a nakonec se vyprazdňuje z regenerační nádoby 1 vedením 33. Tento plynný výtok se může

použít vhodným způsobem k výměně tepla (neznázorněno) s rafinačním proudem suroviny nebo obdobným způsobem. Regenerovaný katalyzátor z hustého lože se odvádí potrubím 34 a 35, vybaveným sběrnými hlavice 36 a 37 a vrací se do reaktoru, v němž probíhá krakování.

I když přívod spalovacího vzduchu normálně tvoří přebytek kyslíku nad množstvím požadovaným k dosažení úplného spalování koksu na částicích katalyzátoru za vzniku páry a kysličníku uhličitého, nemusí vždy být dokončeno spalování koksu v loži husté fáze při uvedeném provedení vynálezu. V tomto případě spalovací plyny, vystupující z lože husté fáze, takto obsahují podstatná množství kysličníku uhelnatého právě tak jako kysličník uhličitý a kyslík.

Zbývající koks na katalyzátoru a kysličník uhelnatý se v podstatě úplně spálí v pásnu zředěné fáze za vyvíjení velkého množství tepla. Jestliže kysličník uhelnatý je spalován ve zředěné fázi, obvykle se tvoří pásma vysokých teplot ve většině pásma zředěné fáze a zvláště přibližně na místě, označeném značkou X a může být snadno pozorováno neznázorněným okénkem v uvedené rovině.

Řízení regenerační teploty uvnitř zředěné fáze se provádí částečně absorpcí tepla do hmoty částic katalyzátoru, které jsou unášeny směrem vzhůru stoupáním proudu spalovacího plynu nebo vynášeny směrem vzhůru z lože pevné fáze vynášecí trubicí 40 a distribuční hlavou 41, z níž se jako déšť rozptylují částice katalyzátoru do pásma zředěné fáze. Katalyzátor se může vynášet vzduchem, parou nebo jiným inertním plynem, vstupujícím vedením 42 přes ventil 43 a tryskou 44, která dosahuje v krátké vzdálenosti do spodního konce vynášecí trubice 40. Nadměrná úroveň teploty v horní části regenerační nádoby 1 se může také ovládat přívodem páry, například vedeními 45 a 46 přes ventil 47 a vedení 48 do zařízení 49 pro rozvádění páry. Teploty v blízkosti nádoby 32 se mohou také ovládat přívodem páry, která přichází vedením 50 přes ventil 51 a vedením 52 do prstence 53 pro rozvod páry, který obklopuje nádobu 32.

Pokud je to žádoucí, možno provádět další chlazení zařízení pro vatřikování vačky (neznázorněno), jež může být s výhodou směřováno do pásma spojujících trubic mezi cyklóny 24 a 25.

Obr. 2 znázorňuje jiný způsob provedení vynálezu, který používá postranního vstupu odděleného použitého katalyzátoru ve fyzikálním sdružení s katalyzátorem podporujícím oxidaci z reaktoru do regenerační nádoby. Použitý katalyzátor vstupuje do regenerační nádoby 101 a přitéká směrem dolů vstupním vedením 102, umístěným na postranní stěně regenerační nádoby 101 s vyústěním do katalyzátorového lože v husté fázi, které se udržuje na spodním úseku 106, přičemž uvedené vyústění je v malé vzdálenosti od hranice fází 107. Fluidizace katalyzátoru je uskutečňována spalným plynem (vzduchem) vstupujícím vedením 108 přes ventil 109 a vedením 110 do vzduchového prstence 111. Lze použít dalších vzduchových prstenců zde neznázorněných pro vytvoření další rovnováhy v toku vzduchu skrze regenerační pásma. Jak popsáno u obr. 1, začne spalování koksu na částicích katalyzátoru uvnitř pásma husté fáze, kde se může dosáhnout vyšších teplot, pokud je to žádoucí, přechodným spalováním proudu těžkého oleje uvnitř tohoto pásma. Takový olej může být přiváděn vedením 112 přes ventil 113 a vedením 114 končícím v hubici.

Rychlost vzduchu pro fluidizaci se může řídit tak, aby se kontinuálně unášely částice katalyzátoru směrem vzhůru, aby se dosáhlo absorpce tepla v pásnu zředěné fáze, jež tvoří horní úsek 115 regenerační nádoby 101, to jest úsek nad hranicí fází 107. Spalování koksu jakož i kysličníku uhličitého může pokračovat v pásnu zředěné fáze a ve značné míře využitě spalovací splořiny spolu se strhovaným podílem částic katalyzátoru se odvádějí do cyklónových separátorů 120 a 121 prvního stupně. Většina z těchto částic katalyzátoru se oddělí v cyklónech prvního stupně a odvádí směrem dolů trubicemi 122 a 123, ponořenými do pásma husté fáze, do této fáze. Plyny a zbývající částice katalyzátoru nato pak procházejí přes spojovací vedení 124 a 125 do cyklónových separátorů 126 a 127 druhého stupně, kde v podstatě úplně zbýva-

Uhlíkových částic katalyzátoru se oddělí a vede se směrem dolů trubicemi 128 a 129, ponořenými do lože husté fáze, do této fáze. V podstatě využitý spalovací plyn se pak vedením 130 a 131 vede do nádoby 132 a nakonec se odvádí z regenerační nádoby 101 vedením 133. Regenerovaný katalyzátor z hustého lože se odvádí vedeními 134 a 135, vybavenými sběrnými hlavami 136 a 137 k navracení do reaktoru pro katalytické krakování.

Jak posáno v provedení podle obr. 1, shoří kysličník uhelnatý v pásnu zředěné fáze za tvoření pásma vysoké teploty ve velké části pásma zředěné fáze a zvláště přibližně v oblasti označené písmenem X. Řízení regenerační teploty uvnitř pásma zředěné fáze se provádí ve značné míře absorpcí tepla do hmoty částic katalyzátoru, jdoucí ve vznosu směrem vzhůru působením vystupujícího proudu spalovacího plynu. Teploty v oblasti nádoby 132, cyklónů a spojovacích vedení, se mohou podle přání snižovat přiváděnou parou vedením 150 přes ventil 151 a vedením 152 do parního prstence 153, který obklopuje nádobu 132. Lze používat také rozstřikování vody (neznázorněno) podobným způsobem.

V jiném zvláště výhodném provedení vynálezu se může použít zařízení na obr. 2 s výraznými obměnami pracovních parametrů v porovnání s provedením výše popsaným. Při tomto provedení rychlost plynu a přivádění částic katalyzátoru se upravují tak, že se zásadně dokončí úplné spalování koksu a kysličníku uhelnatého uvnitř husté fáze a teplo se rozptýlí v katalyzátorovém loži. Stabilizace spalovací reakce se zvláště zvýší tím, že se použije katalyzátoru podporujícího oxidaci a regenerační zařízení se pak může uvádět v činnost za nižších teplot nebo tak, že se spálí větší množství kysličníku uhelnatého a tím se regeneruje větší množství katalyzátoru za stejné teploty.

Vhodné uhlovodíkové suroviny pro krakovací postupy zahrnují různé frakce minerálních olejů s vyšším bodem varu než je bod varu benzínu pro použití v motorech, a to například jako jsou lehké oleje, těžké oleje, smíšené plynové oleje, vakuové plynové oleje, plynové oleje s širokým rozmezím frakcí, petrolej, frakce zbylé po krakování, redukované ropné frakce a olejové frakce z nich odvozené, právě tak jako frakce získané z oleje živičných břidlic, dále ze zpracování živičných písků, syntetické oleje, oleje získané z hydrogenace uhlí a podobně. Takové frakce se mohou používat jednotlivě neb v jakékoliv požadované kombinaci.

Způsob podle vynálezu umožňuje, aby se podstatné množství koksu a kysličníku uhlíkatého spálilo v pásnu husté fáze u podstatně zvýšeného množství částic katalyzátoru v porovnání se spalováním v pásnu zředěné fáze, což příznivě působí k rozptýlení tepla vznikajícího spalováním. Poněvadž část spalovacího procesu, k němuž dochází v pásnu husté fáze, se zvyšuje, redukuje se podstatně vyvíjení tepla v pásnu zředěné fáze a snižuje se nebo vůbec vylučuje potřeba prudkého pohybu katalyzátoru v pásnu zředěné fáze k absorbování vzniklého tepla.

Zvláště žádoucím je použití způsobu vynálezů jako nedílná část zařízení pro krakování s fluidním katalyzátorem krakování, jak popsáno výše, v reaktorech a přenášeným nebo vynášeným obsahem za současného opatření pro oddělování použitých zakoksovaných katalyzátorů, po čemž následuje regenerace použitých katalyzátorů postupem podle vynálezu.

S výhodou se krakování provádí výhradně v reaktorech, používajících vznosu katalyzátoru, přičemž se nepoužívá hustého katalyzátorového lože ke krakování. V typickém případě, kde se používá krakování s katalyzátorem ve vznosu, je případ konverze plynového oleje, kde výkonový poměr neboli poměr objemu úhrnného přiváděného množství k čerstvě přiváděnému množství se může pohybovat mezi 1:2.

Míra konverze se může měnit od 40 do asi 100 hmot. % a výhodně se udržuje přibližně nad 60 hmot. %, například mezi přibližně 60 a 90 hmot. %. Konverzí se zde rozumí procentní redukce hmotového množství uhlovodíků vroucích přibližně nad 220 °C za atmosférického tlaku za tvorby lehkých produktů nebo koksu. Hmotový poměr katalyzátoru v oleji u reaktoru s katalyzátorem ve vznosu se může pohybovat v mezích přibližně od 2 do 10 tak, že fluidizovaná

disperze bude mít hustotu v rozmezí přibližně od 0,45 do 2,25 na 0,0283 m³. Je žádoucí, aby poměr mezi katalyzátorem a olejem se udržoval na úrovni ne větší než je uvedená horní mez a s výhodou v rozmezí od 1,35 do 2,25 kg na 0,0283 m³. Rychlost fluidizace v reaktoru tohoto druhu může být mezi 6 až 18 m za vteřinu.

Reaktor tohoto druhu má být s výhodou v podstatě vertikální, kde poměr délky k průměrnému průměru je alespoň asi 25. Pro výrobu typických ropných produktů se udržuje teplota na spodu reaktoru při míchání přibližně na 540 °C k dosažení úplného odpaření surovinové náplně, takže v horním úseku výstupní teplota bude asi 510 °C.

Za těchto podmínek, včetně opatření k rychlému oddělování použitého katalyzátoru z vystupujících par oleje, se dosáhne velmi krátkého období styku mezi katalyzátorem a olejem. Doba styku v reaktoru tohoto druhu je obvykle v rozmezí mezi 2 až 10 vteřin a s výhodou v rozmezí mezi 3 až 7 vteřin. Kratší doby styku jsou výhodné, protože většina průběhu krakovací reakce probíhá při počátečním růstu doby styku a tím jsou vyloučeny nežádoucí vedlejší reakce. To je zvláště důležité, když se má dosáhnout většího výtěžku a selektivity, včetně menší produkce koksu.

Krátký styk mezi částicemi katalyzátoru a parami oleje se může dosáhnout různými prostředky. Například katalyzátory se mohou vstříkovat na jednom nebo více míst podél reaktoru v nižší nebo spodní části tohoto reaktoru. Podobně se může vstříkovat olej podél celé délky dolního úseku reaktoru a je možno používat různých míst vstřikování pro čerstvý proud suroviny nebo suroviny přiváděné zpětně do oběhu. Dolní úsek takového reaktoru může například představovat asi 80 % celé délky reaktoru, aby se dosáhlo mimořádně krátkých účinných dob styku vedoucích k optimální konverzi ropné náplně.

Tam, kde se používá dalšího hustého katalyzátorového lože, je třeba učinit opatření, aby se částice katalyzátoru a/nebo ropné suroviny vstříkovaly přímo do pásma hustého lože. I když podmínky konverze zde uváděné jsou usměrněny na výrobu benzínu pro spalovací motory s vnitřním zapalováním elektrickou jiskrou, pracovní schéma se může přiměřeně obměnit, aby se umožnila maximální výroba těžších uhlovodíkových výrobků, jako je palivo, pro tryskové motory, palivo pro naftové motory a topné oleje.

Použitý katalyzátor z reaktoru pro konverzi ropné suroviny se s výhodou odděluje ještě před vstupem do regenerační nádoby. Oddělovací nádoba používaná u zařízení pro katalytické krakování fluidním ložem se může vhodně udržovat v podstatě na teplotě v reaktoru pro konverzi v rozmezích mezi 457 až 570 °C a s výhodou přibližně 510 °C.

Výhodným plynem pro oddělování katalyzátoru je pára, i když se může přivádět dusík, jiný inertní plyn nebo plynné produkty spalování, za tlaku obvykle v rozmezí od 0,7 kp/cm² až 2,45 kp/cm², což jsou podmínky vhodné k tomu, aby se odstranily v podstatě všechny těkavé složky z použitého katalyzátoru konverze.

Oddělené použité částice katalyzátoru se mohou přivést do pásma hustého lože v regenerační nádobě příslušnými vedeními a přes ventily oddělovací nádoby. Vstupní místo může být na spodu nebo na straně regenerační nádoby, výhodné, je jestliže toto vstupní místo je blízko vrcholu hustého pásma fluidního lože. Přívod může být také proveden na horní části regenerační nádoby, kde katalyzátor se uvádí do styku poprvé s použitým regeneračním plynem v omezeném pásmu zředěné fáze.

Částice katalyzátoru spolu s katalyzátorem podporujícím oxidaci uvnitř zředěné fáze mohou být částečně unášeny do separačního pásma, obvykle obsahujícího cyklónové separátory v několika stupních, v nichž se katalyzátor může vracet přímo vedeními ponořenými do pásma husté fáze a použité regenerační a spalovací plyny se shromažďují v přetlakové nádobě a pak se odvádějí, aby se vhodným způsobem využila tepelná energie v nich obsažená. Zpětné získávání tepla z plynných spalin zahrnuje výrobu páry, použití při oddělování použitých

katalyzátorů, nepřímou výměnu tepla s různými rafinačními proudy kapalin a zvláště pak se surovinou určenou pro konverzi, nebo použití v různých sušicích a odpařovacích uspořádáních.

Když se používá systému uspořádaného podle prvních dvou výše popsaných provedení, zpětné získávání tepla uvolněného v zásadě plným spalováním koksu a kysličníku uhelnatého se děje absorbováním do částic katalyzátoru v obou fázích za vracení katalyzátoru do husté fáze a toto teplo také zajišťuje udržování přiměřeně vysoké teploty uvnitř pásma husté fáze. Vracené částice katalyzátoru mohou přinášet další teplo, které pomůže ke zdvižení teploty v pásmu husté fáze na teplotu, která příznivě ovlivní další odstraňování koksových povlaků na částicích katalyzátoru, takže se dosáhne v podstatě úplného výsledného spálení přírůstku koksového nánosu.

V případě, že se v systému postupuje tak, že zásadně celé spálení se dokončí uvnitř husté fáze katalyzátoru a teplo se rozptýlí v této fázi při absorbování do fluidizovaných částic dosáhne se spálení všech přírůstků koksového nánosu. Ve všech provedeních regenerovaný katalyzátor, vracující se z regeneračního zařízení zpět do reaktoru pro krakování, vhodně obsahuje přibližně od 0,01 až 0,10 hmot. %, zvláště výhodně od 0,01 do 0,05 hmot. % a ještě výhodněji asi 0,01 až 0,03 hmot. % uhlíku nebo koksu, a může být odveden z regeneračního zařízení za výhodné teploty pro použití v reaktoru pro krakování.

Regenerované částice katalyzátoru, mající neobvykle nízký zbytkový obsah koksu, se získávají z husté fáze a vedou za teploty v podstatě odpovídající husté fázi vedením do reaktoru pro krakování, aby se uvedly ve styk s čerstvou uhlovodíkovou surovinou nebo jejich směsí s uhlovodíkovými frakcemi zpětně uváděnými do oběhu. Poněvadž katalytická oxidace kysličníku uhelnatého, vzniklého spalováním koksových povlaků na katalyzátoru, může nastávat ve větším rozsahu v husté fázi a u výhodných provedení se nutně dosahuje této oxidace v husté fázi, regenerovaný katalyzátor se může vracet do reaktoru pro krakování za mnohem vyšší teploty, právě tak za vyšší aktivity, než tomu bylo u dosavadních běžných postupů.

Řada zařízení pro krakování s fluidním katalyzátorem se provozuje na principu tepelné rovnováhy, závislé na spalování koku pro vyvíjení tepla, potřebného v pracovním postupu. Takováto zařízení však nebyla schopná plně využít výhod katalyzátoru krakování, zvláště zeolitových katalyzátorů, jichž lze zvláště dosáhnout v reaktorech s katalyzátorem ve vznosu, kde styková doba mezi katalyzátorem a olejovými parami může být mimořádně krátká.

Typ pracovního postupu, při němž se dosáhne vysokého stupně konverze spolu s vysokou selektivností, příznivě ovlivňuje nízký poměr množství katalyzátoru k množství oleje v reaktoru tohoto typu, což vede k tomu, že je k dispozici menší množství koksu ke tvorbě tepla spalováním v regeneračním zařízení. Proto se musí často zařizovat další zdroj vnějšího tepla, jako je předehřívací pec pro přiváděnou surovinu, aby se zvýšila teplota katalyzátoru, nebo aby zařízení se mohlo provozovat za nižší teploty čerstvě přiváděné suroviny.

Tyto nežádoucí jevy lze odstranit nebo snížit na nejmenší míru postupem podle vynálezu, který umožňuje účinné zpětné získávání dalšího tepla z regenerovaných částic katalyzátoru pro přenos do reaktoru. Spalné teplo koksu v běžných operacích je asi 3 000 kcal na 0,45 kg.

Způsob podle vynálezu může zvýšit množství tepla jsoícího k dispozici při spalování koksu přibližně na 4.250 kcal na 0,45 kg. Toto vyšší teplo spalování má tendenci zvyšovat teplotu regenerátoru, snižovat míru koku na regenerovaném katalyzátoru a snižovat rychlost cirkulace katalyzátoru za udržování zlepšených výtěžků za dané míry konverze.

Další výhoda regeneračního postupu podle vynálezu spočívá v tom, že opouštějící plynné spaliny z regenerátoru mohou obsahovat neobvykle nízký obsah kysličníku uhelnatého. Zatím co plynné spaliny při běžné regeneraci katalyzátoru krakování obsahují asi 6 až 10 obj. % kysličníku uhelnatého a obdobné množství kysličníku uhličitého a velmi malé množství kyslíku,

plynné spaliny při regeneraci podle vynálezu obvykle obsahují méně než přibližně 0,2 % a často nikoliv více než 5 až 500 objemových miliontin kyslíčnicku uhelnatého. Obsah kyslíku v plynných spalinách nemá základní důležitost z hlediska ochrany prostředí a může se pohybovat od 0,1 do přibližně 10 %, s výhodou v rozmezí přibližně 1 až 3 % a ještě výhodněji v množství nepřevyšující 2 %, aby se snížil objem plynných spalin a udrželo teplo uvnitř systému regeneračního reaktoru.

Pokud je to žádoucí, každé množství sbyvajících kyslíčnicku uhelnatého se může vhodně spálit v odtahu z komína, odvádějícího plynné spaliny z regenerátoru. Z hlediska pracovního se může při použití způsobu podle vynálezu vyloučit způsob zpětného získávání tepla spalováním kyslíčnicku uhelnatého v zařízeních nebo jiných uspořádáních pro další zpracování, z čehož plyne podstatná úspora na zařízení s provozními náklady, přičemž se respektují nyní platné normy pro jakost vzduchu v okolí z hlediska uvolňování kyslíčnicku uhelnatého.

Následující příklady vysvětlují způsob podle vynálezu. Dále díly a procenta uváděné jsou hmotové díly a procenta, pokud není uvedeno něco jiného.

P ř í k l a d 1

200 g kalcinovaného běžného katalyzátoru krakování, obsahujícího 5,3 % vodíku a vzácných zemin s výměnou iontů, krystalického hlinitokřemičitanu typu Y s směsí kyslíčnicku křemičitého a kyslíčnicku hlinitého s úhrnným podílem 30 % kyslíčnicku hlinitého se napouští 3,90 g 50% roztoku dusičnanu manganického a 210 ml vody. Asi 80 % katalyzátoru je v rozměrech 20 až 75 μ m. Napuštěné částice katalyzátoru se získávají a suší při 121 °C, načež následuje kalcinování 3 hodiny při 670 °C. Vzniklý katalyzátor má 0,3% manganový povlak.

P ř í k l a d 2

Příklad 1 se opakuje tím, že se napouštění provádí za použití 1,265 g dusičnanu uranového, v 210 ml vody. Napuštěný katalyzátor se vysuší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Katalyzátor má obsah 0,3 % uranu.

P ř í k l a d 3

Příklad 1 se opakuje s tím, že se použije 0,82 g metawolframanu amonného, rozpuštěného v 210 ml vody jako napouštěcí roztok. Katalyzátor se vysuší při 121 °C a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Výsledný katalyzátor obsahuje 0,3 % hmot. wolframu.

P ř í k l a d 4

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 2,35 g dusičnanu ceramoniového, rozpuštěného v 210 ml vody jako napouštěcího roztoku. Katalyzátor se vysuší a kalcinuje jako v příkladu 1 a bylo zjištěno, že obsahuje 0,3 % ceru.

P ř í k l a d 5

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 2,73 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého v roztoku 200 ml vody jako napouštěcího roztoku. Katalyzátor se vysuší a kalcinuje jako v příkladu 1 a zjištěno, že obsahuje 0,3 hmot. % zinku.

P ř í k l a d 6

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 4,35 g dusičnanu železitého v roztoku 200 ml vody jako roztoku. Napuštěný katalyzátor se suší a kalcinuje jako v příkladu 1 a zjištěno, že obsahuje 0,3 % železa.

Příklad 7

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 1,1 g molybdenanu amonného ve vodném roztoku ve 210 ml vody. Katalyzátor se suší při 121 °C 3 hodiny, pak se kalcinuje při 650 °C. Výsledný katalyzátor obsahuje 0,3 hmot. % molybdenu.

Příklad 8

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 1,4 g dusičnanu vizmutitého, rozpuštěného v 200 ml zředěné kyseliny dusité jako roztoku pro napouštění. Roztok zředěné kyseliny dusité se připraví tím, že se přidá 5 ml koncentrované kyseliny dusité do 1,4 g dusičnanu vizmutitého a pak se ředí roztok vodou k úpravě objemu. Katalyzátor se suší při 121 °C a pak kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Katalyzátor obsahuje 0,3 hmot. % vizmutu.

Příklad 9

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije jako napouštěcího roztoku 5,0 g síranu titaničitýho, rozpuštěného v 25 ml vodného 30% peroxidu vodíku, který je zředěn na objem 200 ml vodou. Roztok se zahřívá až do úplného rozpuštění soli titanu. Katalyzátor se vysuší při 121 °C a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Výsledný katalyzátor obsahuje 0,3 hmot. % titanu.

Příklad 10

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 1,2 g kysličníku chromitého, rozpuštěného v 200 ml vody jako roztoku pro napouštění. Napuštěný katalyzátor se suší 3 hodiny při 121 °C a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Výsledný katalyzátor má povlak 0,6 hmot. % chromu.

Příklad 11

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 2,12 g zirkonylchloridu, rozpuštěného ve 200 ml vody jako napouštěcího roztoku. Napuštěný katalyzátor se suší při 121 °C 3 hodiny a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Vzniklý katalyzátor má 0,3 hmot. % zirkonového povlaku.

Příklad 12

Příklad 1 se opakuje s obměnou, že se použije 0,2506 g 50% roztoku dusičnanu mangana-tého a 200 ml vody jako napouštěcího roztoku. Napuštěný katalyzátor se suší při 121 °C 3 hodiny a pak se kalcinuje 3 hodiny při 650 °C. Výsledný katalyzátor má povlak 0,02 hmot. % manganu.

Příklad 13

Příklad 12 se opakuje s obměnou, že se použije 1,253 g 50% roztoku dusičnanu mangana-tého v 210 ml vody jako napouštěcího roztoku. Výsledný katalyzátor má povlak 0,1 hmot. % manganu.

Příklad 14

Podle tohoto příkladu se použije regenerační aparatury váhového typu, obsahující ve fluidizačním úseku skleněnou jednotku o rozměrech 3,49 cm vnitřního průměru x 15,24 cm, jakož i výstupní jednotku o vnitřním průměru 4,3 cm krátká 12,7 cm. Syntetická směs plynů: spalín obsahující 4 obj. % kysličníku uhelnatého, 4 % kyslíku, 4 % vodní páry a 88 % dusíku se vede fluidním ložem katalyzátoru s povrchovou rychlostí plynu 0,06 m za vteřinu.

Regenerační jednotka je obklopena pecí k udržování teploty na požadované úrovni. Teplota fluídálního lože se měří termoelektrickými články. K oddělení stržených částic katalyzátoru, které by mohly vystupovat z regenerační jednotky, je uspořádán cyklón prvního stupně. Cyklón druhého stupně je uspořádán při proudu dolů od cyklónu prvního stupně, aby se oddělily další částice katalyzátoru, které by mohly být strženy vystupujícím plynem.

Katalyzátor oddělený v cyklónu prvního stupně se uvádí zpět do lože katalyzátoru za použití trubky ústící do lože. Výstupní plyn z cyklónu druhého stupně se dále filtruje za použití skelné vlny a analyzuje se plynou chromatografií na kyslík, dusík, kysličník uhelnatý a kysličník uhličitý.

Pracovní doba této regenerační jednotky za daných podmínek se pohybuje od nejméně 40 minut do přibližně 90 minut. Tato doba prodloužení stačí, aby vznikl oxidační stav rozhodujícího významu pro určitý katalyzátor oxidace v dané pracovní fázi zařízení pro krakování s fluídním katalyzátorem.

V tomto příkladu se používalo katalyzátoru podle příkladu 1, 4, 5, 6 a 11 jednotlivě v této regenerační jednotce za pracovní teploty 650 °C ke stanovení objemového procenta konverze kysličníku uhelnatého, vyvolané katalyzátorem. Výsledky jsou v následující tabulce I.

T a b u l k a I

Látka podporující oxidaci	Hmot. % úhrnu katalyzátoru	Obj. % konverze kysličníku uhelnatého
mangan	0,3	65
cer	0,3	72
zinek	0,3	55
železo	0,3	75
zirkon	0,3	65
bez přítomnosti této látky	---	31

Některé z katalyzátorů výše uvedených se zkoušely za použití normovaných zkušebních postupů, používaných v průmyslu u mikrofluidizovaných katalytických jednotek ke stanovení požadované selektivity při katalytickém krakování.

Jako báze katalyzátor bez kovové složky podporující oxidaci má relativní mikroaktivnost 154, koksový faktor 1,0 a molární procentní poměr vodíku k methanu 0,64. Katalyzátor podle příkladu 1, při porovnání ukazuje mikroaktivnost 147, koksový faktor 1,1 a molární procentní poměr vodíku k methanu asi 1,1 až 1,2. Katalyzátor podle příkladu 4 vykazuje relativní mikroaktivnost 150, koksový faktor 1,1 a molární procentní poměr vodíku k methanu 0,9 až 1,1. U katalyzátoru podle příkladu 6 byla zjištěna relativní aktivnost 134, koksový faktor 2,0 a molární procentní poměr vodíku k methanu 6,5.

P ř í k l a d 15

Příklad 14 se opakuje za použití několika katalyzátorů, obsahujících 0,3 hmot. % kovu za různých teplot ke zjištění konverze kysličníku uhelnatého za těchto teplot. Použité katalyzátory jsou katalyzátory podle příkladu 1 s manganem, podle příkladu 4 s cerem, podle příkladu 6 s železem a podle příkladu 11 se zirkonem. Výsledky jsou stanoveny v tabulce II.

T a b u l k a II

Látka podporující oxidaci	Množství napuštěného kovu v hmot. %	Konverze kysličníku uhelnatého obj. %		
		595 °C	650 °C	685 °C
mangan	0,3	32	--	50
cer	0,3	31	45	--
železo	0,3	38	45	55
zirkon	0,3	--	--	50
bez přítomnosti této látky	---	15	25	40
žádný katalyzátor v loži	---	--	20	50-60

P ř í k l a d 16

Příklad 14 se opakuje za použití stejných regeneračních teplot 650 °C s obměnou, že se použije práškového kysličníku kovu jako složky podporující oxidaci ve směsi s katalyzátorem krakování podle příkladu 1. Výsledky jsou v tabulce III.

T a b u l k a III

Kovový kysličník jako látka podporující oxidaci	Hmot. % úhrnu katalyzátoru	Obj. % konverze kysličníku uhelnatého
kysličník manganičitý	1,0	46
kysličník manganičitý	2,0	51
kysličník železa	0,3	asi 34
kysličník železa	1,0	asi 35
bez přísady této látky	---	28

Přidané práškové kysličníky v tomto příkladu mají průměr přibližně 5 μm nebo nižší, například kysličníky železa mají průměrnou velikost částic menší než 1 μm.

P ř í k l a d 17

Příklad 16 se opakuje s tím, že se za teploty lože 650 °C používá nových kysličníků podporujících oxidaci v následujících koncentracích. Výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

T a b u l k a IV

Přidávaný práškový kysličník, hmot. %	Operace	Obj. % konverze kysličníku uhelnatého					
		0	0,1	0,4	1	2	4
Typ kysličníku:							
kysličník železitý jako činidlo	1	33		91			
kysličníky železa (Inland)	1	33		asi 33			
(Wisconsin)	1	30			63	90	
	2	33		46			
kysličníky vzácných zemín							
(Davison)	1	33				50	62

T a b u l k a IV - pokračování

Přidávaný práškový kysličník, hmot. %	Operace	Obj. % konverze kysličníku uhelnatého				
		0	0,1	0,4	1	2
(Kerr-Mc-Gee)	1	33			65	
kysličník manganičitý (reakční činidlo)	1	27		41	51	

P ř í k l a d 18

Příklad 17 se opakuje s obměnou, že se postupuje za teploty 625 °C za přidání práškových kysličníků kovů, uvedených v tabulce V.

T a b u l k a V

Přidávaný práškový kysličník hmot. % kovu	Konverze kysličníku uhelnatého v obj. % s přísadou a bez pří- sady	
	0	0,3
Přísada:		
kysličník železitý (reakční činidlo)	49	95 až 100
kysličník železitý (reakční činidlo)	52	90 až 100
kysličník manganičitý (technický)	51	75 až 80
kysličník manganatý (reakční činidlo)	58	asi 70

P ř í k l a d 19

Plynový olej, charakterizovaný hodnotou 23,4° API, s bodem varu mezi 340 až 575 °C se krakuje ve fluidizovaném reaktoru přenosového typu za průměrné teploty krakování při 508 °C. Poměr výkonu reaktoru (úhrnná hmota suroviny/hmotou čerstvě přivážené suroviny) je 1,34 a úhrnem se za den přivádí 36 000 bbl suroviny. Částice katalyzátoru odpovídají příkladu 1 za napuštění katalyzátorem oxidace a obíhají rychlostí 19,6 t/min. Hmotový poměr katalyzátoru v oleji v pásnu krakování je 3,7.

Výtok z reaktoru se přivádí do pásma oddělování a do cyklónovaného separátoru. Uhlovodíkové produkty se odstraní a použitý katalyzátor se vede směrem dolů přes cyklón a vedením od něho do oddělovacího pásma udržovaného na teplotě 510 °C. Katalyzátor se profoukává parou, aby se odstranily zbytkové těžké složky před regenerací. Oddělené využitě katalyzátory obsahující 0,9 hmot. % koksu na katalyzátoru se přivádějí do spodní části regenerační nádoby, znázorněné na obr. 2, kde se katalyzátor zfluidizuje vzduchem v katalyzátorovém loži husté fáze a udržuje se na teplotě mezi 685 až 690 °C (průměrná teplota je 670 °C) za spalování koksu a popřípadě za spalování přiváděného topného oleje, pokud je třeba.

Množství vzduchu se ustálí na množství přibližně 130 kg za hodinu tak, aby se přivedlo přibližně 6,3 kg vzduchu na 0,45 kg katalyzátoru s povlakem koksu. Katalyzátor je unášen

stoupajícím proudem vzduchu a přenášen do pásma zředěné fáze katalyzátoru v horní části regenerační nádoby přibližně v poloze odpovídající hranici fází hustého lože. Spalování kysličníku uhelnatého se dokončí v pásnu zředěné fáze za teploty přibližně 760 °C. Plyn a strhovaný katalyzátor se vedou z pásma zředěné fáze do řady cyklónových separátorů, přičemž katalyzátor se přímo vede zpět do pásma husté fáze. Proud plynu opouštějící systém cyklónů se napřed přivádí do nádoby pod tlakem, umístěné na horní části regenerační nádoby a pak se vypouští za teploty 680 °C k návratu do přenosového reaktoru.

Analýza regenerovaného katalyzátoru ukazuje, že zbytkový obsah koksu je jen 0,03 hmot. %. Analýza vystupujících plynů ukazuje, že obsah kysličníku uhelnatého je nulový a že obsah kyslíku je 1,9 hmot. %. Konverze při krakování činí 67,7 obj. % přiváděné suroviny. Podle výpočtů tepelné rovnováhy se koks spaluje rychlostí 9,315 kg za hodinu, přičemž se uvolňuje z 0,45 kg koksu 4.600 kcal. Úhrn vyvinutého tepla v množství nad 80 % se absorbuje do regenerovaného katalyzátoru a tak se udržuje uvnitř cyklického krakovacího fluidního systému.

Příklad 20

Použije se stejného systému, přiváděných surovin a podmínek reakce jako v příkladu 19, za použití regenerační nádoby podle obr. 2, avšak rychlost regeneračního plynu a rychlost toku částic se může upravit tak, aby se absorbovalo teplo z nezbytně úplného spalování koksu a kysličníku uhelnatého působením katalyzátoru v husté fázi v nádobě. Úroveň množství kysličníku uhelnatého činící 8 ppm se může dosáhnout postupem podle vynálezu za dosažení odstranění koksu a regenerace tepla obdobným způsobem, jako se dosáhne ve výše uvedeném příkladu 19.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob cyklického fluidního katalytického krakování, při kterém se uhlovodíky krakují ve fluidním stavu stykem s částicemi katalyzátoru v reakčním pásnu, katalyzátor krakování deaktivovaný povlakem koksu se odděluje z produktu odebíraného z reakčního pásma pro krakování uhlovodíku a zbavuje se těkavých látek, částice deaktivovaného katalyzátoru zbaveného těkavých látek se vedou do regeneračního pásma a fluidizují se v něm s regeneračním plynem obsahujícím molekulární kyslík, přičemž se vytvoří spodní hustá fáze částic katalyzátoru a horní zředěná fáze částic katalyzátoru, koks se z částic katalyzátoru spálí stykem s regeneračním plynem, přičemž se jako spalné produkty vytvoří kysličník uhelnatý a kysličník uhlíčitý, plynný produkt a regenerovaný katalyzátor se odděleně odbírají z regeneračního pásma, a regenerovaný katalyzátor se znovu uvádí do oběhu do reakčního pásma pro další použití při krakování uhlovodíku, vyznačený tím, že koks a kysličník uhelnatý se spalují v regeneračním pásnu až do obsahu nejvýše 0,10 hmotnostních % zbytkového koksu v regenerovaném katalyzátoru a obsahu nejvýše 1,0 objemových % kysličníku uhelnatého v plynném produktu, regenerační pásno se udržuje na regenerační teplotě od 537,77 do 815,55 °C, regenerační plyn se přivádí do regeneračního pásma v proudu přivádějícím množství molekulárního kyslíku přesahující o 0,1 až 25 % stechiometrické množství potřebné pro úplnou konverzi koksu na kysličník uhlíčitý a páru, v regeneračním pásnu se k částicím katalyzátoru přidá činidlo podporující oxidaci kysličníku uhelnatého a obsahující alespoň jeden kov s atomovým číslem alespoň 20 a zvolených ze skupin IB, IIB a II až VIII periodické tabulky, přičemž větší část tepla vyvinutého při spalování kysličníku uhelnatého se pohltí částicemi katalyzátoru, a pohlcené teplo v těchto částicích katalyzátoru se udržuje v katalytickém krakovacím procesu opětovným přiváděním ohřátých částic regenerovaného katalyzátoru do reakčního pásma.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že koks a kysličník uhelnatý se spalují v husté fázi.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že koks se spaluje z katalyzátoru v husté fázi spalování kyslíčnicku uhelnatého se dokončuje ve zředěné fázi a teplota zředěné fáze je nejméně o 27,77 °C vyšší než teplota husté fáze.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že částice katalyzátoru jsou uváděny do oběhu z husté fáze do zředěné fáze regeneračního pásma, a jsou rozptylovány ve zředěném pásmu, přičemž větší část tepla uvolněného spalováním ve zředěné fázi je pohlcována těmito částicemi uváděnými do oběhu.

5. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že teplota v husté fázi se udržuje v rozmezí od 648,88 °C do 704,44 °C a teplota ve zředěné fázi se udržuje v rozmezí od 676,66 °C do 787,77 °C.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že činidlo podporující oxidaci kyslíčnicku uhelnatého je nesené pevným keramickým nosičem.

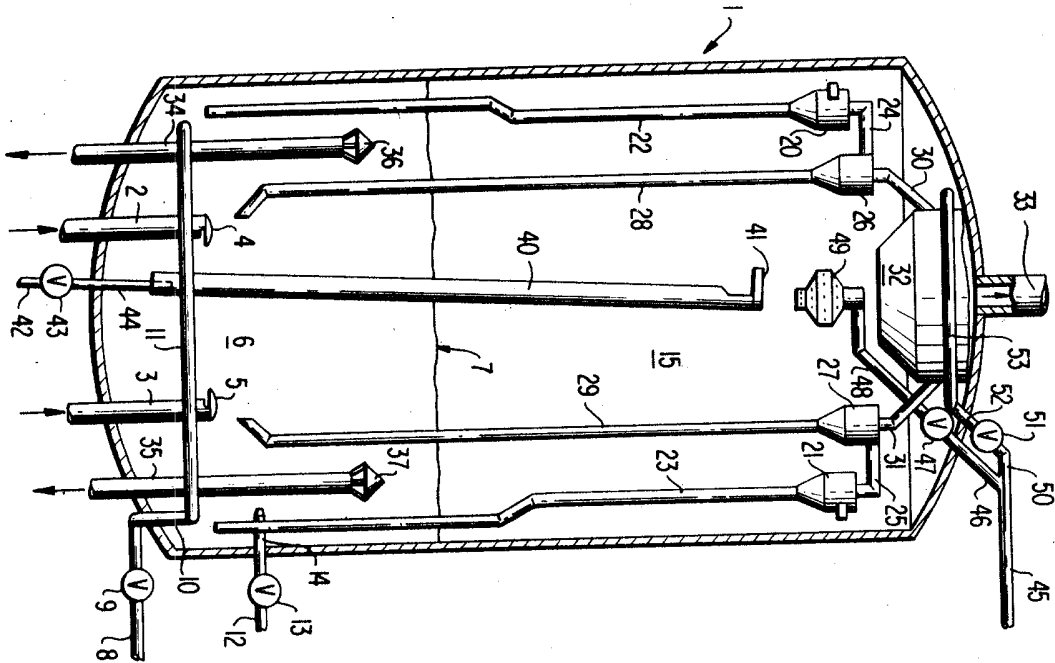
7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že činidlo podporující oxidaci kyslíčnicku uhelnatého je nesené pevným nosičem, voleným ze skupiny tvořené kyslíčnickem křemičitým, kyslíčnickem hlinitým a jejich směsmi.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že činidlo podporující oxidaci kyslíčnicku uhelnatého je nesené katalyzátorem krakování.

9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že činidlo podporující oxidaci kyslíčnicku uhelnatého a katalyzátor krakování jsou v regeneračním pásmu uvedeny do vzájemné směsi v práškovém stavu.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že činidlo podporující oxidaci kyslíčnicku uhelnatého zahrnuje jeden nebo více kovů volených ze skupiny sestávající z platiny, paládía a rhodía.

Ob. 1



Ob. 2

