

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

245773
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 15 02 77

(21) (PV 4473-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 08 12 76
(748556) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 12 87

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 29/06

(72)

Autor vynálezu VASALOS IACOVOS ANTONIOS, DOWNERS GROVE, ILLINOIS (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO, ILLINOIS (Sp. st. a.)

(54) Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor vhodný pro krakování uhlovodíkových nástříků obsahujících organické sloučeniny síry

1

2

Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor, vhodný pro krakování uhlovodíkových nástříků obsahujících organické sloučeniny síry ve zvrstvené vrstvě sestává hmotnostně ze 30 % hmoty, tvořené matricí sestávající alespoň ze dvou materiálů ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý a oxid boritý s výhodou z hmotnostně 10 až 65 % oxidu hlinitého a z 35 až 90 % oxidu křemičitého, počítáno na hmotnost matrice, a krystalickým hlinitokřemičitanovým zeolitem v množství hmotnostně 0,5 až 50 %, vztaženo na hmotnost matrice a zeolitu, a z pevné látky ve formě částic, odlišné od matrice a zeolitu, tvořené alespoň jednou sloučeninou sodíku a alespoň jedním anorganickým oxidem ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý a oxid hlinitý, přičemž množství sodíku, přepočtena na kovový sodík, je hmotnostně až 10 %, vztaženo na katalyzátor jako celek, přičemž pevná látka, odlišná od matrice a zeolitu, je prosta krystalického hlinitokřemičitanového zeolitu.

Vynález se týká katalyzátoru pro katalytické krakování a zvláště pro cyklické katalytické krakování ve zvířené fázi. Katalyzátor je obzvláště vhodný pro uhlovodíkové směsi obsahující síru a vede k podstatnému snížení oběhu oxidů uhlíku a oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního zařízení.

Krakovací katalyzátor, který se poměrně rychle deaktivuje během krakování uhlovodíků v reakčním pásmu uhlíkatými usazeninami, označovanými obvykle jako koks, se kontinuálně vypouští z reakčního pásma. Takto opotřebovaný katalyzátor se vede z reakčního pásma do vypuzovacího pásma, kde se z katalyzátoru vymyjí a oddělí uhlíkaté usazeniny, a katalyzátor se pak vede do regeneračního pásma, kde se obnoví aktivita katalyzátoru odstraněním zbylých usazenin uhlíku spálením koksu v proudě plynu, obsahujícího kyslík, za vzniku oxidu uhelnatého a uhlíčitého. Horký, regenerovaný katalyzátor se posléze zavádí kontinuálně zpět do reaktoru a celý cyklus se opakuje.

Jestliže se v krakovacích zařízeních se zvířeným katalyzátorem zpracovává ropa s obsahem síry ve formě organických sloučenin, obsahuje koks, který se vyloučí na katalyzátoru, síru. Při regenerování katalyzátorových částic, deaktivovaných koksem, se koks na povrchu katalyzátoru spálí a zároveň se síra převádí na oxid siřičitý spolu s malým podílem oxidu sírového a tato směs se dostává do plynu, vypouštěného z regeneračního pásma. Při krakování nástřiku ropy za použití krakovacího katalyzátoru podle vynálezu se dosahuje žádoucího snížení unikání oxidů síry do ovzduší, přičemž se účinnost katalyzátoru, jeho stálost a odolnost proti oděru za obvyklých podmínek krakování ve stávajících nebo i v nových krakovacích zařízeních nemění.

Obvykle se sice vyhýbáme použití kovů v krakovacích katalyzátorech a pokládá se za problematické krakovat nástřik s obsahem kovů v přítomnosti krakovacích katalyzátorů, ale přesto popisuje jihoafrický spis číslo 7924/72 a jemu odpovídající americký patentový spis číslo 3 909 392, možnost použití spalovacích katalyzátorů nebo promotorů spolu s krakovacími katalyzátory uvnitř regeneračního pásma za přítomnosti kovové tyče, mřížky, sítky nebo síta ve spalovacím pásmu, jakož i sloučenin kovů, které lze uvést do pohybu, zvláště pak práškových oxidů kovů přechodné skupiny, jako jsou například oxid železitý, manganičitý a oxidy vzácných zemin, které se přidávají do přidávaného katalyzátoru, nebo se jejich působení omezuje na regenerační zařízení. Belgický patentový spis číslo 826 266 popisuje způsob podobný jako shora uvedený americký patentový spis, při kterém se používá krakovacího katalyzátoru fyzikálně spojeného s katalyzátorem urychlujícím oxidaci oxidu uhelnatého a jde o kov s atomo-

vým číslem alespoň 20 a jako vhodné oxidační promotory se uvádějí kovy ze skupiny IB, IIB, a III až VIII periodické soustvy prvků a zvláště platina, palladium, rhodium, molybden, wolfram, měď, chrom, nikl, mangan, kobalt, vanad, železo, cer, ytterbium a uran. Americký patentový spis č. 3 808 121 popisuje regenerování krakovacího katalyzátoru v přítomnosti katalyzátoru, oxidujícího oxid uhelnatý, přičemž se tohoto katalyzátoru používá v regeneračním pásmu.

Belgický patentový spis číslo 7 412 423 popisuje krakovací katalyzátor, obsahující nejvýše 100 částí na milion (ppm), přepočteno na kov a přepočteno na veškerý katalyzátor, alespoň jedné sloučeniny kovu z páté a šesté periody VIII. skupiny periodické soustavy prvků, dále rhenium a jeho sloučeniny, a tento katalyzátor má vést ke zvláště výraznému snížení obsahu oxidu uhelnatého v kouřových plynech po katalýze na krakovacím katalyzátoru. Uvedený patentový spis zahrnuje i katalyzátor typu molekulového síta, jež se připravuje ve formě sodné soli, vystaví se účinku amoniových iontů při výměně iontů a potom se impregnuje kovy ze skupiny prvků vzácných zemin.

Pokud jde o únik oxidů síry do ovzduší, byly již popsány různé způsoby úpravy odpadních plynů, jako je například jejich promývání nebo vypírání, dále chemická absorpce, neutralizace a chemické reakce, avšak všechny tyto postupy, určené k odstranění oxidů síry, vyžadují objemná a nákladná přídatná zařízení, čímž se zvyšuje investiční i provozní náklady.

V americkém patentovém spise číslo 3 699 037 se popisuje přidávání alespoň stochiometrického množství sloučeniny vápníku nebo hořčíku, vztaženo na množství sírného nánosů na katalyzátoru, do krakovacího cyklu. Tento přidávaný materiál má reagovat s oxidy síry za vzniku látek, které se potom odstraní ve velmi jemném stavu z krakovacího cyklu jako popílkový materiál z odpadního plynu z regeneračního zařízení. Kontinuální přidávání shora uvedených látek však zvyšuje zřetelně provozní náklady. Podobně popisují americké patentové spisy číslo 3 030 300 a 3 030 314 způsob katalytického krakování, při kterém se do krakovacího cyklu s ohyblivým ložem přidává kontinuálně alespoň jedna sloučenina boru, alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Takové katalyzátorové částice, mající zvýšenou pevnost a odolnost proti oděru, obsahují křemík případně oxid křemičitý s mikroporézní katalyticky aktivovaným jádrem, jež je opatřeno ochranným povlakem ze skloviny, sestávající z oxidu křemičitého a alespoň jedné sloučeniny boru, alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Americký patentový spis číslo 3 835 031 popisuje cyklický způsob katalytického krakování v kapalně, popřípadě ve zvířené fázi

se sníženým únikem oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Používá se katalyzátoru, jímž je molekulové síto s matricí, popřípadě s nosičem, z oxidu křemičitého a z oxidu hlinitého, přičemž je molekulové síto impregnováno alespoň jedním oxidem IIA skupiny. Americké patentové spisy číslo 3 388 077, 3 409 390 a 3 849 343 se týkají způsobů úpravy odpadních plynů, obsahujících oxid uhelnatý a oxidy síry. Odpadní plyny se vedou katalytickým systémem obsahujícím porézní žáruvzdorný materiál jakožto nosič, katalyticky aktivní kovovou složku, například kov ze skupiny platinových prvků a složku ze skupiny kovů alkalických zemin ze souboru vápníku, stroncia a barya.

Nyní byl nalezen pro tento účel nový katalyzátor. Předmětem vynálezu je tedy pevný krakovací katalyzátor, vhodný pro krakování uhlovodíkových nástríků, obsahujících organické sloučeniny síry, ve zvířené vrstvě, který je vyznačený tím, že sestává hmotnostně alespoň ze 30 % hmoty, tvořené matricí sestávající alespoň ze dvou materiálů ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý a oxid boritý, s výhodou z hmotnostně 10 až 65 % oxidu hlinitého a z 35 až 90 % oxidu křemičitého, počítáno na hmotnost matrice, a krystalickým hlinitokřemičitanovým zeolitem v množství hmotnostně 0,5 až 50 %, vztaženo na hmotnost matrice a zeolitu, a z pevné látky ve formě částic, odlišné od matrice a od zeolitu, tvořené alespoň jednou sloučeninou sodíku a alespoň jedním anorganickým oxidem ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý a oxid hlinitý, přičemž množství sodíku, přepočteno na kovový sodík, je hmotnostně až 10 %, vztaženo na katalyzátor jako celek, a pevná látka, odlišná od matrice a od zeolitu, je prosta hlinitokřemičitanového zeolitu.

Uhlovodíkový nástrík při použití katalyzátoru podle vynálezu může obsahovat hmotnostně 0,2 až 6 % síry ve formě organických hmotnostně 0,5 až 5 % síry a zvláště 1 až 4 procenta síry, vždy ve formě organických sloučenin. Při použití krakovacího katalyzátoru podle vynálezu se při katalytickém krakování ve zvířené vrstvě dosahuje snížení úniku oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. V některých případech dochází k dokonalému spálení oxidu uhelnatého v regeneračním pásmu a k absorpci tepla na pevných částech, které se vrací do reakčního a do vypuzovacího pásma.

Sloučeninu sodíku lze zapracovávat do krystalického hlinitokřemičitanového zeolitu (to je do molekulového síta) i do matrice. Takové zapracování je možné buď během cyklu katalytického krakování, v krakovacím pásmu, ve vypuzovacím pásmu, v regeneračním pásmu, nebo mimo tyto postupy nebo pásma.

Při použití katalyzátoru podle vynálezu ve formě pevných částíček reagují oxidy síry

se sodíkovou reakční složkou za vzniku sloučeniny sodíku a síry.

Matrice krakovacího katalyzátoru podle vynálezu je kombinací alespoň dvou materiálů ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý a oxid boritý, s výhodou obsahuje 10 až 65 % a zvláště 25 až 60 % oxidu hlinitého a 35 až 90 % a zvláště 35 až 70 % oxidu křemičitého, a krystalický křemičitan hlinitý, s výhodou 0,5 až 50 % a zvláště 5 až 50 % krystalického křemičitanu hlinitého, přičemž procenta jsou v tomto případě i nadále míněna hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Oxidy síry v regeneračním pásmu pravděpodobně absorbují sodíková složka katalyzátoru. Je výhodné zavádět sodíkovou složku do cyklu katalytického krakování ve formě oxidu. Sodíková složka katalyzátoru se aktivuje k absorpci oxidů síry v regeneračním pásmu. Toto aktivování je pravděpodobně založeno na alespoň částečném převedení sodíkové složky na oxid. Aktivování je v podstatě nezávislé na způsobu, jak je kovový sodík vázán v době zavádění do cyklu.

Sodík musí být v regeneračním pásmu v množství dostatečném k absorbování oxidů síry, které vznikají spálením nánosů na katalyzátoru obsahujících uhlík a síru. Ze vzniklých oxidů síry se absorbují alespoň 50 % a s výhodou nad 80 % sodíkem v regeneračním pásmu. Proto je koncentrace oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního pásma potom nižší než 600 až 1 000 ppm a někdy nižší než 400 ppmv.

Přibližné množství sodíku, vztaženo na katalyzátor jako celek, je až 10 %, například 0,6 až 3 %, zvláště 0,8 až 2 % a především 0,85 až 1,5 %. Sodíková složka není na matrici a na molekulovém sítu rozdělena rovnoměrně.

Desaktivovaný katalyzátor, zbavený ve vypuzovacím pásmu vypuditelných podílů, se regeneruje v regeneračním pásmu za teplot, kdy vznikají ze sodíku a z oxidů síry pevné sloučeniny sodíku a síry. Regenerační teploty jsou přibližně 566 až 788 °C a zvláště 638 až 732 °C. Uhlovodíkový nástrík se krakuje za reakčních teplot 454 až 649 °C a zvláště 466 až 649 °C, kdy reaguje sloučenina sodíku a síry za vzniku sulfidu sodného. Vypuditelné nánosy z deaktivovaného krakovacího katalyzátoru se odstraní působením plynu, obsahujícím páru za teplot, kdy sulfid sodíku reaguje s vodou za tvorby plynného sirovodíku. Vypuzovací teploty jsou obecně 554 až 649 °C a zvláště 466 až 538 stupňů Celsia. Hmotnostní poměr páry ke krakovacímu katalyzátoru ve vypuzovacím pásmu je přibližně 0,0005 až 0,025 a s výhodou 0,0015 až 0,0125. Odpadní plyny z reakčního pásma obsahují s výhodou objemově alespoň 0,1 % a zvláště alespoň 0,5 % kyslíku k dosažení žádaného snížení obsahu škodlivých plynů ve vypouštěných odpadních plynech.

Kovové činidlo se může přidávat do molekulového síta nebo do matrice. Při zapracování během cyklu katalytického krakování se přidává sodíkové činidlo do cyklu fluidního krakování jako v oleji nebo ve vodě rozpustná nebo dispergovatelná sloučenina sodíku ve formě pevné látky, kapaliny nebo plynu a může se zavádět do ostatních složek katalyzátoru in situ.

Sodíková složka katalyzátoru je v podstatě inertní se zřetелеm na krakovací reakci nebo má velmi nepatrný vliv na katalytickou konverzní reakci za použitých podmínek. Pro snížení obsahu síry v odpadních plynech z regeneračního pásma absorbují pevné částičky oxidy síry v regeneračním pásmu. Složka katalyzátoru typu molekulového síta slouží často jako taková k absorpci oxidů síry. Sodíkové činidlo reaguje s absorbovanými oxidy síry za vzniku sloučeniny obsahující sodík a síru, zvláště za vzniku síranu sodného. Za předpokladu, že je taková sloučenina obsahující sodík a síru, za provozních podmínek v reagenčním pásmu pevná, převádí se na povrchu pevných částiček do regeneračního pásma a do vypuzovacího pásma, kde se redukuje a odděluje se jako plyn obsahující síru, zvláště sirovodík.

Katalyzátory podle vynálezu mají formu částic o střední velikosti nejvýše přibližně 20 až 150 mikrometrů, takže jsou vhodné pro uvádění do zviřeného stavu. Takové katalyzátory je možno připravit za použití jakéhokoliv vhodného způsobu, jako je mletí, gelová koprecipitace nebo podobné způsoby, přičemž je nutnou podmínkou, aby hotový katalyzátor byl ve vhodné fyzikální formě pro uvádění do zviřeného stavu.

Mezi vhodná molekulová síta patří jak přírodní, tak i syntetické materiály povahy křemičitanů hlinitých, jako je faujasit, chabasit, křemičitan hlinitý typu „X“ a „Y“ a ultrastabilní, velkoporézní krystalické křemičitany hlinité, popřípadě materiály je obsahující. Při míchání například s oxidem křemičitým a s oxidem hlinitým je obsah molekulového síta v čerstvě připravených částicích 0,5 až 50 %, s výhodou 5 až 50 %. Krystalické křemičitany hlinité jsou obvykle dostupné v sodné formě nebo se v takové formě připravují. Sodíková složka se potom co možná sníží, obvykle hmotnostně pod přibližně 0,3 %, iontovou výměnou za vodíkové ionty nebo za jejich prekursor, jako jsou amoniové ionty nebo ionty vícemocných kovů, jako jsou vápník, stroncium, baryum a kovy vzácných zemin, jak se nacházejí v přírodě a jako jsou jejich směsi. Struktura pórů použitelných krystalických materiálů má zůstat zachována za podmínek vysoké teploty při přípravě katalyzátoru, za zpracování uhlovodíků a při regeneraci katalyzátoru. Krystalické křemičitany hlinité se vyznačují často rovnoměrnou strukturou pórů o středním průměru 0,6 až 2,0 mm a

s výhodou o středním průměru 1,0 až 1,5 milimetru.

Při katalytickém krakování se určité množství netěkavých uhlovodíků nebo koksu usazuje na částech katalyzátoru. Jak shora uvedeno, míní se koksem vysoce kondenzované aromatické uhlovodíky, obsahující obvykle menší množství vodíku, například 4 až 10 %. Pokud obsahuje uhlovodíkový nástřík síru ve formě organických sloučenin, je síra obsažena i v koksu. Se stoupajícím množstvím uhlovodíkových usazenin na katalyzátoru se snižuje aktivita katalyzátoru při katalytickém krakování a rovněž se snižuje selektivita katalyzátoru při výrobě benzinových frací. Katalyzátorové částice se mohou opět regenerovat tím, že se z nich odstraní vhodným regeneračním postupem hlavní podíl koksu.

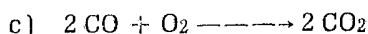
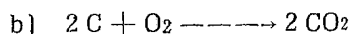
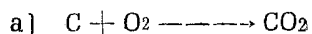
Opotřebovaný katalyzátor z reaktoru pro konverzi ropy se před zavedením do regeneračního zařízení zbaví vypuditelných podílů. Vypuzovací zařízení, používané spolu s krakovacím zařízením s pohyblivým ložem, může nejúčinněji pracovat za stejné teploty, jaká je v konverzním reaktoru, tedy při teplotě asi 454 až 649 °C a s výhodou při teplotě nad 466 °C. Jako vypuzovacího plynu se s výhodou používá páry, může se však použít dusíku s obsahem páry nebo některého jiného inertního plynu obsahujícího páru, popřípadě odpadního nebo kouřového plynu. Vypuzovací plyn se používá s výhodou za přetlaku obecně 0,68 až 2,41 MPa, což je vhodné v podstatě k dokonalému odstranění vypuditelných sloučenin z opotřebovaného katalyzátoru.

Krakovacího katalyzátoru podle vynálezu se může použít při každém způsobu nebo v každém systému regenerace po katalytickém krakování, s výhodou se ho však používá v regeneračním systému, který obsahuje alespoň jedno pásmo s hustým ložem a jedno se zředěnou fází. Částičky opotřebovaného katalyzátoru po vypuzení vypuditelných podílů se mohou vést vhodným vedením z vypuzovacího zařízení do úseku hustého lože regeneračního zařízení. Vstup může být proveden dnem nebo ze strany a je třeba, aby byl v blízkosti horního konce pohyblivého pásma s hustým ložem. Vstup může být usměrněn též do horního konce regeneračního zařízení, kde se katalyzátor uvádí nejprve do styku s v podstatě opotřebovaným regeneračním plynem v omezeném pásmu zředěné fáze.

Regenerace katalyzátoru se dosahuje spálením koksu na povrchu katalyzátoru působením plynu, obsahujícího molekulární kyslík, jako je například vzduch. Provozně se provádí řada regeneračních postupů, při kterých se dosahuje vysokého stupně regenerace aktivity katalyzátoru v závislosti na míře odstranění koksu. Odstraňování posledních podílů koksu je stále obtížnější a v praxi se volí míra odstranění koksu k získání

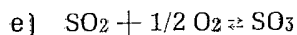
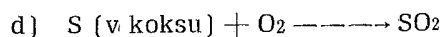
přijatelné katalyzátorové aktivity za ekonomických podmínek.

Vypálení koksovitých usazenin z katalyzátoru vyžaduje velký objem kyslíku nebo vzduchu. Na oxidaci tohoto koksu lze ve zjednodušené formě pohlížet jako na oxidaci uhlíku a postup lze vyjádřit dále uvedenými rovnicemi, které však nejsou míněny jako omezení:



Reakce a) a b) probíhají v obou případech za typických podmínek regenerace katalyzátoru, kdy je teplota katalyzátoru 566 až 788 °C a jsou známy případy pro chemické působení kyslíku na pevný uhlík a opačně, které probíhají při regeneraci katalyzátoru za uvedené teploty. Zvýšení teploty se projeví zvýšenou rychlostí spalování uhlíku a dokonalejším odstraněním uhlíku nebo koksu z částeczek katalyzátoru. Protože zvýšená teplota při spalování je doprovázena větším množstvím vznikajícího tepla, může za přítomnosti dostatečného množství volného nebo molekulárního kyslíku probíhat reakce v plynné fázi c).

Spalování síry, obsažené v koksovitých nánosích na katalyzátoru, vede ke vzniku oxidů síry, což se dá vyjádřit následujícími reakcemi, které však nejsou míněny jako omezení:



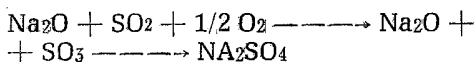
Reakce d) a e) probíhají za typických podmínek regenerace krakovacích katalyzátorů. Zatímco reakce d) probíhá rychle, probíhá reakce e) poměrně pomalu. Reakci e) je však možno katalyzovat týmiž katalyzátory, které katalyzují předchozí reakci c). Molekulová síta absorbují oxidy síry a reakce e) může proto probíhat na pevných částech krakovacího katalyzátoru. Jiné podíly pevných částeczek mohou rovněž absorbovat oxidy síry. Vzniklý oxid sírový může potom reagovat se sodíkem nebo zvláště s oxidem sodným za vzniku tuhého síranu sodného. Po oddělení pevných částeczek z odpadních plynů regeneračního pásma se vede síran sodný zpět do reakčního pásma. Tak nemůže dojít k unikání síry ve formě plynných oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního pásma.

Síran sodný se vrací zpět do krakovacího pásma, kde se v redukčním prostředí redukuje na sulfid sodný a případně přechází až na sirovodík. Při vypuzování plynem obsahujícím páru se převádí ve vypuzovací pásmu sulfid na sirovodík, který se dostává do odpadních plynů vypuzovacího pásma.

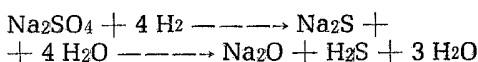
Sodíkové činidlo se tímto způsobem regeneruje a obnovuje pro reakci s oxidy síry při další regeneraci. Sirovodík se dá získat spolu s krakovacími podíly z vypuzovací kolony, dá se oddělit a obvyklým způsobem převést na elementární síru.

Tyto reakce je možno vyjádřit dále uvedenými rovnicemi, které však nejsou míněny jako omezení:

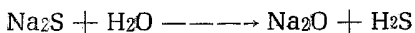
regenerátor:



reaktor:



vypuzovací zařízení:



Vysoká krakovací aktivita, kterou se obvykle vyznačují katalyzátory typu molekulového síta, není v podstatě vůbec ovlivněna přítomností sodíkové složky, takže dochází k očekávané konverzi nástřiku a produkty krakování vznikají v odpovídajícím výtěžku současně se sníženým množstvím unikajícího oxidu uhelnatého a oxidů síry do ovzduší.

Sodíkové činidlo se může používat ve velmi jemné formě, například v práškové formě, odděleně od ostatních složek katalyzátoru, s nimiž cyklicky prochází postupem katalytického krakování. Obecně se pokládá za výhodné činidlo o zrnění umožňujícím snadnou manipulaci v systému katalytického krakování s pohyblivým ložem. Je žádoucí, aby částecčky sodíkové složky nebyly příliš malé, aby nedocházelo k nadměrnému úletu těchto částeczek s plyny unikajícími z lože. K zábraně úletu se však používají také filtry, cyklóny a podobná zařízení. Prášek má být dostatečně pevný, aby nedocházelo k jeho nadměrnému oděru a k rozpadu. Střední velikost částeczek práškového sodíkového činidla je přibližně 0,5 až 100 a s výhodou pod 50 mikrometrů. Částecčky se střední velikostí pod 1 mikrometr, například 0,01 až 0,5 mikrometrů, mají sklon se shlukovat za vzniku větších agregátů, které jsou výhodné. V každém případě je nutno dbát, aby nedocházelo k nežádoucímu ovlivnění krakovací aktivity a selektivity krakovacího katalyzátoru. Patří-li krakovací katalyzátor k typu, který se vyznačuje přítomností míst se zaměnitelnými ionty, je výhodné provést a dokončit výměnu iontů před přidáním sodíkového činidla.

Ve všech shora uvedených případech není přesně znám způsob, jak se sodík váže s molekulovým sítem nebo s matricí. Výrazem, že se „sodíkové činidlo zavádí nebo zpracovává do substrátu“, se proto vždy míní sodík

jako složka v kombinované nebo vázané formě a/nebo v elementárním stavu.

Sodíkové činidlo lze zapravovat do substrátu výměnou iontů, impregnováním nebo jinými způsoby, jako je styk substrátu nebo jeho jedné složky s roztokem nebo s roztoky sloučenin nebo sloučeniny sodíku ve vhodném množství k dosažení žádoucí koncentrace sodíkového činidla v katalyzátoru podle vynálezu.

Sodíkové činidlo lze mísit se substrátem buď v kterémkoliv stupni přípravy substrátu, nebo po přípravě substrátu. Jednou z možností vpravení sodíkového činidla je iontová výměna se substrátem. Například je výhodné provést iontovou výměnu krystalického křemičitanu hlinitého s roztokem nebo s roztoky sloučeniny nebo sloučenin sodíku sodíkového činidla, načež se produkt po provedené výměně iontů spojí s porézní maticí. Také je vhodná iontová výměna pevných látek, obsahujících křemík, popřípadě oxid křemíku nebo materiály jílové povahy s roztokem nebo s roztoky sloučenin nebo sloučeniny sodíku v sodíkovém činidle. Pro tento účel se hodí halogenidy kovů, s výhodou chloridy, dále dusičnany, aminhalogenidy, oxidy, sírany, fosforačnany a další anorganické soli sodíku, rozpustné ve vodě, jakož i soli sodíku s karboxylovými kyselinami s 1 až 5 atomy uhlíku i s odpovídajícími alkoholáty.

Dalším způsobem přípravy je impregnování vhodného nosiče sloučeninou sodíku, rozpustnou nebo dispergovatelnou ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. Impregnace je možná jakýmkoliv vhodným způsobem, při kterém se nerozruší struktura substrátu. Sodíkovým činidlem lze impregnovat nosič, který je inertní při krakování uhlovodíků, molekulové síto nebo maticí.

Impregnace vede k usazování a k primární fyzikální vazbě na povrch substrátu, zatímco výměna iontů vede k primární chemické vazbě s větší difúzí a tím i ke snížení nánosu na povrchu. Při impregnaci se nanášejí sodík a nedochází k žádné podstatné výměně iontů mezi sodíkem a substrátem. Při impregnování substrátu se může sodík sodíkového činidla použít ve formě soli nebo solí, rozpustných ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, přičemž se rozpustí v dostatečném množství, aby substrát obsahoval žádané množství sodíku, a substrát se potom uvádí do styku s takovými roztoky. Takto upravený materiál se pak sušením zbaví rozpouštědla, přičemž sodíkové činidlo zůstává na substrátu nanesené.

K impregnaci se používají s výhodou soli kyseliny dusičné, rozpustné ve vodě, protože zbytky po tepelném rozkladu solí kyseliny dusičné jsou se zřetelem na aktivitu krakovacího katalyzátoru při krakování uhlovodíků poměrně neškodné. Stejně je možno použít soli halogenvodíkových kyselin nebo kyseliny sírové k impregnačním účelům, protože však vedlejší produkty jejich

tepelného rozkladu mohou nepříznivě působit na účinnost krakovacího katalyzátoru, používá se těchto solí při nanášení na substráty, které jsou v podstatě inertní při krakování a neovlivňují nežádoucím způsobem krakování uhlovodíků.

Další možností fyzikálního nanášení sodíkového činidla na substrát, zvláště na porézní substrát, jako jsou krystalické křemičitan hlinité, je adsorpce rozložitelné sloučeniny nebo rozložitelných sloučenin sodíku v kapalném stavu do substrátu a následný tepelný nebo chemický rozklad. Substrát je možno aktivovat zahříváním k odstranění případně přítomné vody a k uvedení do styku substrátu s rozložitelnou sloučeninou sodíku sodíkového činidla, přičemž dojde k adsorpci sloučeniny sodíku na substrát. Adsorbovanou sloučeninu je možno potom tepelně nebo chemicky převést do aktivované formy, přičemž sodíkové činidlo zůstane rovnoměrně dispergováno na substrátu. Tepelnou redukci je možno provádět například v regeneračním zařízení během vlastního regeneračního postupu.

Jak impregnaci substrátu, tak adsorpci na substrát je možno provést před uvedením substrátu do cyklu. Je však výhodné vnášet sloučeninu nebo sloučeniny sodíku sodíkového činidla do krakovacího cyklu a nanášet je na substrát in situ. Vhodnou sloučeninu nebo vhodné sloučeniny je možno buď ve formě látky rozpustné nebo dispergované v oleji nebo ve vodě, nebo v pevném, kapalném nebo plynném stavu přidávat ve kterémkoliv stupni krakovacího cyklu, čímž se dosáhne dispergace na pevných částech. Tak je například možno použitou sloučeninu nebo použité sloučeniny míchat buď s nástríkem, nebo se zvířujícím plynem v reakčním pásmu, dále s regeneračním plynem nebo s vodou v reakčním pásmu, nebo s vypuzovacím plynem ve vypuzovacím pásmu, nebo se mohou uvedené sloučeniny vnášet jako oddělený proud.

Charakteristik aktivity a stability lze zvláště snadno dosáhnout zaváděním sodíkového činidla do krakovacího cyklu a nanesením na pevné částky in situ na rozdíl od smíchání, popřípadě zapracování na ostatní složky katalyzátoru během přípravy katalyzátoru. Přidání sodíkového činidla do krakovacího postupu a jeho vpravení in situ vede ve srovnání se smícháním s ostatními složkami katalyzátoru v průběhu jeho přípravy k většímu snížení množství unikajících oxidů síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. Přidávání sodíkového činidla během krakovacího cyklu je výhodné i proto, že se tím dosahuje vyššího účinku se zřetelem na možné škodlivé působení takového sodíkového činidla na krakovací reakci, jelikož rychlost a/nebo množství takového zaváděného sodíkového činidla vnášeného do krakovacího cyklu se může měnit. Takové sodíkové reakční činidlo, předem

nanesené na molekulové síto a matrici, popřípadě zavedené do krakovacího cyklu, se může ztrácet ve formě jemných částic pro oděr krakovacího katalyzátoru. Přísada sodíkového činidla do krakovacího cyklu a jeho zapracování do pevných částic in situ umožňuje udržení žádaného množství sodíkového činidla na přístupných místech katalyzátoru.

Hlavní výhodou katalyzátoru podle vynálezu je to, že se dosahuje neobykle nízkého obsahu oxidu uhelnatého v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Obsahuje-li odpadní plyn po regeneraci krakovacího zařízení katalyzátoru známého ze stavu techniky zpravidla 6 až 10 % oxidu uhelnatého, podobné množství oxidu uhličitého a nepatrné množství kyslíku, je možné při použití katalyzátoru podle vynálezu snížit obsah oxidu uhelnatého v odpadním plynu na objemově 0,2 %, například na 500 až 1 000 ppmv. S výhodou se však dosahuje obsahu oxidu uhelnatého 0 až 500 ppmv. Tím je umožněno vypouštět odpadní plyn přímo do ovzduší. Pokud je to nutné, může se zbylý oxid uhelnatý spálit v odtahu z regeneračního zařízení. Odpadají tak investiční náklady na instalování spalovacího zařízení pro oxid uhelnatý a s ním spojených zařízení na alespoň částečné využití uvolněné energie.

Při použití katalyzátoru podle vynálezu při cyklickém krakování odpadá také jev označovaný jako dodatečné hoření, což je spalování oxidu uhelnatého na oxid uhličitý podle shora uvedené rovnice c), které je silně oxotermní. Při regeneraci katalyzátoru je toto dodatečné hoření krajně nežádoucí, jelikož je spojeno s vysokými teplotami poškozujícími zařízení i popřípadě částice krakovacího katalyzátoru.

Při použití katalyzátoru podle vynálezu lze snížit dodávání tepelné energie do krakovacího procesu z venkovního zdroje na minimum, jelikož se účinně využívá tepla pevných částic vrácených do reaktoru. Při spalování koksu na katalyzátorech známých ze stavu techniky se získá teplo v hodnotě 35 520 kJ/kg koksu. Při použití katalyzátoru podle vynálezu je tato hodnota alespoň 37 200 kJ/kg koksu. Toto vyšší spalné teplo ovlivňuje teplotu v regeneračním zařízení, snížení obsahu koksu na regenerovaném katalyzátoru a umožňuje snížení rychlosti rychlosti pevných částic, přičemž se dosahuje zlepšených výtěžků při daném stupni konverze uhlovodíkových nástrůků.

V následujících příkladech jsou díly a procenta míněny hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

200 g kalcinovaného, běžně dostupného krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta v rovnovážném stavu, to znamená sestávajícího ze hmoty krakovacího katalyzátoru,

krystalického hlinitokřemičitanu a z matrice, obsahujícího 5,3 % vodíku, zpracovaného výměnou iontů se vzácnými zeminami, získaného z krystalického křemičitanu hlinitého typu „Y“ a směsi oxidu křemičitého a hlinitého s obsahem 30 % oxidu hlinitého, se impregnuje 3,90 g 50% roztoku dusičnanu manganatého a 210 ml vody. Z katalyzátoru asi 80 % tvoří částice o velikosti 20 až 75 mikrometrů. Impregnované částice katalyzátoru se suší při 121 °C, kalcinují se 3 hodiny za teploty 677 °C, načež takto připravený katalyzátor obsahuje 0,3 % manganu.

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztoku 1,265 gramu dusičnanu uranulu v 210 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší při teplotě 121 °C a kalcinuje se po dobu 3 hodin při teplotě 649 °C. Obsahuje hmotnostně 0,3 % uranu.

Příklad 3

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztoku 2,35 gramu dusičnanu ceričitoamonného v 200 mililitrech vody. Katalyzátor se suší a kalcinuje jako podle příkladu 1 a obsahuje 0,3 % ceru.

Příklad 4

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnaci se však použije roztoku 2,73 g hexahydrátu dusičnanu zinečnatého ve 200 mililitrech vody. Katalyzátor obsahuje po sušení a kalcinaci jako podle příkladu 1 zinku 0,3 %.

Příklad 5

Opakuje se postup podle příkladu 1, jako impregnačního roztoku se však použije 4,35 gramu dusičnanu železitého ve 200 ml vody. Po usušení a kalcinaci podle příkladu 1 obsahuje katalyzátor 0,3 % železa.

Příklad 6

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztoku 1,1 g molybdenanu amonného ve 210 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší při teplotě 121 °C a potom se kalcinuje 3 hodiny při teplotě 649 °C. Hotový katalyzátor obsahuje 0,3 % molybdenu.

Příklad 7

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztoku 5,0 g síranu titaničitého ve 25 ml vodného 30%

roztoku peroxidu vodíku, přičemž se roztok zředí vodou na objem 200 ml. Roztok se zahřívá až do úplného rozpuštění soli titanu. Katalyzátor se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 649 °C. Hotový katalyzátor obsahuje 0,3 % titanu.

Příklad 8

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztoku 1,2 g oxidu chromového ve 200 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší 3 hodiny za teploty 121 °C, pak se kalcinuje další 3 hodiny při teplotě 649 °C. Hotový katalyzátor obsahuje 0,6 % chromu.

Příklad 9

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnaci se však použije 0,2506 g 50% roztoku dusičnanu manganatého ve 200 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší 3 hodiny při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje 3 hodiny při teplotě 649 °C. Hotový katalyzátor obsahuje 0,02 % manganu.

Příklad 10

Opakuje se postup podle příkladu 9, k impregnaci se však použije 1,253 g 50% roztoku dusičnanu manganatého ve 210 ml vody. Získaný katalyzátor obsahuje 0,1 % manganu.

Příklad 11

Monohydrát alfa oxidu hlinitého ve formě částic [CA-TAPAL-SB společnosti Conoco Chemical Division of Continental Oil Company], obsahující hmotnostně 74,2 % oxidu hlinitého, 0,008 % oxidu křemičitého, 0,005 procent oxidu železitého a 0,004 % oxidu sodného a méně než 0,01 % síry, o objemové hmotnosti 660 až 740 g/l, jehož 78 % částic má průměr menší než 90 mikrometrů, se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 649 °C po dobu 3 hodin, čímž se získá gama oxid hlinitý ve formě částic. Pak se k impregnaci 184,5 g gama oxidu hlinitého ve formě částic použije roztoku 56,4 g tetrahydrátu dusičnanu kademnatého ve 240 ml vody. Impregnovaný oxid hlinitý se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 649 °C po dobu 3 hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahující 10 % kadmia.

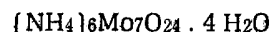
Příklad 12

Opakuje se postup podle příkladu 11, k impregnaci 100 dílů gama oxidu hlinitého ve formě částic se však použije roztoku 33,2 dílů 51,8 % roztoku dusičnanu manganatého ve 112,8 dílech vody. Impregnovaný oxid hlinitý se suší a kalcinuje způsobem podle

příkladu 11, čímž se získá produkt obsahující 5 % manganu.

Příklad 13

Opakuje se způsob podle příkladu 11, k impregnaci 25,1 g gama oxidu hlinitého ve formě částic se však použije roztoku tetrahydrátu paramolybdenanu amonného vzorce



ve 32,5 ml vody. Impregnovaný oxid hlinitý se suší a kalcinuje způsobem podle příkladu 11, čímž se získá produkt obsahující 10 % molybdenu.

Příklad 14

Opakuje se způsob podle příkladu 11, k impregnaci 100 dílů gama oxidu hlinitého ve formě částic se však použije vodného roztoku 36,1 dílů hexahydrátu dusičnanu zinečnatého. Impregnovaný oxid hlinitý se suší a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu 5 hodin, čímž se získá produkt obsahující 9 % zinku, počítáno jako oxid zinečnatý.

Příklad 15

Opakuje se způsob podle příkladu 11, k impregnaci 100 dílů gama oxidu hlinitého ve formě částic se však použije 47,5 dílů siranu titanitého, rozpuštěného ve vodném roztoku peroxidu vodíku. Impregnovaný oxid hlinitý se suší, zpracovává se vodíkem při teplotě 690 °C a kalcinuje se při teplotě 538 °C po dobu 5 hodin, čímž se získá produkt ve formě částic, který obsahuje 9 % titanu, počítáno jako oxid titaničitý.

Příklad 16

Použije se roztoku 10,8 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody k impregnaci 81,3 g alfa oxidu hlinitého ve formě částic. Impregnovaný oxid hlinitý se suší při teplotě 121 stupňů Celsia a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu tří hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahujících sodík v množství 9 %, počítáno jako oxid sodný. Jeden díl sodíkové přísady se spojí s 99 díly molekulového síta a matrice.

Příklad 17

11 g dusičnanu amonia a ceru, s obsahem 25,6 % ceru, se rozpustí v 50 ml vody a vzniklý roztok se použije k impregnaci 25,2 gramů silikagelu ve formě částic. Impregnovaný silikagel se suší a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C, čímž se získá produkt ve formě částic obsahující 10 % ceru.

Příklad 18

Připraví se roztok rozpuštěním 29,05 g hexahydrátu dusičnanu lantanitého, 9,94 g dusičnanu olovnatého a 35,80 g 50% vodného roztoku dusičnanu manganatého v dostatečném množství vody k získání celkového objemu 200 ml. Roztok se pak smísí s 60 ml koncentrovaného roztoku hydroxidu amonného. Nechá se stát přes noc při teplotě místnosti, vzniklá sraženina se odfiltruje, promyje se vodou a suší se a kalcinuje se při teplotě 593 °C. Vzniklý produkt ve formě částic obsahuje lanthan, olovo a mangan v atomovém poměru 7 : 3 : 10.

Příklad 19

Připraví se roztok rozpuštěním 3,80 g trihydrátu dusičnanu měďnatého a 6,60 g monohydrátu dusičnanu chromitého v dostatečném množství vody, aby se získalo 45 ml roztoku. Tohoto roztoku se použije k impregnaci 47,5 gama oxidu hlinitého ve formě částí do průměru 833 až 1397 mikrometrů. Impregnovaný oxid hlinitý se suší při teplotě 121 °C po dobu 3 hodin a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C o dobu 3 hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahujících měď a chrom, a to 2,5 % oxidu měďnatého a 2,5 % oxidu chromitého. Žlutý, kalcinovaný produkt se mele, aby procházel sítím o průměru ok 147 mikrometrů.

Příklad 20

Připraví se roztok rozpuštěním 0,3116 g monohydrátu dusičnanu železitého v takovém množství vody, aby se získalo 12 ml roztoku. Roztok se pak použije k impregnaci 20 g alfa oxidu hlinitého ve formě částic, procházejících sítím s otvory 147 mikrometrů a majícími povrch 1,4 m²/g. Impregnovaný oxid hlinitý se pak suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu 3 hodin, čímž se získá produkt ve formě částic, obsahující 0,2 % železa.

Příklad 21

Opakuje se postup podle příkladu 20, 20 g alfa oxidu hlinitého se však impregnuje roztokem, který se připraví rozpuštěním 0,3083 gramu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého v dostatečném množství vody, aby se získalo 12 ml roztoku. Impregnovaný oxid hlinitý se suší a kalcinuje za podmínek podle příkladu 20, čímž se získá materiál ve formě částic, který obsahuje hmotnostně 0,45 % niklu.

Příklad 22

Syntetický kouřový plyn, obsahující 1500 ppmv oxidu siřičitého a objemově 4 % kyslíku v dusíku se vede pevnou fluidizovanou vrstvou katalyzátoru a/nebo přísadou ve formě oddělených částic v regenerátoru za teploty 677 nebo 788 °C rychlostí 1000 ml/min. Pro každou zkoušku se používá 100 g vzorku katalyzátoru a/nebo přísady a ultrafialovým analyzátozem se měří obsah oxidu siřičitého ve vypouštěném plynu. Před použitím se přísady paří po dobu 5 hodin při teplotě 760 °C (100% párou za atmosférického tlaku).

Výsledky pro krakovací katalyzátor CBZ-1 o složení 29,1 % oxidu hlinitého, 0,46 % oxidu sodného a 0,11 % železa a obsahujícího Y-zeolit, jsou uvedeny v tabulce I jako zkoušky A a E.

Výsledky pro různé směsi katalyzátoru CBZ-1 s 1 až 5 % přísady ve formě částic, připravené způsobem podle příkladu 11, 12, 14, 15 a 16 jsou uvedeny v tabulce I jakožto zkoušky F, G a B až D. Výsledky s krakovacím katalyzátorem typu molekulového síta obsahujícím hmotnostně 2 % oxidů vzácných zemin a 46 % oxidu hlinitého, Filtrol 800, a výsledky Filtrolu 800 s 0,1 % přísady, připravené způsobem podle příkladu 18, jsou uvedeny v tabulce I jakožto zkouška I a J. A výsledky s přísadou, připravenou způsobem podle příkladu 17, jsou uvedeny v tabulce I jakožto zkouška H.

Tabulka I
Z K O U Š K A

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Krakovací katalyzátor	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	—	Filtrol 800	Filtrol 800
Příprava přísady příklad	—	14	15	16	—	11	12	17	—	18
Přísada složení	—	Zn/AlO	Ti/Al ₂ O ₃	Na/Al ₂ O ₃	—	Cd/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	Ce/SiO ₂	—	La/Pa/Mn
Hmotnostní poměr přísady ke krakovacímu katalyzátoru	—	1 : 99	1 : 99	1 : 99	—	5 : 95	5 : 95	—	—	0,1 : 99,9
Teplota, °C	677	677	677	677	788	788	788	677	677	677
Průtok, ml/min	1,050	asi 1,0	1,014	0,992	1,029	1,023	1,004	0,888	0,891	0,986
Obsah kyslíku v plynné směsi, obj. %	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	asi 4,0	3,3	3,9
Obj. % oxidu siřičitého odstraněného po minutách	40	58	57	73	20	90	100	100	15	59
5	26	39	40	61	20	78	93	100	23	41
10	22	29	31	50	20	45	42	72	16	29
20	22	28	30	40	20	31	27	77	14	26
30	22	26	28	34	20	25	23	78	14	22
40										

2 4 5 7 7 3

Příklad 23

Poloproduční zkoušky cyklického fluidního katalytického krakování se provádějí s plynovým olejem ze západního Texasu s širokým oborem teplot varu a s obsahem 1,47 % síry. Srovnávací zkoušky se provádějí s krakovacím katalyzátorem ve formě částic CBZ-1 a také použitím směsi 99 dílů ka-

talyzatoru CBZ-1 s 1 dílem přísady 5 % manganu na oxidu hlinitém, která se připraví způsobem podle příkladu 12, kalcinace se však provádí za teploty 538 °C. Přísada manganu na oxidu hlinitém snižuje emisi oxidu siřičitého v odpadním plynu z regenerátoru ze 763 na 275 ppmv, což znamená 64% snížení. Srovnávací hodnoty jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

	Z k o u š k a	
	A	B
Katalyzátor:	CBZ-1	CBZ-1 + 1 % přísady
Podmínky krakování		
teplota v reaktoru, °C	510	510
rychlost, g/min	9	9
Podmínky vypuzování		
teplota, °C	495	495
pára, g/h	16	16
dusík, m ³ /h	0,031	0,031
Podmínky regenerace		
teplota, °C	649	649
koncentrace kyslíku v odpadním plynu,		
objemová %	2,0	2,0
obsah oxidů síry v odpadním plynu,		
ppmv	763	275

Uvažovaná suma oxidu siřičitého a sírového vypouštěných z regenerátoru.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor, vhodný pro krakování uhlovodíkových nástříků obsahujících organické sloučeniny síry, ve zvláštní vrstvě, vyznačený tím, že sestává hmotnostně alespoň ze 30 % hmoty, tvořené matricí sestávající alespoň ze dvou materiálů ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý a oxid boritý s výhodou z hmotnostně 10 až 65 % oxidu hlinitého a z 35 až 90 % oxidu křemičitého, počítáno na hmotnost matrice, a krystalickým hlinitokřemičitanovým zeolitem v množství hmotnostně 0,5 až 50 %, vztaženo na hmotnost matrice a zeolitu, a z pevné látky ve formě částic, odlišné od matrice a zeolitu, tvořené alespoň jednou sloučeninou sodíku a alespoň jedním anorganickým oxidem ze souboru zahrnujícího oxid křemičitý a oxid hlinitý, přičemž množství sodíku, přepočteno na kovový sodík, je

hmotnostně až 10 %, vztaženo na katalyzátor jako celek.

2. Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor podle bodu 1, vyznačený tím, že obsahuje hmotnostně, vztaženo na katalyzátor jako celek 0,6 až 3 % sloučeniny sodíku, přepočteno na kovový sodík.

3. Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor podle bodu 2, vyznačený tím, že jako anorganický oxid obsahuje oxid hlinitý.

4. Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor podle bodu 3, vyznačený tím, že obsahuje anorganického oxidu více než 50 % se zřetelem na pevnou látku ve formě částic, odlišnou od matrice a zeolitu.

5. Fluidizovatelný pevný krakovací katalyzátor podle bodu 2, vyznačený tím, že pevná látka ve formě částic, odlišná od matrice a zeolitu, má střední velikost částic 20 až 150 mikrometrů.