



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 18.12.76 (P. 194513)

Pierwszeństwo: 19.12.75 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.² C10G 11/02

Twórcy wynalazku: Iacovos Antonios Vasalos, William Douglas Ford,
Chuan-Kang Richard Hsieh

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjedno-
czone Ameryki)

**Sposób zmniejszania emisji tlenku węgla
i tlenków siarki z gazami odlotowymi w procesie
krakowania katalitycznego**

1

Przedmiotem wynalazku jest cykliczny fluidalny sposób krakowania katalitycznego surowców węglowodorowych zawierających siarkę, zapewniający zmniejszoną emisję substancji szkodliwych w gazach ze strefy regeneracji.

Krakowanie węglowodorów jest procesem dobrze znanym. Na ogół, katalizator krakowania, który przestał być reaktywny na skutek utworzenia się na nim podczas krakowania osadów zawierających węgiel, zwanych powszechnie „koksem”, usuwa się w sposób ciągły ze strefy reakcji. Zużyty katalizator przesyła się do strefy odpędzania, gdzie dające się odpędzić osady, głównie węglowodory odpędza się z katalizatora, który z kolei przesyła się do strefy regeneracji gdzie przywraca się mu aktywność przez usunięcie nie podlegających odpędzeniu osadów przez wypalanie w zawierających tlen gazach, co powoduje powstanie tlenku i dwutlenku węgla. Gorący zregenerowany katalizator zwraca się następnie w sposób ciągły do reaktora celem powtórzenia cyklu.

Przy krakowaniu katalitycznym trudności sprawia niecałkowite spalanie się tlenku węgla do dwutlenku węgla w gazach spalinowych strefy regeneracji. Oprócz tego, że wydalenie tlenku węgla do atmosfery jest niepożądane, związek ten i resztkowy tlen w gazach spalinowych mają skłonność do reagowania i palą się w przewodach i kanałach spalinowych instalacji powodując uszkodzenie tego typu urządzeń na skutek nadmiernego wzrostu temperatury.

W dodatku, kiedy do instalacji fluidalnego krakowania katalitycznego podaje się surowce o wysokiej zawartości siarki, osadzany na katalizatorze koks zawiera siarkę. Podczas regeneracji takiego zdezaktywowanego kataliza-

2

tora wypala się siarkę z jego powierzchni. W operacji tej siarka ulega przemianie na dwutlenek siarki oraz w niewielkiej części na trójtlenek siarki pojawiając się w tych postaciach w strumieniu odlotowym gazów spalinowych strefy regeneracji.

W przypadku krakowania surowców o wysokiej zawartości siarki emisja tlenków siarki często osiąga zakres około 1200 części na milion.

Opracowano normy kontroli zanieczyszczeń dla emisji tlenku węgla i pyłów. Oczekuje się, że wkrótce i inne emisje, takie jak tlenków siarki a w szczególności dwutlenku siarki, będą normowane. W konsekwencji poświęca się dużo uwagi obniżeniu poziomu emisji rozmaitych produktów spalania oraz pyłów w strumieniach odlotowych strefy regeneracji pochodzących z petrochemicznych instalacji krakowania. Metoda wybrana do zmniejszenia tego typu emisji musi być skuteczna bez obniżania aktywności i selektywności katalizatora krakowania.

Analogicznie metoda taka nie może powodować zastąpienia jednej postaci niepożądanego emisji innym, na przykład wzrostem emisji pyłu lub kosztów eksploatacji.

W świetle tych rozważań, wysoce wskazane rozwiązanie problemu zmniejszenie emisji tlenku węgla i tlenków siarki z petrochemicznych instalacji krakowania polega na zastosowaniu katalizatora krakowania tak zmodyfikowanego, aby emisja zarówno tlenku węgla jak i tlenków siarki była minimalna, a aktywność, trwałość i odporność katalizatora na zatrucie, w warunkach konwencjonalnego krakowania w istniejącej czy nowej instalacji krakowania, była zachowana.

W odniesieniu do emisji tlenku węgla opis patentowy RPA nr 7924/72 i jego późniejszy odpowiednik opis patentowy St. Zjednoczonych Am. nr 3909392 (1975), które będą dalej szczegółowo omówione podają zastosowanie w obrębie strefy regeneracji katalizatorów lub aktywatorów spalania w połączeniu z katalizatorem krakowania, chociaż generalnie unika się metali w katalizatorach krakowania i uważa się, że krakowanie surowca zawierającego metale w obecności katalizatora krakowania jest problematyczne.

Wymienione katalizatory lub aktywatory obejmują metalowe sztaby, siatki oczkowe lub ekrany umieszczone w strefie spalania oraz podlegające fluidyzacji związki metali, szczególnie sproszkowane tlenki metali grup przejściowych, na przykład tlenek żelazowy, dwutlenek manganu i tlenki ziem rzadkich — które dodaje się do wsadu katalizatora lub umieszcza w strefie regeneracji.

W opisie patentowym belgijskim nr 826 266 (1975) podano sposób bardzo podobny do sposobu z opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. nr 3909392, w którym stosuje się katalizator krakowania połączony w sposób fizyczny z aktywatorem utleniania tlenku węgla. Jako aktywator stosuje się metal o liczbie atomowej co najmniej 20. W opisie patentowym wymieniono metale grup IB, IIB oraz III do VIII układu okresowego — w szczególności platynę, pallad, rod, molibden, wolfram, miedź, chrom, nikiel, mangan, kobalt, wanad, żelazo, cer, iterb i uran — jako użyteczne promotory utleniania. Dalej w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 808 121 podano sposób regeneracji katalizatora krakowania w obecności katalizatora utleniania tlenku węgla. Katalizator utleniania znajduje się w strefie regeneracji.

W opisie patentowym holenderskim nr 7 412 423 podano, że katalizator krakowania, oparty na połączonym katalizatorze zawierający mniej niż 100 części na milion w przeliczeniu na metal co najmniej jednego składnika metalicznego dobrane z grupy składającej się z metali okresów 5 i 6 grupy VIII układu okresowego, renu i ich związków wykazał szczególnie efektywne zmniejszenie zawartości tlenku węgla w gazach spalinowych po katalizatorze krakowania. W patencie tym podano również zastosowanie. Katalizator krakowania typu sita molekularnego, który przygotowuje się w formie sodowej, jonowymiennie podstawia w nim formy amonowe, a następnie impregnuje metalami ziem rzadkich.

Jakkolwiek opracowano rozmaite metody obróbki gazów spalinowych, na przykład płukanie lub przemywanie, absorpcję chemiczną, neutralizację, przereagowanie lub skonwertowanie, to w odniesieniu do emisji tlenków siarki wszystkie takie metody usuwania tlenków siarki wymagają rozbudowanego i kosztownego wyposażenia pomocniczego, powiększając tym samym zarówno koszty eksploatacyjne jak i inwestycyjne.

Sposób przedstawiony w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 699 037 przewiduje wprowadzanie związków wapnia lub magnezu do cyklu krakowania w ilościach co najmniej stechiometrycznych w stosunku do ilości osadu siarki na katalizatorze. Wprowadzane substancje mają przereagować z tlenkami siarki a następnie, jako że są w stanie dużego rozdrobnienia, mają opuścić cykl krakowania w postaci pyłu zawartego w strumieniu gazów spalinowych strefy regeneracji. Ciągłe wprowadzanie takiego materiału powiększa oczywiście koszty eksploatacji.

Podobnie opisy patentowe St. Zjednoczonych Am. nr nr 3 03 300 (1962) i 3 030 314 (1962) przedstawiają sposoby krakowania katalitycznego, które obejmują ciągłe wprowadza-

dzanie do cyklu procesu krakowania katalitycznego z ruchomym złożem jednego lub więcej związków boru, metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, aby wytworzyć tym sposobem cząstki katalizatora posiadające zwiększoną odporność na rozerwanie udarowe i ścieranie powierzchniowe i zawierające cząstki katalizatora krzemowego, które posiadają mikroporowaty, aktywny katalitycznie rdzeń. Rdzeń ten pokryty jest silnie przylegającą ochronną powłoką szklawa złożoną z krzemionki i jednego lub więcej związków boru, metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych.

Opis patentowy St. Zjednoczonych Am. nr 3 835 031 (1974) przedstawia cykliczny katalityczny sposób krakowania w złożu fluidalnym, który zapewnia zmniejszoną emisję tlenków siarki w gazach kominowych po regeneracji. W metodzie tej używa się katalizatora, który zawiera sito molekularne na nośniku tlenek glinu — krzemionka i który impregnowano jednym lub więcej tlenkami metali grupy IIA.

Opisy patentowe St. Zjednoczonych Am. nr 3 388 077 (1968); 3 409 390 (1968) i 3 849 343 (1974) przedstawiają metody wpływające na konwersję szkodliwych gazów odpadowych zawierających tlenek węgla i tlenki siarki. Metody te obejmują kontaktowanie gazów z mieszaną katalityczną złożoną z porowatego trudnotopliwego nośnika, aktywnego katalitycznie metalu, na przykład metalu z grupy platynowców, oraz metali ziem alkalicznych dobranych z grupy wapń, bar i stront.

Jak dotąd nie odkryto sposobu będącego przedmiotem niniejszego wynalazku.

Istotą wynalazku jest sposób cyklicznego katalitycznego krakowania, w złożu fluidalnym, zapewniający zmniejszoną emisję tlenku węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji.

W kilku realizacjach niniejszy wynalazek zapewnia również zasadniczo całkowite spalanie tlenku węgla w strefie regeneracji oraz absorpcję wydzielonego ciepła podczas takiego spalania przez cząstki stałe, które podlegają cyrkulacji do strefy reakcji i strefy odpędzania przed powrotem do strefy regeneracji. Cząstki te zawierają katalizator krakowania typu sita molekularnego i reagent metaliczny oraz mogą również zawierać amorficzny katalizator krakowania, ciała stałe które są w zasadzie obojętne dla krakowania węglowodorów oraz aktywator metaliczny. Aktywator ten może być ewentualnie umieszczony w obrębie strefy regeneracji. Aktywator metaliczny i/lub reagent metaliczny mogą być wprowadzone do katalizatora krakowania typu sita molekularnego, do amorficznego katalizatora krakowania, oraz obojętnej ciała stałego i mogą być w obiegu w cyklu procesu krakowania. Wprowadzenie to można osiągnąć albo przed albo po wprowadzeniu rozdrobnionego substratu do cyklu procesu krakowania. W cyklu procesu krakowania zastosowano takie warunki, że w cząstkach stałych w strefie regeneracji powstaje trwały związek zawierający metal i siarkę, natomiast gaz zawierający siarkę usuwa się ze strefy odpędzania.

Sposób według wynalazku stanowi ulepszenie cyklicznego, katalitycznego sposobu krakowania w złożu fluidalnym, w którym surowiec węglowodorowy zawierający organiczne związki siarki poddaje się krakowaniu w warunkach fluidalnych w strefie reakcji za pomocą jednorodnych lub niejednorodnych, regenerowalnych, podlegających fluidyzacji, cząstek ciała stałego, które stanowią katalizator krakowania typu sita molekularnego, i w którym wymieniony katalizator krakowania jest jednocześnie dezaktywowany przez węglowe osady zawierające siarkę.

Cząstki stałe będące w stanie fluidalnym oddziela się od zawierających węglowodory krakowe gazów odlotowych strefy reakcji i przesyła do strefy odpędzania, w której ze zdezaktywowanego katalizatora krakowania odpędza się przez kontaktowanie z gazem odpędzającym lotne osady węglowe. Następnie cząstki stałe, będące w stanie fluidalnym, oddziela się od gazów odlotowych strefy odpędzania i przesyła do strefy regeneracji, gdzie odpędzony, zdezaktywowany katalizator krakowania przywraca się do stanu wysokiej aktywności przez wypalanie zeń niepodlegających odpędzeniu, zawierających siarkę osadów węglowych za pomocą kontaktowania ze strumieniem gazu zawierającego tlen i z metalicznym aktywatorem utleniania, wytwarzając w ten sposób tlenek węgla, dwutlenek węgla i tlenki siarki. Cząstki stałe, będące w stanie fluidalnym, zawierające zregenerowany katalizator krakowania oddziela się od odlotowych spalin strefy regeneracji i zwraca do strefy reakcji.

Ulepszenie polega na zapewnieniu zmniejszonej emisji tlenku węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji przez zastosowanie cząstek ciała stałego, które stanowią katalizator krakowania typu sita molekularnego złożony z nośnika katalizatora zawierającego krystaliczny glinokrzemian rozproszony w całym nośniku oraz reagent metaliczny, który reaguje z tlenkami siarki tworząc w cząstkach stałych związek zawierający metal i siarkę, przez zastosowanie gazu odpędzającego zawierającego parę wodną, regenerację zdezaktywowanego katalizatora krakowania po operacji odpędzania w obecności metalicznego aktywatora utleniania (celem utlenienia tlenku węgla i tlenków siarki) w temperaturach o zakresie, w którym związek zawierający siarkę i metal znajdujący się w cząstkach stałych jest trwały, oraz przez dostarczenie do strefy regeneracji dostatecznej ilości tlenu w strumieniu gazu regenerującego zawierającego tlen, aby odbierane ze strefy regeneracji gazy spalinowe zawierały tlen cząsteczkowy.

Najkorzystniejsze jest by cząstki stałe zawierały dodatkowo aktywator metaliczny. Tym samym aktywator metaliczny może być albo umieszczony w strefie regeneracji albo cyrkulowany wraz z cząstkami stałymi w całym cyklu procesu katalitycznego krakowania.

Korzystnym nośnikiem katalizatora krakowania typu sita molekularnego jest kombinacja co najmniej dwu substancji dobranych z grupy złożonej z krzemionki, tlenku glinu, dwutlenku cyrkonu, dwutlenku tytanu, tlenku magnezu, dwutlenku toru oraz tlenku boru a korzystniejszym tlenek glinu-krzemionka. Nośnik ten zawiera korzystnie około 20—65, a korzystniej około 25—60% wagowych tlenku glinu oraz korzystnie około 35—90 i korzystniej około 35—70% wagowych krzemionki oraz korzystnie około 0,5—50 i korzystniej około 5—50% wagowych krystalicznego glinokrzemianu.

Katalizator krakowania stanowi korzystnie około 10—99,999, korzystniej około 30—99,999 i najkorzystniej około 90—99,995% wagowych cząstek stałych. Aktywator metaliczny dobiera się z grupy złożonej z co najmniej jednego pierwszego metalu o liczbie atomowej większej niż 20 korzystnie dobranego spośród metali grup IB, IIB i III-VIII układu okresowego, korzystniej z grupy złożonej z okresów 5 i 6 VIII grupy układu okresowego, wanadu, srebra i renu, najkorzystniej z okresów 5 i 6 VIII grupy układu okresowego i renu, a idealnie spośród platyny i palladu, ich związków i mieszanin.

Reagent metaliczny dobiera się spośród grupy zawierającej co najmniej jeden inny metal korzystnie dobrany

spośród grupy złożonej z sodu, magnezu, wapnia, strontu, baru, skandiu, tytanu, chromu, molibdenu, manganu, żelaza, kobaltu, niklu, antymonu, miedzi, cynku, kadmu, ołowiu i metali ziem rzadkich, korzystniej spośród sodu, magnezu, wapnia, strontu, baru, chromu, skandiu, tytanu, chromu, molibdenu, manganu, kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu, antymonu, ołowiu i metali ziem rzadkich, najkorzystniej spośród sodu, magnezu, wapnia, strontu, baru, chromu, magnezu, miedzi, cynku, kadmu i metali ziem rzadkich, a idealnie spośród sodu, magnezu, manganu i miedzi — ich związków i mieszanin.

Reagent metaliczny zawiera metal, który jest inny niż metal katalizatora czy metal aktywatora. Średnie ilości aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego są wystarczające aby zapewnić zmniejszoną emisję tlenku węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji. Jeśli w powyższych rolach występuje metal dobrany spośród rutenu, rodą, palladu, osmu, irydu, platyny, srebra i renu, to średnia jego zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na metal mieści się w zakresie od około 0,1 części na bilion do około 0,1% wagowego, korzystniej w zakresie od około 0,1 części na bilion do około 50 części na milion, a najkorzystniej około 0,1—10 części na milion.

Jeśli dobrano metal z grupy zawierającej wanad i miedź to średnia jego zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na metal mieści się korzystnie w zakresie od około 10 części na milion do około 10 procent wagowych, korzystniej w zakresie od około 50 części na milion do około 0,1% wagowego, a najkorzystniej w zakresie około 50—250 części na milion.

Jeśli występuje żelazo to średnia zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na żelazo mieści się korzystnie w zakresie od około 50 części na milion do około 5% wagowych, korzystniej w zakresie około 0,1—1% wagowego, a najkorzystniej w zakresie około 0,3—0,8% wagowego.

Jeśli występuje metal dobrany spośród grupy złożonej z magnezu, cynku, wapnia, kadmu, manganu, strontu, baru skandiu i kobaltu to średnia zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na metal mieści się korzystnie od około 25 części na milion do około 7% wagowych, korzystniej w zakresie około 0,01—5% wagowych, a najkorzystniej w zakresie około 0,01—0,5% wagowego.

Jeśli występują chrom, antymon lub ółów, to średnia zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na te metale mieści się korzystnie w zakresie od około 10 części na milion do około 1% wagowego, korzystniej w zakresie około 0,01—0,1% wagowego, a najkorzystniej w zakresie od około 0,01% wagowego do około 250 części na milion.

Jeśli występuje sód to średnia zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na sód mieści się korzystnie w zakresie około 0,6—3% wagowych, korzystniej w zakresie około 0,8—2% wagowych, a najkorzystniej w zakresie około 0,85—1,5% wagowego.

Jeśli występuje tytan, to średnia jego zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na tytan mieści się korzystnie w zakresie od około 10 części na milion do około 10% wagowych, korzystniej w zakresie około 0,5—1% wagowego, a najkorzystniej w zakresie około 0,5—0,8% wagowego.

Jeśli występuje metal ziem rzadkich, to średnia jego zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na metal mieści się korzystnie w zakresie około 0,2—10% wagowych, korzystniej w zakresie około 2—6% wagowych, a najkorzystniej w zakresie 2—4% wagowych.

Jeśli występuje nikiel, to średnia jego zawartość w cząstkach stałych w przeliczeniu na nikiel mieści się korzystnie

w zakresie od około 10 części na milion do około 10% wagowych, korzystniej w zakresie od około 50 części na milion do około 0,5% wagowego, a najkorzystniej w zakresie od około 50 części na milion do około 0,1% wagowego.

W sposobie według wynalazku niektóre pojedyncze ciała stałe w cząstkach stałych mogą zawierać taką ilość co najmniej jednego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego, która jest większa niż ich średnia ilość w cząstkach stałych, pod warunkiem że te pojedyncze ciała stałe są w cząstkach stałych przemieszane z innymi ciałami stałymi zawierającymi mniejszą ilość co najmniej jednego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego, tak że cząstki stałe posiadają wyżej wymienioną średnią zawartość aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego.

Odpędzony, zdezaktywowany katalizator regeneruje się w temperaturach o zakresie, w którym z metalu reagenta metalicznego i tlenku siarki powstaje w cząstkach stałych trwały związek zawierający metal i siarkę. Temperatury regeneracji mieszczą się korzystnie w zakresie około 565—790°C, korzystniej w zakresie około 640—730°C. Surowiec węglowodorowy poddaje się krakowaniu w temperaturach o zakresie, w którym związek zawierający metal i siarkę znajdujący się w cząstkach stałych reaguje z wytworzeniem siarczku metalu reagenta metalicznego. Temperatura reakcji krakowania mieści się korzystnie w zakresie około 450—650°C, a korzystniej w zakresie około 465—590°C. Ulegające odpędzeniu osady odpędza się ze zdezaktywowanego katalizatora gazem zawierającym parę wodną w temperaturach o zakresie, w którym siarczek metalu reagenta metalicznego reaguje z wodą tworząc gaz siarkowodorowy. Temperatury odpędzania mieszczą się korzystnie w zakresie około 450—650°C, a korzystniej w zakresie około 465—590°C. Stosunek wagowy pary do dostarczanego do strefy regeneracji katalizatora krakowania typu sita molekularnego mieści się korzystnie w zakresie około 0,0005—0,025, a korzystniej w zakresie około 0,0015—0,0125.

Gazy spalinowe strefy regeneracji zawierają korzystnie co najmniej 0,01% objętościowego, a korzystniej co najmniej 0,5% objętościowego tlenu celem osiągnięcia zamierzonego zmniejszenia emisji szkodliwych gazów.

W jednym z przykładów realizacji wynalazku co najmniej jeden aktywator metaliczny lub reagent metaliczny wprowadza się do katalizatora krakowania typu sita molekularnego. W takim przypadku co najmniej jeden aktywator metaliczny lub reagent metaliczny wprowadza się albo do krystalicznego glinokrzemianu albo do nośnika katalizatora krakowania typu sita molekularnego.

W innej wersji realizacji wynalazku cząstki stałe zawierają dodatkowo co najmniej jedną substancję dobraną spośród ciał stałych, w zasadzie obojętnych dla krakowania surowca węglowodorowego i amorficznego katalizatora krakowania oraz co najmniej jeden aktywator metaliczny lub reagent metaliczny wprowadza się do takiej substancji.

W jeszcze innej wersji realizacji wynalazku co najmniej jeden aktywator metaliczny lub reagent sam stanowi ciało stałe w cząstkach stałych.

Aktywator metaliczny lub reagent metaliczny, względnie oba te składniki mogą być wprowadzone do cząstek stałych albo poza albo w obrębie cyklu procesu katalitycznego krakowania, który obejmuje strefę reakcji krakowania, strefę odpędzania i strefę regeneracji. Jeśli wprowadzenie następuje podczas cyklu procesu katalitycznego krakowania, to co najmniej jeden aktywator metaliczny lub reagent

metaliczny może być wprowadzony do cyklu fluidalnego katalitycznego procesu krakowania w postaci rozpuszczalnego lub dyspergowalnego w wodzie lub oleju związku metalu lub metalu aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego w postaci ciała stałego, cieczy lub gazu i może być wprowadzony do cząstek stałych in situ. Korzystnie związek taki dobiera się z grupy złożonej z dwuketonianów metali, karbonylków metali, związków metaloorganicznych, związków kompleksowych metali z olefinami o 2—20 atomach węgla, związków kompleksowych acetyleny z metalami, związków kompleksowych metali z alko- lub arylofosfinami oraz karboksylanów metali o 1—20 atomach węgla. Korzystniej jednym z takich związków jest acetyloacetonian platyny.

Istotą wynalazku jest zatem ulepszony fluidalny sposób krakowania katalitycznego obejmujący ulepszony sposób zmniejszenia emisji tlenku węgla i tlenków siarki w gazach odlotowych strefy regeneracji katalizatora krakowania.

W sposobie według wynalazku cząstki stałe, zawierające katalizator krakowania typu sita molekularnego, podlegają cyrkulacji w stanie doskonale zdyspergowanej asocjacji fizycznej, poprzez cały cykl procesu krakowania, który obejmuje strefę krakowania, strefę odpędzania i strefę regeneracji. Warunki zastosowane w procesie wpływają na zmniejszenie zawartości tlenku węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji.

W sposobie według wynalazku katalizator krakowania, aktywator metaliczny i reagent metaliczny służą różnym i zasadniczym funkcjom. Katalizator krakowania służy katalizowaniu reakcji krakowania, podczas gdy metaliczny aktywator i reagent są w zasadzie obojętne dla reakcji krakowania i mają mały, jeśli nie żaden, przeciwny wpływ na operację konwersji katalitycznej w zastosowanych w metodzie warunkach.

Odnośnie spalania tlenku węgla — wszystkie metale i ich związki, które mogą nadawać się na aktywator metaliczny, katalizują utlenianie tlenku węgla do dwutlenku w obrębie strefy regeneracji.

Odnośnie zmniejszenia zawartości tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji — cząstki stałe adsorbują w strefie regeneracji tlenki siarki. Katalizator krakowania typu sita molekularnego często sam służy jako adsorbent tlenków siarki. Aktywator metaliczny katalizuje utlenianie tlenków siarki lub grupy siarko-tlenowej będącej w związku z metalem, natomiast reagent metaliczny reaguje z zaadsorbowanymi tlenkami siarki tworząc w cząstkach stałych związek zawierający metal i siarkę, w szczególności siarczan metalu.

Zakładając, że związek taki będzie trwały w warunkach ruchomych strefy regeneracji, zostanie on przemieszczony na powierzchnię cząstek stałych do stref reakcji i odpędzania, gdzie ulegnie redukcji i oddzieleniu w postaci gazu zawierającego siarkę, w szczególności w postaci siarkowodoru.

Jest rzeczą zrozumiałą, że zdolność zmniejszania emisji tlenku węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji może zmieniać się w zależności od metalu w klasach metali, które mogą służyć jako metale w metalicznym aktywatorze i reagentcie.

Podobnie wiele określonych metali, które mogą służyć jako metale w aktywatorze i reagentcie niekoniecznie daje równoważne wyniki jeśli porówna się je z innymi metalami, które mogą być zastosowane odpowiednio jako metaliczny aktywator czy reagent lub wykorzystane w innych warunkach.

Cząstki stałe w sposobie według wynalazku są silnie rozdrobnione i posiadają przykładowo średnią wielkość ziarn w zakresie od około 20 mikronów lub mniej do około 150 mikronów, tak, że mają postać odpowiednią do fluidyzacji. Odpowiednie nośniki katalizatora krakowania stanowią nośniki zawierające krzemionkę i/lub tlenek glinu.

Można zastosować i inne ogniotrwałe tlenki metali, z jednym ograniczeniem by miały zdolność ulegania regeneracji w dobranych warunkach.

Możliwe jest również zastosowanie domieszek tlenków glinu wypełnionych gliną. Korzystne katalizatory stanowią połączenia krzemionki i tlenku glinu, z domieszką „sit molekularnych”, znane również pod nazwą zeolity lub krystaliczne glinokrzemiany. Odpowiednie katalizatory krakowania zawierają dostateczną ilość krystalicznego glinokrzemianu by znacznie zwiększyć aktywność krakowania katalizatora. Jedynym ograniczeniem jest ich zdolność ulegania regeneracji w dobranych warunkach.

Krystaliczne glinokrzemiany zwykle mają stosunki molarne krzemionki do tlenku glinu co najmniej około 2:1, na przykład od około 2—12:1 a korzystnie do tlenku glinu co najmniej około 2:1, na przykład od około 2—12:1 a korzystnie około 4—6:1. Odpowiednie jako katalizatory krakowania są te, które oparte są na krzemionce i posiadają ją w większej ilości, na przykład około 35—90% wagowych krzemionki i około 10—65% wagowych tlenku glinu. Katalizatory takie mogą być sporządzone każdą dogodną metodą, jak mielenie, ko-żelowanie i tym podobne, pod warunkiem że otrzymana się katalizator gotowy w postaci zdolnej do fluidyzacji.

Odpowiednie sita molekularne stanowią zarówno naturalne jak i syntetyczne materiały glinokrzemianowe takie jak faujazyt, chabazyt, materiały glinokrzemianowe typu X i Y oraz ultrastabilne krystaliczne materiały glinokrzemianowe o dużych porach.

Właściwa zawartość „sit molekularnych” świeżo sporządzonego katalizatora, na przykład przy domieszaniu ich do krzemionki — tlenku glinu celem uzyskania katalizatora krakowania ropy naftowej, mieści się w zakresie około 0,5—50% wagowych, korzystnie około 5—50.

Równowagowy katalizator krakowania typu sita molekularnego może zawierać zaledwie 1% wagowy materiału krystalicznego.

Krystaliczne glinokrzemiany są zwykle dostępne względnie wykonywane w ich formie sodowej. Zawartość sodu zmniejsza się wtedy do wielkości tak małej jak tylko to możliwe do osiągnięcia na ogół poniżej 0,30% wagowych, przez wymianę jonową na jony wodoru, prekursorów wodoru takie jak jony amonowe lub wielowartościowe jony metali takie jak wapnia, strontu, baru, ziem rzadkich jak cer, lantan, neodym i występujące naturalnie metale ziem rzadkich i ich mieszaniny. Nadające się do użycia materiały krystaliczne posiadają zdolność zachowania porowatej struktury w wysokich temperaturach występujących podczas wytwarzania katalizatora przeróbki węglowodorów i regeneracji katalizatora. Krystaliczne glinokrzemiany posiadają często jednorodną porowatą strukturę o niezmiernie małych wielkościach porów — poprzeczna średnica porów wynosi około 6—20 angstromów, korzystnie około 10—15 angstromów.

Krakowanie katalityczne ciężkiej frakcji olejów mineralnych jest jedną z głównych operacji rafinacyjnych stosowanych podczas konwersji surowych olejów na pożądane produkty w postaci paliw jak wysokooktanowe benzyny

używane w silnikach spalinowych z zapłonem iskrowym. Ilustracją fluidalnych katalitycznych sposobów konwersji jest fluidalny sposób krakowania katalitycznego, w którym węglowodorowe ciecze lub pary o dużym ciężarze cząsteczkowym kontaktują się z gorącymi, silnie rozdrobnionymi cząstkami stałymi katalizatora albo w reaktorze ze złożem fluidalnym albo w wydłużonym pionowym reaktorze rurowym, a mieszaninę węglowodorów i katalizatora utrzymuje się w podwyższonej temperaturze w stanie fluidalnym lub zdyspergowanym przez okres czasu wystarczający do spowodowania pożądanego stopnia krakowania do węglowodorów o niższym ciężarze cząsteczkowym, które występują w benzynie silnikowej i paliwach destylacyjnych.

Odpowiednie dla procesu krakowania surowki węglowodorowe wrą zazwyczaj w temperaturach wyższych niż zakres temperatur wrzenia benzyny, na przykład w zakresie około 260—650°C, i poddaje się je zwykle krakowaniu w zakresie temperatur około 450—650°C. Takie surowki stanowią rozmaite frakcje olejów mineralnych, wyżej wrzące niż benzyna, jak lekkie oleje gazowe, ciężkie oleje gazowe, oleje gazowe o szerokim zakresie temperatur wrzenia, próżniowe oleje gazowe, nafty, olejów zdekantowanych, frakcji resztkowych, zredukowanych olejów surowych i olejów obiegowych otrzymanych z nich jak również odpowiednie frakcje otrzymywane z olejów lupkowych, przeróbki piasków smołowych, olejów syntetycznych, produktów uwodornienia węgla i tym podobnych. Frakcje takie mogą być użyte indywidualnie lub w dowolnej kombinacji.

Sposób według wynalazku może być zastosowany w każdej konwencjonalnej technologii krakowania katalitycznego, ale najkorzystniej praktykuje się go we fluidalnych układach krakowania katalitycznego, gdzie co najmniej większa część konwersji węglowodoru zachodzi w układach z reaktorem rurowym z przenoszeniem w fazie rozcieńczonej lub z reaktorem wznosnym wykorzystując bardzo aktywne katalizatory, przy bardzo dużych prędkościach objętościowych.

Korzystnie krakowanie zachodzi niemal wyłącznie w pionowym reaktorze wznosnym, po czym zwarte złożo katalizatora nie jest stosowane do krakowania. W typowym przypadku, gdy do konwertowania oleju gazowego użyto krakowania w rurze pionowej, szybkość przerobowa lub stosunek objętościowy całej surowki do surowki świeżej mogą wahać się około 1—3.

Stopień konwersji może wahać się w zakresie około 40—100% wagowych, a korzystnie jest utrzymywać powyżej około 60% wagowych, na przykład około 60—90% wagowych. Konwersja oznacza procentowe obniżenie zawartości węglowodorów, wrzających pod ciśnieniem atmosferycznym powyżej około 220°C, przez wytworzenie lżejszych substancji lub koksu.

W pionowym reaktorze wznosnym stosunek wagowy całego katalizatora krakowania do olejów może zmieniać się w zakresie około 2—20, tak aby zawiesina, będąca w stanie fluidalnym, miała gęstość w zakresie około 16—320 kg/m³. Pożądany stosunek katalizatora do oleju utrzymuje się w zakresie około 3—20, a korzystnie około 3—7.

Szybkość fluidyzacji w pionowym reaktorze rurowym może się wahać w granicach około 3—30 m/s. Ogólnie stosunek długości do średniej średnicy pionowego reaktora rurowego wynosi około 25.

Przy wytwarzaniu typowej benzyny ciężkiej korzystnie jest utrzymywać temperaturę mieszania dolnej sekcji pionowego reaktora wznosnego około 540—590°C, dla

odparowania surowki olejowej, i taką by temperatura na wyjściu górnej sekcji wynosiła około 510°C.

Dla osadów pokrakowych i paliw syntetycznych niezbędne będą znacznie wyższe temperatury. W tych warunkach, włączając zapewnienie szybkiego oddzielenia zużytego katalizatora od odlotowych par oleju, będzie ustanowiony bardzo krótki czas kontaktu katalizatora i oleju. Czas kontaktu w obrębie pionowego reaktora rurowego będzie ogólnie mieścić się w zakresie około 1—15 sekund, a korzystnie około 3—10 sekund.

Krótkie czasy kontaktu są korzystne, ponieważ większa część krakowania węglowodoru zachodzi w początkowym okresie czasu kontaktu i unika się wtedy niepożądanych reakcji wtórnych. Jest to szczególnie ważne jeśli mają być uzyskane wyższa wydajność i selektywność produktu oraz zmniejszenie wytwarzania koksu.

Krótki czas kontaktu między cząstkami katalizatora a parami oleju może być osiągnięty rozmaitymi środkami. Na przykład, katalizator może być wtryskiwany w jednym lub więcej punktach wzdłuż długości dolnej lub dennej sekcji pionowej rury.

Podobnie surowka olejowa może być wtryskiwana we wszystkich punktach wzdłuż długości dolnej sekcji pionowego reaktora rurowego a dla strumienia surowki świeżej i obiegowej może być zastosowany różny punkt wtrysku. W tym celu dolna sekcja pionowego reaktora rurowego może stanowić nawet 80% całkowitej długości rury celem zapewnienia ekstremalnie krótkich efektywnych czasów kontaktu powodujących uzyskanie optymalnej konwersji surowek naftowych. Gdy stosuje się zwarte złożo katalizatora można zapewnić wtrysk cząstek katalizatora i/lub surowki olejowej wprost do strefy mieszczącej złożo.

Warunki konwersji przedstawione powyżej dotyczą wytwarzania benzyny jako paliwa do silników spalinowych z zapłonem iskrowym, technologia procesu może być odpowiednio zmieniana aby móc osiągnąć maksymalną produkcję cięższych produktów węglowodorowych takich jak paliwo do silników turbodrzutowych, paliwo do silników wysokoprężnych, olej ogrzewczy i chemikalia w szczególności olefiny i związki aromatyczne.

W procesie katalitycznym, niewielkie ilości nielotnych substancji węglowych lub „koksu” osadzają się na cząstkach katalizatora. Koks zawiera wysoko skondensowane węglowodory aromatyczne, które zwykle zawierają małą ilość wodoru, to jest około 4—10% wagowych. Kiedy surowiec węglowodorowy zawiera organiczne związki siarki, koks również zawiera siarkę.

W miarę narastania koksu na katalizatorze krakowania aktywność krakowa katalizatora i jego selektywność w wytwarzaniu mieszanek benzynowej pogarszają się. Cząstkom katalizatora można przywrócić większą część pierwotnych zdolności przez usunięcie z nich w odpowiednim procesie regeneracji większości koksu. Przed wejściem do regeneratora, zużyty katalizator, pochodzący z reaktora konwersji ropy naftowej, poddaje się odpędzaniu.

W aparacie odpędowym, który stosuje się w instalacji krakowania katalitycznego w złożu fluidalnym, w zasadzie utrzymuje się reaktor w temperaturze konwersji, czyli w zakresie około 450—650°C, a korzystnie utrzymuje się w nim temperaturę powyżej 465°C.

Korzystnym gazem odpędowym jest para wodna, choć może również być zastosowany azot, zawierający parę wodną lub inny gaz obojętny czy spaliny zawierające parę wodną. Gaz odpędowy wprowadza się ogólnie pod nadciśnieniem co najmniej około 0,7 atm, a korzystnie około

2,5 atm, to jest odpowiednim do osiągnięcia w zasadzie całkowitego usunięcia lotnych związków ze zużytego katalizatora konwersji.

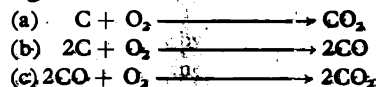
Sposób według wynalazku może być zastosowany w każdej konwencjonalnej technologii regeneracji katalizatora krakowania, jednak korzystnie jest zastosować go do układu regeneracji zawierającego co najmniej jedno zwarte złożo i co najmniej jedną strefę fazy rozcieńczonej.

Odpędzone cząstki zużytego katalizatora mogą wejść do części strefy regeneracji zawierającej złożo zwarte poprzez odpowiednie przewody wychodzące ze strefy odpędzania. Preparaty te mogą być dołączone do dna albo do ścian aparatu, korzystnie blisko górnej części obrotu fluidyzowania zwanego złoża. Połączenia mogą znajdować się również w szczytowej części aparatu regeneracyjnego, jeśli katalizator kontaktowane najpierw w ograniczonej strefie fazy rozcieńczonej z zasadniczo stężym gazem regeneracyjnym.

Regeneracji katalizatora dokonuje się przez spalanie osadów koksu z powierzchni katalizatora, przy użyciu gazu zawierającego cząsteczkowy tlen, takiego jak powietrze.

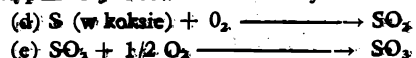
W praktyce przemysłowej stosuje się wiele technik regeneracji, w których osiąga się znaczne przywrócenie aktywności katalizatora w zależności od stopnia usunięcia koksu. W miarę stopniowego usuwania koksu z katalizatora, trudniejsze staje się usunięcie pozostałego koksu, i w praktyce, w wyniku kompromisu ekonomicznego przyjmuje się pośredni poziom przywróconej aktywności katalizatora.

Spalanie osadów koksu z katalizatora wymaga dużych objętości tlenu lub powietrza. Uważa się, że utlenianie koksu można przyjąć w uproszczeniu jako utlenianie węgla i może być przedstawione za pomocą poniższych równań chemicznych; jakkolwiek uważa się, że wynalazek nie ogranicza się do tego:



Reakcje (a) i (b) zachodzą w typowych dla regeneracji katalizatora warunkach, w których temperatura katalizatora może wynosić około 565—790°C i są przykładami wzajemnego oddziaływania chemicznego gaz-ciało stałe przy regenerowaniu katalizatora w podanym zakresie temperatur. Efekt każdego wzrostu temperatury znajduje odzwierciedlenie w podwyższonej szybkości spalania węgla i bardziej dokładnym usuwaniu węgla lub koksu z cząstek katalizatora. Ponieważ podwyższonej szybkości spalania towarzyszy zwiększone wydzielanie się ciepła, jeśli tylko obecny jest w dostatecznej ilości wolny lub cząsteczkowy tlen może zajść reakcja (c) w fazie gazowej. Ta ostatnia reakcja inicjowana jest i rozprzestrzeniana przez wolne rodniki i może być katalizowana.

Spalanie osadzonego na katalizatorze koksu zawierającego siarkę powoduje również powstanie tlenków siarki, i chociaż to nie ogranicza wynalazku spalanie to można przedstawić za pomocą poniższych równań chemicznych:

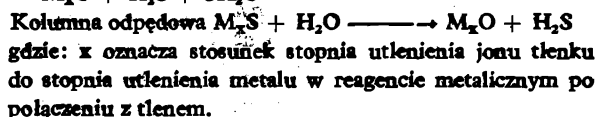
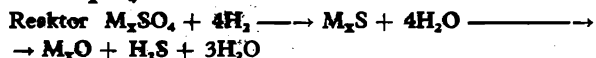
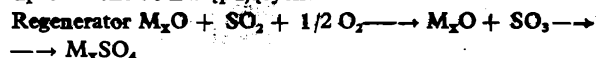


Reakcje (d) i (e) przebiegają również w typowych warunkach regeneracji katalizatora krakowania. Podczas gdy reakcja (d) zachodzi szybko, reakcja (e) zachodzi stosunkowo wolno. Reakcję (e) można katalizować przy użyciu dowolnego katalizatora, który katalizuje powyższą reakcję (c). Sita molekularne adsorbują tlenki siarki, i dlatego też na

katalizatorze krakowania znajdującym się w cząstkach stałych może zajść reakcja (c).

Inne składniki cząstek stałych mogą również adsorbować tlenki siarki. Powstały trójtlenek siarki może następnie reagować z odpowiednim metalem, lub dokładniej z tlenkiem metalu w reagentie metalicznym tworząc stały siarczan metalu w cząstkach stałych. Kiedy cząstki stałe oddziela się od gazów spalinowych strefy regeneracji siarczan metalu w cząstkach stałych zawracany jest do strefy reakcji. W ten sposób nie jest możliwe aby siarka w postaci gazowych tlenków siarki opuściła układ w gazach spalinowych strefy regeneracji.

Siarczan pozostaje na cząstkach stałych, podczas przechodzenia tych cząstek do strefy reakcji krakowania, i w redukującej atmosferze jest przetwarzany na siarczek metalu w reagentie metalicznym i ewentualnie na siarkowodór. W strefie odpędzania za pomocą gazu odpędowego zawierającego parę wodną, konwertuje się siarkę na siarkowodór i dostaje się ona w tej postaci do strumienia odlotowego strefy odpędzania. Reagent metaliczny jest regenerowany tym sposobem i przygotowywany ponownie do reakcji z tlenkami siarki w następnym przejściu przez strefę regeneracji. Siarkowodór może być następnie odzyskiwany z produktami krakingu ze strefy odpędzania, oddzielany i konwertowany do siarki pierwiastkowej konwencjonalnie w dogodnych warunkach. Reakcje zachodzące mogą być uproszczone do następujących:



Reakcje te możliwe są dzięki zastosowaniu katalizatora krakowania typu sita molekularnego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego. Wysoka aktywność krakowania występująca normalnie w katalizatorach typu sita molekularnego pozostaje zasadniczo niezmienną przez obecność albo aktywatora metalicznego albo reagenta metalicznego; tak że oczekiwana konwersja surowca i wydajność produktów krakowych zachodzą razem ze zmniejszeniem się emisji tlenku węgla i tlenków siarki.

Aktywator metaliczny może stanowić ciało stałe umieszczone w strefie regeneracji. Aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba mogą także występować w postaci silnie rozdrobnionej, takiej jak proszek, niezależnie od katalizatora krakowania typu sita molekularnego lub każdego innego nośnika. Aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba mogą być w postaci proszku który miesza się z katalizatorem krakowania węglowodorów i cyrkuluje w całym cyklu procesu krakowania katalitycznego. Na ogół zastosowanie takiego sproszkowanego aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu jest korzystne, ponieważ proszek łatwo jest załadować i posługiwać się nim w procesie. Wielkość cząstek proszku powinna być tak dobrana aby nie dopuścić do segregacji cząstek przy prędkościach fluidyzacji.

Cząstki proszku powinny być tak dobrane, aby nie miały miejsca problemy takie jak nadmierna emisja porwanego pyłu ze złoża, chociaż stosuje się podczas pracy zwykle filtry, cyklony, osadniki i podobne w celu odzyskania większości porwanych pyłów i zawrócenia ich do układu fluidalnego katalitycznego krakowania co zmniejsza straty. Proszek

powinien być dostatecznie odporny na nadmierne ścieranie i degradację sortowanego proszku. Często średnia wielkość średnicy cząstek sproszkowanego aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu z nich wynosi od 0,5 lub 1 do 100 mikronów, najkorzystniej poniżej około 50 mikronów. Zauważono, że cząstki o małych rozmiarach, to jest mające średnią wielkość cząstek mniejszą od około 1 mikrona, na przykład około 0,01—0,5 mikrona, mogą mieć tendencję do tworzenia agregatów o większych rozmiarach. W sposobie według wynalazku agregaty te mogą być stosowane z powodzeniem.

Przykładami sproszkowanego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego, które mogą być zastosowane, są tlenek żelazowy, tlenek żelazawy, tlenek cynku, dwutlenek manganu, tlenek ceru i podobne, dolomit i trimex (produktowany przez firmę Trimex, opisany w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 630 696).

Alternatywnie aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba mogą być wprowadzone na odpowiedni nośnik. Aktywator metaliczny i reagent metaliczny mogą być wprowadzone do substratu jednocześnie lub w różnym czasie tym samym lub różnymi metodami wprowadzania.

Jako nośnik można stosować bezpostaciowy katalizator krakowania lub ciało stałe, które jest w zasadzie obojętne w stosunku do reakcji krakowania i może nim być np. naturalny materiał ceramiczny. W takim przypadku aktywator metaliczny lub reagent metaliczny na nośniku lub oba miesza się z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego.

Wskazane jest by nośnik był porowaty i miał pole powierzchni, łącznie z polem porów na powierzchni, co najmniej około 10 m²/g, najkorzystniej co najmniej około 50 m²/g. Przykładami takich nośników są krzemionka, tlenek glinowy, krzemionka-tlenek glinu i podobne.

Alternatywnie aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba mogą być wprowadzone do katalizatora krakowania typu sita molekularnego lub do jego części, w cząstkach stałych. W tym przypadku aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba mogą być wprowadzone do nośnika katalizatora krakowania podczas produkcji katalizatora, lub mogą być impregnowane w strukturę katalizatora krakowania. W takim przypadku, należy zwrócić uwagę na dobór sposobu wprowadzania, żeby aktywność i selektywność katalizatora krakowania nie uległy niekorzystnym zmianom. Korzystnie jest aby, jeśli katalizator krakowania jest typu posiadającego podstawione jonami miejsca aktywne, wymiana jonów była zakończona przed wprowadzeniem aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego.

W każdym z powyższych przypadków, dokładny mechanizm którym metal lub metale aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu są wprowadzone do katalizatora krakowania typu sita molekularnego, bezpostaciowego katalizatora krakowania lub zasadniczo obojętnej substancji nie jest znany z całkowitą pewnością. Metale mogą wejść w kompleksowe połączenie z materiałem nośnika i innymi składnikami cząstek stałych. Dlatego też, zrozumiałe jest, że użycie terminów „aktywator metaliczny” lub „reagent metaliczny” i „wprowadzony” do substratu oznacza metale takich składników istniejące na materiale nośnika w postaci związanej i/lub w stanie pierwiastkowym.

Aktywator metaliczny i/lub reagent metaliczny mogą być wprowadzane do substratu przez wymianę jonów, nasycanie, lub innymi sposobami — przez łączenie substratu lub jego składnika z roztworem lub roztworami związku lub związków metalu lub metali aktywatora me-

talicznego lub reagenta metalicznego lub obu z nich w ilości właściwej, potrzebnej do uzyskania potrzebnego stężenia aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu w zakresie stosowanym w sposób według wynalazku.

Aktywator metaliczny i/lub reagent metaliczny mogą być łączone z substratem bądź w dowolnym stadium przygotowania podłoża bądź po przygotowaniu tego podłoża. Jednym sposobem wprowadzania jest wymiana jonowa substratu. Na przykład, korzystnie jest wymieniać jonowo krystaliczny glinokrzemian roztworem lub roztworami związku lub związków metalu lub metali w aktywatorze metalicznym lub reagencie metalicznym lub w obu, a następnie łączyć produkt wymieniony jonowo z porowatym nośnikiem katalizatora krakowania.

Użyteczna jest także wymiana jonowa krzemianowych ciał stałych lub glin roztworem lub roztworami związku lub związków metalu lub metali w aktywatorze metalicznym lub reagencie metalicznym lub w obu z nich. Związki odpowiednie do tego celu obejmują halogenki metali, najkorzystniej chlorki, azotany, halogenki, amin tlenki, siarczany, fosforany i inne nieorganiczne sole rozpuszczalne w wodzie, a także karboksylany metali zawierające 1—5 atomów węgla, oraz alkoholany.

Charakterystyczne przykłady obejmują chlorek palladu, kwas chloroplatynowy, chlorek pięcioaminorutenu, chlorek osmu, kwas nadrenowy, dwuoksodwuamino(etylenodwuamino)ren., chlorek rodu i tym podobne.

Inny sposób sporządzania aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu do użycia w sposób według wynalazku stanowi impregnacja odpowiedniego nośnika związkiem lub związkami metalu lub metali w aktywatorze metalicznym i/lub reagencie metalicznym rozpuszczalnymi lub dyspersyjnymi w wodzie lub rozpuszczalniku organicznym lub rozproszone w nich.

Impregnację można przeprowadzać dowolnym sposobem, który nie zniszczy struktury substratu. Aktywator metaliczny, reagent metaliczny lub oba mogą być wprowadzane na obojętny dla krakowania węglowodorów nośnik, na katalizator krakowania typu sita molekularnego lub na bezpostaciowy katalizator krakowania.

Impregnacja różni się do wymiany kationitowej. Impregnacja powoduje większe osadzanie i pierwotną asocjację fizyczną na powierzchni substratu, podczas gdy wymiana jonowa daje w rezultacie pierwotną asocjację chemiczną i większą dyfuzję, i tym samym mniejsze osadzanie powierzchniowe. Podczas impregnacji osadza się i zachodzi tylko nieznaczna wymiana jonowa pomiędzy metalem i podłożem. Podczas impregnacji podłoża w aktywatorze metalicznym lub reaktorze metalicznym lub w obu może być obecny metal lub metale albo w postaci rozpuszczalnego w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych lub dyspersyjnego w wodzie lub w rozpuszczalnikach organicznych związku lub związków w ilości lub ilościach wystarczających do wprowadzenia żądanych ilości metalu lub metali na substrat, podczas kontaktowania się z substratem. Mieszaną taką można osuszyć celem usunięcia rozpuszczalnika pozostawiając aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba, osadzone na substracie.

Korzystne jest stosowanie w roztworze impregnującym soli azotanowych rozpuszczalnych w wodzie, ponieważ pozostałość z rozkładu termicznego soli azotanowych jest stosunkowo nieszkodliwa dla aktywności katalizatora krakowania węglowodorów. Można stosować również sole chlorowcowe i siarczany metalu, który ma być impregnowany, jednakże, ponieważ chlorowiec lub siarczek mogą

wydzielać się podczas rozkładu termicznego soli i mogą szkodzić aktywności katalizatora krakowania węglowodorów, sole te są najczęściej stosowane przy osadzaniu aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu na podłożach, które są zasadniczo obojętne dla reakcji krakowania i które w zasadzie nie oddziałują ujemnie na reakcję krakowania węglowodorów.

Inną metodę fizycznego osadzania aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu na podłożu w szczególności na podłożach porowatych takich jak krystaliczne glinokrzemiany, stanowi adsorbacja nierozpuszczalnego w płynach związku lub związków metalu lub metali w aktywatorze metalicznym lub reagencie metalicznym lub obu z nich na substracie powstałym przez termiczny lub chemiczny rozkład związku lub związków.

Substrat może być aktywowany przez ogrzewanie celem usunięcia całej zaadsorbowanej wody, a następnie kontaktowany ze związkiem lub związkami, ulegającymi rozkładowi w płynach, metalu lub metali w aktywatorze metalicznym lub reagencie metalicznym lub obu, adsorbując w ten sposób związek lub związki na substracie. Typowymi takimi związkami są karbonylki metali, alkiometale, lotne halogenki metali i tym podobne. Zaadsorbowany związek lub związki można następnie zredukować termicznie lub chemicznie do stanu aktywnego, pozostawiając w ten sposób aktywny aktywator metaliczny lub reagent metaliczny lub oba rozproszone jednolicie na substracie. Redukcji termicznej można dokonywać na przykład w strefie regeneracji podczas procesu regeneracji.

Zarówno impregnację jak i adsorbację na podłożu można prowadzić przed wprowadzeniem go do cyklu procesu krakowania. Jednakże korzystnie jest również wprowadzić związek lub związki metalu lub metali w aktywatorze metalicznym lub reagencie metalicznym lub obu do odpowiedniego stadium procesu krakowania i wprowadzić go do substratu in situ. Taki związek lub związki można wprowadzać w postaci albo rozpuszczalnej w wodzie lub naftcie albo rozproszonej oraz w stanie stałym, ciekłym lub gazowym do dowolnego etapu cyklu procesu krakowania przez co można uzyskać dobre rozprzestrzenienie cząstek ciała stałego. Na przykład, związek taki lub związki można zmieszać w strefie reakcji albo z surowcem albo z gazem fluidyzacyjnym albo w strefie regeneracji z gazem regeneracyjnym, olejem lub wodą lub z gazem odpędzającym w strefie odpędzania, albo też można go wprowadzić jako osobny strumień.

Odpowiednimi związkami do wprowadzania in situ są sole metali, związki metaloorganiczne, dwuketoniany metali, karbonylki, metaloceny, kompleksy olefin o 2—20 węglach, kompleksy acetylenowe, kompleksy alkilohalogenoarylofosfiny i karboksylaty o 1—20 węglach. Właściwymi przykładami tych związków są acetyloacetonyplatyny tris(acetyloacetono)rod (III), trójkarbonylek trójjodoirynu (III), trójkarbonylek cyklopentadienylurenu (I), rutenocen, dimer dwukarbonylku cyklopentadienylusodu (I), dimer dwuchloro jednoetylenopalladu (II), cyklopentadienylod jednoetylenorodu (I), dwufenyloacetylenobis (trój-fenylofosfino) platyna (O), bromoetylobis (trójetylofosfino) pallad (II), tetrakis (trójfenylofosfino) pallad (O), chlorokarbonylobis (trójfenylofosfino) iryd (I), octan palladu, nftenian palladu, dwumetylocynk i dwuetylocynk.

Celem osiągnięcia zmniejszonej emisji tlenku węgla i tlenku siarki właściwą aktywność i trwałość można łatwo osiągnąć przez wprowadzenie co najmniej jednego aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego do

cyklu procesu krakowania i wprowadzenia go do cząstek stałych in situ, niż przez łączenie go z katalizatorem krakowania podczas wytwarzania katalizatora krakowania.

Zastosowanie co najmniej jednego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego w cyklu procesu krakowania i wprowadzanie go in situ, jako działanie odwrotne do łączenia go z katalizatorem krakowania podczas otrzymywania katalizatora krakowania, wydaje się dawać większe zmniejszenie emisji tlenu węgla i tlenków siarki w gazach spalinowych strefy regeneracji.

Wprowadzenie co najmniej jednego aktywatora metalicznego i reagenta metalicznego podczas cyklu krakowania jest również korzystne, z tego względu że kontrola potencjalnie szkodliwych wpływów takiego aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego na reakcję krakowania może być utrzymywana w większym stopniu, ponieważ szybkość i/lub ilość takiego aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego wprowadzonego do cyklu krakowania można zmieniać. Taki aktywator metaliczny i/lub reagent metaliczny, połączony z katalizatorem krakowania przed wprowadzeniem katalizatora do obiegu w procesie krakowania można utracić w postaci drobnych ziarenek w wyniku ścierania z katalizatorem krakowania.

Dodawanie aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego do cyklu krakowania i wprowadzanie go do cząsteczek stałych in situ, pozwala na utrzymanie żądanej ilości aktywatora metalicznego i/lub reagenta metalicznego na częściach zewnętrznych lub dostępnych cząstek stałych.

Inna metoda wiąże się z wprowadzaniem aktywatora metalicznego lub reagenta metalicznego lub obu z prekursorem podłoża, na przykład z żelazem krzemionkowym lub żelazem krzemionka-tlenek glinowy, przed suszeniem rozpryskowym lub innymi fizycznymi sposobami formowania, jak również suszeniem prekursora w celu otrzymania substratu. Powstałą masę substratu można prażyć w celu utworzenia materiału aktywnego. Alternatywnie można zastosować obróbkę cieplną w cyklu krakowania.

W najkorzystniejszej wersji wynalazku, aktywator metaliczny stosuje się początkowo w połączeniu fizycznym z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego i jest on dobrany z grupy zawierającej sól, metale ziem rzadkich, ich związki i mieszaniny.

W praktyce metal lub metale aktywatora metalicznego można łączyć z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego dowolną metodą ale taką która nie powoduje chemicznego włączenia takiego metalu lub metali do krystalicznej części glinokrzemianowej katalizatora krakowania. Zatem, w tej wersji, reagent metaliczny nie może być wprowadzony do katalizatora krakowania typu sita molekularnego drogą wymiany jonowej. Jednakże za wyjątkiem wymiany jonowej na katalizatorze krakowania typu sita molekularnego, wyżej wymienione techniki wprowadzania aktywatora metalicznego do substratu są ogólnie rzecz biorąc stosowane w praktyce.

Główną zaletą sposobu według wynalazku jest uzyskiwanie niezwykle niskiej zawartości tlenu węgla w strumieniu gazu odlotowego. Podczas gdy gazy spalinowe z konwencjonalnej regeneracji katalizatorów krakowania zawierają około 6—10% tlenu węgla, podobną ilość dwutlenku węgla i bardzo mało tlenu, to zawartość tlenu węgla w gazie z tego procesu regeneracji może utrzymywać się poniżej około 2% objętościowych, na przykład około 500—1000 części objętościowych na milion.

W sprzyjających okolicznościach zawartość ta jest nawet niższa, na przykład w zakresie 0—500 części objętościowych

na milion. To niskie stężenie tlenu węgla w strumieniu gazu pozwala na bezpośrednie wypuszczanie gazów odlotowych do atmosfery z zachowaniem zgodności z normami dotyczącymi zanieczyszczania powietrza atmosferycznego.

Dowolne pozostałości tlenu węgla mogą być spalane, u wylotu z komina regeneracyjnych gazów spalinowych jeśli to będzie wymagane. Ta cecha wynalazku dodatkowo pozwala na zmniejszenie wydatków inwestycyjnych, niezbędnych w innych przypadkach na instalację kotłów tlenu węgla w połączeniu z urządzeniami typu turbinowego lub na inne środki dla częściowego odzyskiwania energii wytworzonej przez późniejsze utlenianie tlenu węgla, dla zachowania zgodności z istniejącymi normami dotyczącymi jakości powietrza atmosferycznego, zwłaszcza emisji tlenu węgla.

Sposób według wynalazku daje dodatkowe korzyści. Korzyści te dotyczą problemu bilansu ciepła i dopalania. Głównym często spotykanym problemem dla którego poszukuje się praktycznie rozwiązania, zwłaszcza w odniesieniu do regeneracji katalizatora fluidalnego, jest zjawisko znane jako „dopalenie”, opisane na przykład w publikacji Hengstebeck'a p.t.: Petroleum Processing, McGraw-Hill Book Co., 1959, str. 160 i 175 oraz omówione w piśmie Oil and Gas Journal, tom 53, (nr 3), 1955, str. 93—94. Opisane tam dalej idące spalanie tlenu węgla na dwutlenek węgla, według wysoce egzotermicznej reakcji (c) przedstawionej powyżej. Dopalenie było chętnie eliminowane z procesów regeneracji katalizatorów, dlatego że mogło doprowadzać do powstania bardzo wysokich temperatur które mogły niszczyć aparaturę i powodować stałą deaktywację cząstek katalizatora krakowania.

W wielu procesach regeneracji katalizatorów fluidalnych zetknięto się z procesem dopalania, a w większości prac w tej dziedzinie opisano liczne środki służące regulacji regeneracji mając na celu uniknięcie dopalania.

Jeszcze niedawno z różnych powodów starano się zwiększyć temperatury regeneracji, opracowano również skomplikowane układy do regulacji temperatur regeneracji. Za pomocą odpowiednich środków służących do kontroli ilości dostarczanego tlenu do stref regeneracji na przykład według opisów patentowych St. Zjednoczonych Am. nr 3 161 583 i 3 206 393 oraz 3 513 087.

W praktyce, przy unikaniu dopalania, gaz spalinowy regeneracji katalizatora zawiera zazwyczaj bardzo małe ilości tlenu i znaczne ilości tlenu węgla i dwutlenku węgla w stosunku niemal równomolowym.

Dalsze spalanie tlenu węgla na dwutlenek węgla jest dobrym źródłem energii cieplnej, ponieważ reakcja (c) jest wysoce egzotermiczna. Dopalenie może przebiegać w temperaturach powyżej około 590°C i wyzwala w przybliżeniu 2420 kcal na kg utlenionego tlenu węgla. Jest to odpowiednikiem około jednej czwartej całkowitej ilości wydzielonego ciepła podczas spalania koksu. Spalanie tlenu węgla można prowadzić w sposób kontrolowany w oddzielnej strefie lub w urządzeniu kotłowym na tlenek węgla, po oddzieleniu gazu odlotowego od katalizatora, na przykład sposobem według patentu St. Zjednoczonych Am. nr 2 753 925, przy wykorzystaniu energii cieplnej wyzwolonej w różnych procesach rafinacji, takich jak wytwarzanie wysokociśnieniowej pary wodnej.

Inne sposoby zastosowania takiej energii cieplnej opisane zostały w opisach patentowych St. Zjednoczonych Am. nr 3 012 962 i 3 137 133 dotyczących napędu turbinowego oraz nr 3 363 993 dotyczącego podgrzewania surowca naftowego.

Procesy odzyskiwania ciepła wymagają oddzielnego i skomplikowanego wyposażenia ale służą do obniżenia odpływu tlenu węgla, jako składnika gazów odlotowych, do atmosfery a więc zabezpieczają przed potencjalnym poważnym niebezpieczeństwem zatrucia powietrza.

Ponadto katalizatory typu krzemionka-tlenek glinowy rozmaitych konwencjonalnie używane przez wiele lat w procesach krakowania węglowodorów ropy naftowej, nie są szczególnie czułe na poziom reszkowego koksu na katalizatorze, pod warunkiem że poziom zawartości koksu nie będzie wyższy od około 5% wagowych.

Katalizatory typu krzemionka-tlenek glinowy zostały jednakże powszechnie wyparte przez katalizatory dodatkowo zawierające jako składnik krystaliczny glinokrzemian i znane jako sita molekularne lub zeolity. Katalizatory zawierające sita molekularne są dużo bardziej czułe na poziom reszkowej zawartości koksu, który silnie oddziałuje zarówno na aktywność katalizatora jak i na jego selektywność konwersji surowca na żądany produkt lub produkty.

Na skutek trudności napotykanym w konwencjonalnych metodach regeneracji katalizatorów służących do usuwania końcowych przyrostów reszkowego węgla, w praktyce poziom koksu zazwyczaj odpowiada zawartości koksu szczytkowego na regenerowanym katalizatorze w zakresie około 0,2—0,3% wagowego.

Ponieważ wzmożona aktywność i selektywność możliwe są do osiągnięcia w katalizatorach krakowania typu sitowego przy niskich zawartościach koksu, stanowi to bodziec do poszukiwania środków dla jeszcze większego obniżenia poziomu zawartości koksu reszkowego. Bardzo pożądaną są poziomy zawartości koksu poniżej około 0,05% wagowych, ale zazwyczaj nie można ich osiągnąć środkami dostępnymi w przemyśle. Wzięcie pod uwagę większych aparatów regeneracyjnych, większych zapasów katalizatora, większych strat ciepła i tym podobnych problemów zniechęca do prób uzyskania takich idealnych poziomów aktywności katalizatora równowagowego.

Korzystny sposób realizacji procesu według wynalazku obejmuje właściwie czynności według schematu regeneracji podanego w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 392. Sposób według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 392 włączony w całości, jako punkt odniesienia, dotyczy ulepszanego procesu krakowania katalizacyjnego, wraz z ulepszonym procesem regeneracji katalizatorów stosowanych we fluidalnej konwersji katalizacyjnej surowców węglowodorowych, w której katalizator jest dezaktywowany przez osadzanie się koksu na powierzchniach katalizacyjnych. Proces ten umożliwia utrzymywanie poziomu zawartości koksu na regenerowanym katalizatorze na krótko niskim poziomie przy jednoczesnym utrzymywaniu najkorzystniejszego bilansu ciepła w jednostce konwertorowej i dostarczaniu strumienia gazu spalnego o krótko niskiej zawartości tlenu węgla. Ciepło ze spalania tlenu węgla absorbowane jest przez regenerowany katalizator i dostarcza części ciepła potrzebnego w strefie konwersji węglowodorów.

W jednej z wersji realizacji sposobu według powyższego opisu patentowego spalanie tlenu węgla na dwutlenek węgla przeprowadza się w zasadzie do końca w urządzeniu regeneracyjnym w stosunkowo rozcieńczonej wtórnej strefie regeneracji katalizatora o temperaturze około 650—815°C, a korzystnie w zakresie około 652—788°C. Temperatura strefy wtórnej może być o około 25 czy 50°C wyższa od temperatury pierwszej strefy regeneracji. Częściowo zregenerowany katalizator ze stosunkowo zwartej

pierwotnej strefy regeneracji może być, w sposób kontrolowany, przepuszczany przez strefę pierwotną w ilości i z szybkością pozwalającą na adsorpcję zasadniczo całej ilości ciepła wywołanego przez spalanie w strefie wtórnej.

Chociaż największą ilość koksu z katalizatora wypala się w strefie pierwotnej, dodatkowe ilości koksu wypala się z częściowo zregenerowanego katalizatora gdy znajduje się on w strefie wtórnej, odzyskując w zasadzie pozbawiony koksu katalizator, nadający się do zawrócenia do poziomu konwersji węglowodorów.

W drugiej wersji realizacji sposobu według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 362, zasadniczo całe spalanie, zarówno utlenianie koksu lub węgla na katalizatorze jak i utlenianie tlenu węgla, zachodzi w pojedynczej strefie regeneracji o stosunkowo zwartej fazie dzięki właściwej regulacji głównie temperatury regeneracji i prędkości przepływu gazu.

Podobnie, kiedy proces według wynalazku prowadzi się w oparciu o realizację metody regeneracji według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 392, większa ilość ciepła wydzielonego podczas spalania tlenu węgla w strefie regeneracji absorbowana jest przez cząstki stałe stosowane w sposobie według wynalazku, które zawierają katalizator krakowania i dostarcza część ciepła potrzebnego w strefie krakowania. Zaletą takiej realizacji sposobu według wynalazku jest możliwość spalania znacznej ilości koksu lub tlenu węgla w strefie fazy zwartej, jeśli taka występuje, w której to strefie znajduje się znacznie zwiększona w porównaniu ze strefą fazy rozcieńczonej, jeśli ta występuje, ilość cząstek stałych, w celu rozproszenia wytworzonego ciepła. W miarę zwiększania udziału spalania w strefie fazy zwartej, wydzielanie ciepła w strefie fazy rozcieńczonej znacznie się zmniejsza, a więc potrzeba intensyfikacji ruchu cząstek stałych w strefie fazy rozcieńczonej w celu zaabsorbowania powstałego ciepła zostaje zmniejszona lub wyeliminowana.

W praktycznej realizacji, sposób obejmuje użycie cząstek stałych według wynalazku, które zawierają katalizator krakowania typu sita molekularnego i mogą również zawierać aktywator metaliczny oraz reagent metaliczny w układzie, który podtrzymuje niemal całkowite spalanie tlenu węgla. Uzyskane niskie poziomy zawartości koksu w katalizatorze są niższe od około 0,2% wagowych, korzystnie niższe od około 0,05% wagowych. Sposób ten może dawać w rezultacie gazy spalinowe o poziomach zawartości tlenu węgla niższych od około 0,2% objętościowych, na przykład około 500—1000 części na milion, a nawet w granicach 0—500 części na milion. Sposób zapewnia również odzyskiwanie wytworzonego ciepła przez bezpośrednie przekazywanie w strefie regeneracyjnej cząstkom stałym.

W takiej realizacji, gaz fluidyzacyjny w strefie zwartej regeneratora może mieć prędkość, na przykład w zakresie około 0,06—1,2 m/s, korzystnie około 0,15—0,9 m/s. Gaz regeneracyjny, służący do fluidyzacji złoża zwartej, zawiera wolny lub cząsteczkowy tlen. Ilość tlenu podawanego do regeneratora jest nieco większa niż wymagana do całkowitego spalania koksu (węgla i wodoru) na dwutlenek węgla i parę wodną. Nadmiar tlenu względem ilości wymaganej może zmieniać się w granicach około 0,1—25% teoretycznego, stechiometrycznego zapotrzebowania tlenu przy całkowitym spalaniu koksu, ale korzystnie nie powinien być większy niż około 10%. Na przykład, gdy stosuje się powietrze jako gaz regeneracyjny, 10% nadmiar powietrza zapewnia tylko 2% objętościowe tlenu w strumieniu odlotowym zużytych gazów. Stężenie cząsteczkowego lub

wolnego tlenu oraz tlenku węgla w każdym punkcie regeneratora należy utrzymywać poza zakresem wybuchowości w panujących tam warunkach, przy czym korzystnie stężenie tlenku węgla winno być mniejsze niż dolna granica wybuchowości w tych warunkach. Eliminuje to ryzyko wybuchu.

Oprócz wolnego lub cząsteczkowego tlenu, gaz regeneracyjny może zawierać gaz obojętny lub rozcieńczający taki jak azot, para wodna itd. gaz zawracany z gazów odlotowych regeneratora itp. Stężenie tlenu w gazie regeneracyjnym na wlocie do regeneratora wynosi często około 2–30% objętościowych, korzystnie 5–25% objętościowych. Ponieważ jako źródło tlenu stosuje się tradycyjnie powietrze, większą część gazu obojętnego może stanowić azot. Gaz obojętny może służyć do rozproszenia nadmiaru ciepła ze spalania koksu z katalizatora.

Źródłem gorącego, obojętnego gazu jest gaz odlotowy z regeneratora. Część tego gazu można zawracać do regeneratora i łączyć, na przykład, z dostateczną dla zapewnienia żądanej zawartości tlenu, ilością powietrza lub innego zawierającego tlen gazu. W ten sposób można użyć gaz zawracany do bezprzeponowej wymiany ciepła celem podniesienia temperatury gazu regeneracyjnego, co zapewni dalszą oszczędność ciepła w układzie.

Cząstki stałe fazy rozcieńczonej można częściowo przesyłać do strefy separacji, którą zwykle stanowi wiele stopni separacji w cyklonach, z której cząstki stałe można przez pochylony przewód zawrócić bezpośrednio do strefy złoża zwartego a zużyte gazy regeneracyjne i spalinowe gromadzić w komorze naporowej i odbierać celem odzyskania w odpowiednim urządzeniu ich ciepła. Metody odzysku ciepła z gazów spalinowych obejmują wytwarzanie pary, odpędzanie zużytego katalizatora, przeponową wymianę ciepła z różnymi strumieniami rafineryjnymi jak surowka zwykłego procesu konwersji, oraz stosowanie tych gazów w rozmaitych urządzeniach suszących i odparowujących.

Na załączonym rysunku fig. 1 i 2 przedstawiają rzuty pionowe, częściowo w przekroju, aparatów stosowanych w sposobie według wynalazku do regeneracji katalizatora przy wykorzystaniu technologii regeneracji według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 392. Aparaty takie można zastosować z korzyścią w wielu istniejących jednostkach do krakowania węglowodorów naftowych, szczególnie w jednostkach fluidalnego krakowania katalitycznego posiadających rozmaite przestrzenne urządzenia z sekcjami krakowania, odpędzania i regeneracji.

Fig. 1 przedstawia jedną z wersji realizacji wynalazku, w której zastosowano wprowadzanie odpędzonego, zużytego katalizatora, przesyłanego z reaktora krakowania (nie pokazanego), od dołu regeneratora. Cząstki stałe, zawierające zużyty katalizator impregnowany aktywatorem metalicznym oraz reagent metaliczny, pochodzące ze strefy odpędzania połączonej z odprowadzaniem katalizatora z reaktora, doprowadza się od dołu aparatu regeneracyjnego 1. Cząstki stałe płyną w górę przewodami doprowadzającymi 2 i 3 oraz wprowadzane są do złoża zwartego poprzez głowice rozdzielcze 4 i 5. Złoże zwarte utrzymuje się w dolnej sekcji 6 regeneratora i obejmuje obszar do powierzchni międzyfazowej 7. Cząstki stałe fazy zwartej są fluidyzowane przez strumień powietrza przepływającego przewodem 8, przez zawór 9 i przewodem 10, do kołnierza powietrznego 11. Jeśli zajdzie potrzeba równomierny przepływ powietrza przez strefę regeneracji można osiągnąć przy użyciu dodatkowych, nie pokazanych na rysunku, kołnierzy powietrznych.

Zapoczątkowanie spalania koksu, zawartego na zużytym katalizatorze, odbywa się w obrębie złoża zwartego. Wyższe temperatury można osiągnąć przez chwilowe spalanie w złożu strumienia oleju do pochodni, na przykład oleju dekantowanego. Olej ten może być podawany przewodem 12, przez zawór 13 i przewód 14 zakończony dyszą umieszczoną powyżej kołnierza powietrznego 11. Przy szybkościach fluidyzujących powietrze stale porusza niewielkie ilością cząstek stałych w górę, do strefy fazy rozcieńczonej. Strefa ta zajmuje górną sekcję 15 regeneratora, to jest sekcję ponad powierzchnią między fazową. Spalanie koksu trwa dalej w strefie fazy rozcieńczonej a silnie zużyty gaz, wraz z porwanymi cząstkami stałymi, podaje się do cyklonów 20 i 21 pierwszego stopnia separacji. Wciążność cząstek stałych ulega separacji w cyklonach pierwszego stopnia i odprowadza się pochylonymi przewodami 22 i 23 do strefy fazy zwartej. Gazy i pozostające cząstki stale przepływają przewodami międzystopniowymi 24 i 25 do cyklonów 26 i 27 drugiego stopnia separacji, gdzie w zasadzie wszystkie pozostające jeszcze cząstki stale oddziela się i odprowadza pochylonymi przewodami 28 i 29 do złoża zwartego. Znacznie zużyty gaz do wypalania koksu przepływa następnie przewodami 30 i 31 do zbiornika naporowego 32, a w końcu wypływa z regeneratora przewodem 33. Ciepło tego gazu odlotowego może być odebrane przez parę wodną lub wykorzystane do wytwarzania pary technologicznej (nie pokazanej). Cząstki stałe zawierające zregenerowany katalizator odbiera się i zwraca do reaktora krakowania za pomocą rur cieniów 34 i 35 dołączonych do głowic zbiorczych 36 i 37.

Jakkolwiek ilość powietrza do wypalania powinna nadmiar tlenu większy niż wymagana do całkowitego spalania koksu osadzonego na cząstkach katalizatora na parę wodną i dwutlenek węgla, spalanie koksu w złożu zwartym może być nieskalowite w jednej z wersji realizacji wynalazku, w której stosuje się technologię regeneracji według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. Nr 3 909 392. W tym przypadku, gazy spalinowe pochodzące ze stref fazy zwartej zawierają znaczną ilość tlenku węgla, jak również dwutlenku węgla i tlenu. Pozostający na katalizatorze koks i tlenek węgla ulegają w zasadzie całkowitemu spalaniu w strefie fazy rozcieńczonej z wydzielaniem dużej ilości ciepła. Gdy tlenek węgla spala się w strefie rozcieńczonej, w dużej części strefy fazy rozcieńczonej wystąpi obszar wysokiej temperatury, a zwłaszcza w miejscu w przybliżeniu oznaczonym „X”. Miejsce to można oglądać przez widelnik (nie pokazany) w ścianie pionowej.

Regulację temperatury regeneracji w obrębie strefy fazy rozcieńczonej osiąga się częściowo przez absorpcję ciepła przez cząstki stałe, które albo unoszone są w górę przez odpływający strumień gazu spalinowego albo maszyną w górę ze złoża zwartego przez rurę ekscentryczną 40 i głowicę rozdzielczą 41, z której cząstki stałe rozpręża się do strefy fazy rozcieńczonej.

Cząstki stałe mogą być maszyną za pomocą powietrza, pary wodnej lub innego gazu obojętnego doprowadzane przewodem 42, przez zawór 43 i dyszę 44, której końcówka znajduje się w dolnym końcu rury ekscentrycznej 40. Nadmierne wysokie pomiarowe temperatury w endogowej sekcji regeneratora można jeszcze regulować przez wprowadzanie pary, na przykład przewodami 45 i 46, przez zawór 47, przewód 48 i głowicę pasową 49. Temperaturę w pobliżu zbiornika naporowego można również regulować strumieniem pary wodnej podawanej przez przewód 50, zawór 51 i przewód 52, do kołnierza pasowego 53, który otacza zbiornik naporowy 52. Jeśli wymagane jest dodatkowe

chłodzenie, to można je zapewnić używając strumienia rozpylonej wody (nie pokazanego) który korzystnie można skierować w pobliże międzystopniowych przewodów 24 i 25. Niższe temperatury sprzyjają powstawaniu w strefie regeneracji trwałych związków zawierających metal i siarkę.

Fig. 2 przedstawia inną wersję realizacji wynalazku z zastosowaniem technologii regeneracji według opisu patentowego St. Zjednoczonych Am. No 3 909 392.

Wlot cząstek stałych, zawierających odpędzony zużyty katalizator, aktywator metaliczny i reagent metaliczny, a które przesyłane są z reaktora krakowania, znajduje się z boku regeneratora. Cząstki stałe zawierające zużyty katalizator impregnowany aktywatorem metalicznym i reagentem metalicznym, wchodzą do regeneratora 101 płynąc w dół przewodem doprowadzającym 102 umieszczonym z boku regeneratora aby zapewnić wlot do złoża zwartego, które utrzymuje się w obrębie sekcji dennej 106, trochę poniżej powierzchni międzyczazowej 107. Fluidyzacja cząstek stałych wywołana jest przez powietrze przepływające przewodem 108, przez zawór 109 i przewód 110, do kołnierza powietrznego 111. Dla bardziej równomiernego przepływu powietrza przez strefy regeneracji, można zastosować dodatkowe kołnierze powietrzne (nie pokazane). Jak pokazano na fig. 1, wypalanie koksu z zużytego katalizatora zapoczątkowuje się w strefie fazy zwartej, gdzie temperatury wyższe niż żądane można osiągnąć przez chwilowe spalanie strumienia oleju. Olej ten można podawać przewodem 112, przez zawór 113 i przewód 114 zakończony dyszą.

W celu absorpcji ciepła, szybkość przepływu powietrza fluidyzującego można regulować tak aby w sposób ciągły przenosić cząstki stałe w górę do strefy fazy rozcieńczzonej, która zajmuje górną sekcję 115 regeneratora, to znaczy sekcję ponad powierzchnią międzyczazową 107. Spalanie węgla jak również tlenu węgla może zachodzić dalej w strefie fazy rozcieńczzonej, a silnie zużyte gazy spalinowe wraz z porwanymi cząstkami stałymi odbiera się do cyklonów 120 i 121 pierwszego stopnia separacji. Większość porwanych cząstek stałych ulega oddzieleniu w cyklonach pierwszego stopnia i odbierana jest w dół pochyłymi przewodami 122 i 123 do strefy fazy zwartej. Następnie gazy i pozostałe jeszcze cząstki stałe przepływają międzystopniowymi przewodami 124 i 125 do cyklonów 126 i 127 drugiego stopnia separacji, gdzie w zasadzie wszystkie pozostające cząstki stałe ulegają separacji i przesyłane są w dół pochyłymi przewodami 128 i 129 do złoża zwartego. Silnie zużyty gaz przepływa następnie przewodami 130 i 131 do zbiornika naporowego 132 a w końcu wypływa z regeneratora przewodem 133. Celem zawrócenia do reaktora krakowania, cząstki stałe ze złoża zwartego, zawierające zregenerowany katalizator, usuwa się przewodami ciśnieni 134 i 135, zaopatrzonymi w głowice zbiorcze 136 i 137.

Jak to opisano dla realizacji według fig. 1, tlenek węgla spala się w fazie rozcieńczzonej zapewniając wysoką temperaturę w większej części strefy rozcieńczzonej, a szczególnie w miejscu wskazanym w przybliżeniu przez „X”. Na regulację temperatury regeneracji w strefie fazy rozcieńczzonej duży wpływ ma absorpcja ciepła przez cząstki stałe unoszone w górę przez uchodzący strumień gazu spalinowego. Temperatury w pobliżu zbiornika naporowego, przewodów międzystopniowych i łączących, mogą być, jeśli wymagane obniżone parą wodną podawaną przewodem 150, przez zawór 151 i przewód 152, do kołnierza parowego 153, który otacza zbiornik naporowy 132. Analogicznie

można zastosować urządzenie rozpylające wodę (nie pokazane).

W innych, szczególnie korzystnych wersjach realizacji sposobu według wynalazku, zastosowano aparat przedstawiony na fig. 1 i 2 z istotną zmianą parametrów operacyjnych w porównaniu z wyżej opisanymi realizacjami. W tych korzystnych wersjach szybkości przepływu gazu i doprowadzanie cząstek stałych są tak dobrane, że zasadniczo całe spalanie koksu i tlenu węgla odbywa się w fazie zwartej a ciepło rozpuszcza się w całym złożu. We wszystkich tych przypadkach stabilizacji reakcji spalania szczególnie sprzyja zastosowanie aktywatora metalicznego i skutkiem tego regenerator może pracować w niższych temperaturach lub spalać większe ilości tlenu węgla. Tym samym można zregenerować większą ilość katalizatora krakowania w tej samej temperaturze. Niskie temperatury sprzyjają powstawaniu w regeneratorze trwałych związków zawierających metal i siarkę.

Gdy układ pracuje według jednego z opisanych wyżej dwu pierwszych sposobów realizacji, odzysk ciepła wydzielonego podczas zasadniczo całkowitego spalania koksu i tlenu węgla odbywa się przez absorpcję przez cząstki stałe w obu fazach, a zawrót cząstek stałych do fazy zwartej służy również zabezpieczeniu utrzymania odpowiednio wysokiej temperatury w strefie fazy zwartej. Zawrócone cząstki stałe mogą mieć dodatkowe ciepło służące podniesieniu temperatury strefy fazy zwartej do temperatury, która sprzyja spalaniu dodatkowych ilości osadów koksu, tak że spalanie końcowych pozostałości koksu staje się w zasadzie całkowite.

Gdy układ pracuje tak, że zasadniczo całe spalanie jest zakończone w obrębie fazy zwartej katalizatora, ciepło ulega rozproszeniu w całej fazie w miarę absorbowania przez cząstki stałe w stanie fluidalnym, a końcowe pozostałości koksu ulegają spalaniu. Stosownie do tego, we wszystkich takich realizacjach, cząstki stałe, zawierające zregenerowany katalizator i przepływające z regeneratora z powrotem do reaktora krakowania, posiadają odpowiednie zawartości węgla lub koksu na katalizatorze w zakresie około 0,01—0,10% wagowych, pożądane zawartości w zakresie około 0,01—0,05% wagowych i korzystne w zakresie około 0,01—0,03% wagowych oraz mogą być usunięte z regeneratora przy temperaturach korzystnych dla użycia w reaktorze krakowania.

Wyróżniająca się zaleta tych realizacji sposobu według wynalazku polega ogólnie na dostarczeniu zregenerowanego katalizatora posiadającego podwyższoną aktywność i selektywność bardzo bliskie właściwościom świeżego katalizatora konwersji, zwłaszcza używanego w procesach konwersji odbywających się przy bardzo krótkich czasach kontaktu w reaktorach wznosnych.

Na aktywność krakowania katalizatorów zawierających sira i ich selektywność przy konwertowaniu surowców węglowodnorodowych na żądane produkty silnie sprzyjająco wpływa pogłębione usunięcie resztkowego węgla lub koksu z katalizatora podczas regeneracji.

Niski poziom zawartości koksu jest szczególnie korzystny dla fluidalnego katalizatora krakowania, zawierającego aktywne katalitycznie krystaliczne glinokrzemiany. Skutkiem tego można osiągnąć wyższe stopnie konwersji surowca oraz wyższe wydajności żadanego produktu konwersji. W tym sposobie aktywator metaliczny pomaga w ustabilizowaniu regulacji regeneratora przez regulowanie utleniania tlenu węgla. Co więcej, ryzyko stłumienia utleniania tlenu węgla na skutek spadku temperatury, wzrostu

szybkości przepływu gazu, co może wywołać wybuch, lub zmniejszenia zawartości tlenku węgla, jest znacznie zmniejszone, ponieważ utlenianie tlenku węgla jest aktywowane.

Reagent metaliczny powoduje również możliwość obniżenia temperatur regeneracji i tym samym sprzyja powstawaniu w strefie regeneracji trwałego związku zawierającego metal i siarkę.

W procesach krakowania, w których stosuje się w strefie regeneracji dolną strefę w fazie zwartej i górną w fazie rozcieńczonej, utlenianie tlenku węgla do dwutlenku węgla może zajść w znacznym stopniu, bardzo często w co najmniej 60% dosyć często w około 65—95% lub więcej, aż do całkowitego utlenienia w fazie zwartej regeneratora. Utlenianie w fazie zwartej tlenku węgla do dwutlenku węgla dostarcza ciepła podtrzymującego wypalanie osadów koksu z katalizatora fluidalnego. Co więcej, wraz z utlenieniem w fazie zwartej znacznej części tlenku węgla, mniejsza ilość tlenku węgla musi być spalona w górnej fazie katalizatora fluidalnego i tym samym „dopalenie” i wysokie temperatury wynikające z niekontrolowanego spalania nadmiaru tlenku węgla w górnej części regeneratora, które mogą uszkodzić zastosowane w konstrukcji regeneratora materiały, zanieczyścić gazy spalinowe, kolektory pyłów z gazów odpadowych, na przykład cyklony, i które mogą pomniejszyć aktywność katalizatora, mogą być w dużej mierze zmniejszone lub można ich uniknąć.

Cząstki stałe zawierające cząstki zregenerowanego katalizatora posiadające bardzo niską zawartość resztkowego koksu, odzyskuje się z fazy zwartej i przesyła w temperaturze bardzo bliskiej temperaturze złoża zwartego do reaktora krakowania celem zetknięcia ze świeżą surówką węglowodorową lub jej mieszaniną z zamocowanymi frakcjami węglowodorowymi.

Ponieważ aktywowane utlenianie tlenku węgla, wyzwolonego podczas wypalania osadów koksu katalizatora, może zajść w znacznym stopniu w fazie zwartej, a w korzystnych realizacjach wynalazku zachodzi w zasadzie całkowicie w tej fazie, można zwrócić do reaktora krakowania zregenerowany katalizator o dużo wyższej temperaturze jak również wyższej aktywności niż dotychczasowych konwencjonalnych sposobach.

Wiele jednostek krakowania fluidalnego pracuje na zasadzie równowagi cieplnej, polegającej na od spalaniu koksu celem wydzielienia ciepła potrzebnego w procesie. Jednak w jednostkach takich nie można było wykorzystać w pełni zalet katalizatorów krakowania, szczególnie katalizatorów zeolitowych, które to zalety można szczególnie dobrze wykorzystać w reaktorze wznosnym, gdzie czasy kontaktu między katalizatorami a parami olejów mogą być skrajnie krótkie.

Sposób prowadzenia procesu, który zapewnia wysoką konwersję połączoną z wysoką selektywnością, sprzyja stosowaniu niskiego stosunku katalizatora do oleju w reaktorze wznosnym, co prowadzi do mniejszej ilości koksu dostępnego dla wytworzenia ciepła w regeneratorze przez jego spalanie. W związku z tym zewnętrzne źródło ciepła, jak piec do wstępnego ogrzewania surówki, może być często dodatkowo zastosowane aby podnieść temperaturę katalizatora lub, alternatywnie, jednostka może pracować w niższej temperaturze świeżej surówki.

Tego typu niepożądanych właściwości można uniknąć lub je zmniejszyć dzięki sposobowi według wynalazku, który pozwala na skuteczne odzyskiwanie i przekazywanie do reaktora wznosnego dodatkowych ilości ciepła przez cząstki stałe. Ciepło spalania koksu wynosi w konwencjo-

nalnych procesach około 6700 kcal/kg. Sposób według wynalazku może zwiększyć dostępne ciepło uzyskiwane przez spalanie koksu, do około 9450 lub więcej kcal/kg. To wyższe ciepło spalania wpływa na podniesienie temperatury regeneratora, obniżenie poziomu koksu na zregenerowanym katalizatorze i obniżenie szybkości obiegu cząstek stałych, przy jednoczesnym zapewnieniu lepszej wydajności dla danego poziomu konwersji.

Przykład I. 200 g kalcynowanego równowagowego dostępnego w handlu katalizatora krakingu typu sita molekularnego, zawierającego 5,3% wymienionych jonów wodorowych i ziem rzadkich, krystaliczny glinokrzemian typu Y oraz dwutlenek krzemu-tlenek glinowy, o zawartości 30% wagowych tlenku glinowego, zaimpregnowano 3,90 g roztworu azotanu manganu o stężeniu 50% wagowych i 210 ml wody. Około 80% wagowych katalizatora miało wielkość ziarn 20—75 mikronów. Zaimpregnowaną cząsteczki katalizatora odbierano i suszono w temperaturze około 120°C, po czym kalcynowano przez 3 godziny w temperaturze 676°C. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych manganu.

Przykład II. Postępowano tak samo jak w przykładzie I z tą różnicą, że roztwór impregnacyjny przygotowano z 1,265 g azotanu uranylu rozpuszczonego w 210 ml wody. Zaimpregnowany katalizator suszono w temperaturze około 120°C a następnie kalcynowano przez 3 godziny w temperaturze 650°C. Katalizator zawierał 0,3% wagowych uranu.

Przykład III. Postępowano tak samo jak w przykładzie I z tą różnicą, że roztwór impregnacyjny przygotowano z 0,82 g metawolframanu amonu rozpuszczonego w 210 ml wody. Katalizator suszono w temperaturze 121°C i wypalano przez 3 godziny w temperaturze 650°C. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych wolframu.

Przykład IV. Postępowano tak jak w przykładzie I z tym, że roztwór impregnacyjny przygotowano z 2,35 g azotanu cerowo-amonowego rozpuszczonego w 200 ml wody. Katalizator suszono i wypalano tak jak w przykładzie I. Zawierał on 0,3% wagowych ceru.

Przykład V. Postępowano tak jak w przykładzie I z tym, że jako roztwór impregnacyjny zastosowano 2,73 g sześciowodnego azotanu cynku rozpuszczonego w 200 ml wody. Katalizator suszono i wypalano tak jak w przykładzie I. Zawierał on 0,3% wagowych cynku.

Przykład VI. Powtórzono postępowanie według przykładu I z tą różnicą, że jako roztwór impregnacyjny zastosowano 4,35 g azotanu żelazowego rozpuszczonego w 200 ml wody. Zaimpregnowany katalizator suszono i kalcynowano tak jak w przykładzie I. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych żelaza.

Przykład VII. Postępowano tak samo jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako roztwór impregnacyjny użyto 1,1 g molibdenianu amonu rozpuszczonego w 210 ml wody. Zaimpregnowany katalizator suszono w temperaturze 121°C przez 3 godziny a następnie wypalano w temperaturze 650°C przez 3 godziny. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych molibdenu.

Przykład VIII. Postępowano tak jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako roztwór impregnacyjny zastosowano roztwór 5,0 g siarczanu tytanowego rozpuszczonego w 25 ml wodnego 30% roztworu nadtlenu wodoru, rozcieńczony do 200 ml wodą. Roztwór ogrzewano, aż do całkowitego rozpuszczenia soli tytanowej. Katalizator suszono w temperaturze 120°C, a następnie kalcynowano przez 3 godziny w temperaturze 650°C. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych tytanu.

Przykład IX. Postępowano tak jak podano w przykładzie I z tą różnicą, że jako roztwór impregacyjny użyto 1,2 g tlenku chromowego rozpuszczonego w 200 ml wody. Impregowany katalizator suszono przez 3 godziny w temperaturze 120°C a następnie kalcynowano przez 3 godziny w temperaturze 650°C. Otrzymany katalizator zawierał 0,6% wagowych chromu.

Przykład X. Postępowano tak jak w przykładzie I z tą różnicą, że jako roztwór impregacyjny użyto 2,12 g chlorku cyrkonu rozpuszczonego w 200 ml wody. Zaimpregnowany katalizator suszono w temperaturze 120°C przez 3 godziny a następnie kalcynowano w temperaturze 650°C przez 3 godziny. Otrzymany katalizator zawierał 0,3% wagowych cyrkonu.

Przykład XI. Powtórzono postępowanie według przykładu I z tą różnicą, że jako roztwór impregacyjny zastosowano 0,2506 g 50% roztworu azotanu manganu i 200 ml wody. Zaimpregnowany katalizator suszono w temperaturze 120°C przez 3 godziny a następnie przez 3 godziny kalcynowano w temperaturze 650°C. Otrzymany katalizator zawierał 0,02% wagowych manganu.

Przykład XII. Postępowano tak jak w przykładzie XI z tym, że jako roztwór impregacyjny użyto 1,253 g 50% roztworu azotanu manganowego w 210 ml wody. Otrzymany katalizator zawierał 0,1% manganu.

Przykład XIII. 50 g dostępnego w handlu katalizatora krakowania w stanie równowagi, który został uprzednio wypalony i był wolny od koksu oraz zawierał 2—4% wagowych sita molekularnego w osnowie krzemionka-tlenek glinowy, zaimpregnowano roztworem 5,2 g trójwodorotlenku azotanu magnezowego w 50 ml wody, w ilości dostatecznej, aby całkowicie zwilżyć katalizator. Zwilżony katalizator suszono w temperaturze 120°C przez 3 godziny a następnie wypalano w temperaturze 540°C przez 3 godziny. Katalizator zawierał 1% wagowy magnezu.

Przykład XIV. Postępowano tak jak w przykładzie XIII z tą różnicą, że użyto jedynie połowę podanej w tym przykładzie ilości azotanu magnezowego w celu otrzymania katalizatora o zawartości 0,5% wagowych magnezu.

Przykład XV. 36 g dostępnego w handlu w stanie równowagi katalizatora krakowania, uprzednio kalcynowanego, wolnego od koksu i zawierającego 3,8% wagowych sita molekularnego w osnowie krzemionka-tlenek glinowy zaimpregnowano w trzech porcjach 1,9 kg azotanu magnezowego rozpuszczonego w 12 litrach wody, w ilości dostatecznej jedynie do wypełnienia objętości porów katalizatora. Zwilżony katalizator suszono w temperaturze 121°C a następnie wypalano w temperaturze 538°C przez 3 godziny, otrzymując katalizator o zawartości 0,5% wagowych magnezu na katalizatorze.

Przykład XVI. 100 mg kwasu chloroplatynowego rozpuszczono w 1 litrze wody a 18 ml tego roztworu rozcieńczono dostateczną ilością wody do zwilżenia 300 g dostępnego w handlu, w stanie równowagi, katalizatora krakowania, który został pobrany z jednostki handlowej i następnie kalcynowany w temperaturze 538°C przez okres 5 godzin, oraz zawierał 2,5% wagowych sita molekularnego i 0,6% wagowych sodu. Zwilżony katalizator suszono następnie w temperaturze 121°C przez 3 godziny i kalcynowano w temperaturze 538°C przez 3 godziny. Katalizator zawierał 6 części na milion platyny.

Przykład XVII. 95 g dostępnej w handlu krzemionki zwilżono roztworem 3,22 g wanadzanu amonu i 5 g kwasu szczykowego w 95 ml wody, następnie suszono w temperaturze 120°C przez 3 godziny i kalcynowano w tempera-

turze 540°C przez 3 godziny. Zaimpregnowaną wanadem krzemionkę następnie zwilżono roztworem 9,3 g azotanu miedziowego w 95 ml wody. Zwilżoną krzemionkę suszono w temperaturze 120°C przez 3 godziny i wypalano w temperaturze 538°C przez 3 godziny. Krzemionka zawierała 2,5% wagowego wanadu i 2,5% wagowego miedzi.

Przykład XVIII. 10 g roztworu złożonego z 6,9 g dodatku do oleju smarowego, który zawierał 9,2% wagowych magnezu w postaci wodorotlenku magnezu węglanu magnezowego oraz soli magnezowej kwasu polipropylobenzenosulfonowego rozpuszczonego w lekkim oleju obiegowym ze stadium katalizy, poddano krakowaniu w urządzeniu do krakowania, w skali laboratoryjnej, o złożu fluidalnym z 220 g dostępnego w handlu katalizatora krakowania w stanie równowagi, który zawierał 2,5% wagowych sita molekularnego i około 0,6% wagowych sodu, pobranego z przemysłowej jednostki katalitycznego krakowania w fazie fluidalnej i następnie wypalonego. Olej obiegowy był krakowany w temperaturze 370°C przez 4 minuty. Po przemyciu złoża katalizatora azotem przez 10 minut w temperaturze 677°C złożo katalizatora ochłodzono do temperatury 370°C i powtarzano cykl krakowanie-przemywanie-regeneracja do czasu, aż zawartość magnezu, cynku i fosforu w katalizatorze osiągnęła poziom 1100, 703 i 59 części na milion odpowiednio. Cynk i fosfor były obecne w katalizatorze.

Przykład XIX. Postępowanie według przykładu XVIII powtórzono z następującymi różnicami w cyklu krakowanie-przemywanie-regenerowanie użyto 10 g roztworu zawierającego 6,5 g oleju i 3,5 g dodatku do oleju smarowego zawierającego 1,6% wagowych cynku, 1,3% wagowych fosforu i 4,6% wagowych magnezu. Proces prowadzono do czasu, aż zawartość magnezu, cynku i fosforu w katalizatorze osiągnęła 2400, 1200 i 1097 części na milion, odpowiednio.

Przykład XX. Powtórzono postępowanie według przykładu XIX z tą różnicą, że użyto dostępny w handlu w stanie równowagi katalizator krakowania, który zawierał 3,3% wagowych sita molekularnego w osnowie krzemionka-tlenek glinowy i był pobrany z jednostki przemysłowej katalitycznego krakowania w fazie fluidalnej, a następnie kalcynowany. Cykle krakowanie-wymywanie-regenerowanie prowadzono do czasu, aż zawartość magnezu, cynku i fosforu w katalizatorze wyniosła 4600, 304 i 1136 części na milion odpowiednio.

Przykład XXI. Użyto 7,3 g dodatku do oleju smarowego, który zawierał 8,2% wagowych magnezu, w postaci węglanu magnezowego, wodorotlenku magnezowego i soli magnezowej kwasu polipropylobenzenosulfonowego, w dostatecznej objętości ksyleny do zwilżenia 2000 g dostępnego w handlu w stanie równowagi katalizatora krakowania, który został pobrany z przemysłowej jednostki krakowania katalitycznego i kalcynowany i który zawierał 2,5% wagowych sita molekularnego w osnowie krzemionka-tlenek glinowy i około 0,6% wagowych sodu. Zwilżony katalizator suszono w temperaturze 205°C przez 3 godziny i kalcynowano w temperaturze 540°C przez 20 godzin. Katalizator zawierał 3000 części na milion magnezu.

Przykłady XXII-XXVII. Do przeprowadzenia prób kilku zaimpregnowanych katalizatorów według przykładów I-XXI w celu oznaczenia ich zdolności obniżania emisji tlenku węgla w gazach odlotowych ze strefy regeneracji zastosowano jednostkę regeneracyjną w skali laboratoryjnej. Syntetyczny gaz odlotowy, który składa się z tlenku węgla, tlenu i pary wodnej w ilości 4% objętościowych i 88%

objętościowych azotu, przepuszczano z szybkością około 1000 ml (w temperaturze około 15,5°C) przez stałe, fluidyzowane złożo katalizatora krakowania typu sita molekularnego, zaimpregnowanego metalem, które było utrzymywane w regeneratorze szklanym, otoczonym przez grzejnik w celu zabezpieczenia pożądanej temperatury regeneracji 690°C. Temperaturę katalizatora mierzono za pomocą termopar.

W celu oddzielenia cząsteczek katalizatora porwanych przez gaz uchodzący z regeneratora i zwracania ich do złoża katalizatora zastosowano cyklon. Regenerator pracował przy danych warunkach przez okres 40–90 minut w celu zapewnienia odpowiednio długiego czasu do ustalenia stanu utlenienia metalu na katalizatorze w rzeczywistych warunkach pracy jednostki katalitycznego krakingu. Gaz uchodzący z regeneratora analizowano za pomocą chromatografii gazowej na zawartość tlenu, azotu, tlenku węgla i dwutlenku węgla. Ilość przekształconego tlenku węgla oznaczano jako różnicę między zawartością tlenu węgla w świeżej mieszaninie gazu syntetycznego a gazem uchodzącym z regeneratora.

W przykładach XXII–XXVI zastosowano zaimpregnowany katalizator według przykładów I, IV, V, VI i X a ilość przekształconego tlenku węgla wynosiła odpowiednio 65, 72, 55, 75 i 65% objętościowych. W przykładzie XXVII, w którym zastosowano niezaimpregnowany katalizator według przykładów I, IV, V, VI i X ilość przekształconego tlenku węgla wynosiła 31% objętościowych.

Przykłady XXVIII–XXXI. Kilka z powyższych katalizatorów poddano próbom metodami według norm stosowanych w przemyśle, w mikro jednostkach katalitycznych fluidyzacyjnych, do oznaczeń selektywności katalitycznego krakowania.

W przykładzie XXVIII jako bazę oznaczono niezaimpregnowany katalizator krakowania stosowany w przykładzie I. Miał on mikroaktywność względną 154, współczynnik koksowy 1,0 i stosunek wodoru do metanu w % molowych wynoszący 0,64. W przykładzie XXIX stosowano katalizator impregnowany według przykładu I. Miał on mikroaktywność względną 147, współczynnik koksowy 1,1 i stosunek wodoru do metanu w % molowych wynoszący 1,1–1,2.

W przykładzie XXX zastosowano katalizator wytworzony w przykładzie IV, który miał mikroaktywność względną 150, współczynnik koksowy 1,1, stosunek wodoru do metanu w % molowych 0,9–1,1.

W przykładzie XXXI zastosowano katalizator wytworzony w przykładzie VI, który miał aktywność względną 134, współczynnik koksowy 2,0 i stosunek wodoru do metanu w % molowych 6,5.

Przykłady XXXII–XXXVIII. Postępowano tak samo jak w przykładach XXII–XXVII z tą różnicą że w miejsce impregnowanego katalizatora użyto sproszkowane tlenki metali o wielkości ziarn 5 mikronów i mniejsze w mieszaninie z niezaimpregnowanym katalizatorem według przykładu I.

W tablicy 1 podano użyte sproszkowane tlenki metali, ich ilości i % objętościowe tlenku węgla przekształcone w dwutlenek węgla w przykładach XXXII–XXXV oraz w przykładzie porównawczym XXXVI w którym poza tym, że nie zastosowano tlenku metalu, utrzymywano takie same warunki co w przykładach XXXII–XXXV.

Podobne dane dotyczą przykładu XXXVII i przykładu porównawczego XXXVIII w którym nie zastosowano tlenka metalu, przy innych warunkach takich samych.

Przykłady XXXIX–XL. Postępowano tak jak w przykładach XXII–XXVII z tą różnicą, że syntetyczny gaz odlotowy uzupełniony 1500 częściami na milion dwutlenku siarki w mieszaninie z tlenem i parą wodną w ilości po 4% objętościowych w azocie, w temperaturze 677°C przepuszczano przez regenerator z szybkością 1500 ml/minutę (pomiar w temperaturze 15,5°C), stosowano ultra-fioletowy analizator do ciągłego pomiaru zawartości dwutlenku siarki w gazie odlotowym. Próby porównawcze prowadzono z impregnowanym i nieimpregnowanym katalizatorem według przykładu XVI.

Tablica 1

Przykład	Tlenek metalu	% wagowy tlenku metalu w katalizatorze	% objętościowy przekształconego tlenku węgla
XXXII	dwutlenek manganu	1,0	46
XXXIII	dwutlenek manganu	2,0	51
XXXIV	tlenek żelaza	0,3	34
XXXV	tlenek żelaza	1,0	35
XXXVI	brak	—	28
XXXVII	tlenki metali rzadkich	1	65
XXXVIII	brak	—	33

W przykładzie XXXIX stosowano katalizator nieimpregnowany, a w przykładzie XL stosowano katalizator impregnowany.

W tablicy 2 podano % objętościowy dwutlenku siarki usuniętego z gazów odlotowych ze strefy regeneracji w funkcji czasu, który upłynął od początku doświadczenia. W miarę nasycania się powierzchni katalizatora % objętościowy usuwanego SO₂ zmniejsza się z czasem.

W przykładzie XXXIX ilość siarki w postaci rozpuszczalnego siarczanu na katalizatorze przed eksperymentem wynosiła 55 części na milion a po próbie 368 części na milion co odpowiada odzyskaniu 76% wagowych siarki usuwanej z gazu regeneracyjnego.

W przykładzie XI ilość siarki w postaci rozpuszczalnych siarczanów na katalizatorze przed próbą wynosiła 111 części na milion a po próbie 733 części na milion co odpowiada odzyskaniu na katalizatorze 91% wagowych siarki odebranej ze strefy regeneracji.

Przykłady XLI–XLII. Postępowano tak jak w przykładach XXXIX–XL. W porównawczych próbach zastosowano mieszaniny katalizatora krakowania typu sita molekularnego i różne ilości tlenku glinowego impregnowanego wanadem i miedzią, wytworzone według przykładu XVII.

W przykładzie XLI zmieszano 10 g tlenku glinowego impregnowanego wanadem i miedzią z 90 g dostępnego w handlu w stanie równowagi katalizatora krakowania który zawierał 3,3% wagowych sita molekularnego, które pobrano z przemysłowej jednostki krakowania katalitycznego w fazie fluidalnej i wypalano w temperaturze 540°C przez 5 godzin. Szybkość przepływu syntetycznego gazu odlotowego wynosiła 854 cm³/minutę (mierzona w temperaturze 15,5°C).

W przykładzie XLII zmieszano 0,5 g tlenku glinowego impregnowanego wanadem i miedzią z przykładu XVII z 49,5 g tego samego kalcynowanego katalizatora krakowania w stanie równowagi, stosowanego w przykładzie XLI. Szybkość przepływu syntetycznego gazu odlotowego wynosiła 513 cm³/minutę (mierzona w temperaturze 15,5°C). Ilość SO₂ usuniętego z gazu odlotowego, w % objętościowych podano w tablicy 2.

Tablica 2

Przykład czas	% objętościowy usuniętego dwutlenku siarki								
	XXXIX	XL	XLI	XLII	XLIII	XLIV	XLV	XLVI	XLVII
0—10	86—70	98	100	82	78—63	85—82	92—91	36—24	60—49
10—20	70—52	98—95	100	57	63—43	82—78	91—89	24—16	49—39
20—30	52—43	95—85	100	48	43—32	78—74	89—88	16—14	39—33
30—40	43—35	85—76	100	43	32—27	74—70	88—87	14—13	33—30

Przykłady XLIII-XLVII. Postępowano tak jak w przykładach XXXIX-XL. Na etapie regeneracji temperatura wynosiła 677°C. Przykład XLIII był przykładem porównawczym, w którym stosowano szybkość przepływu mieszaniny syntetycznego gazu odlotowego 1084 ml/minutę oraz katalizator nieimpregnowany stosowany w przykładach XVIII-XIX, podczas gdy przykłady XLVI-XLV dotyczą katalizatora impregnowanego wyprodukowanego w przykładach XVIII-XIX odpowiednio i szybkości przepływu mieszaniny syntetycznego gazu odlotowego 989 i 1014 ml/minutę odpowiednio. Przykład XLVI jest przykładem porównawczym z katalizatorem nieimpregnowanym stosowanym w przykładzie XX, XLI i XLII, szybkością przepływu mieszaniny syntetycznego gazu odlotowego 992 ml/minutę. Ilość usuniętego dwutlenku siarki z gazu odlotowego podano w tablicy 2 w % objętościowych.

Przykłady XLVIII-L. Próby katalitycznego krakingu fluidalnego w skali laboratoryjnej prowadzono z olejem gazowym jako surowcem, przy czym olej ten zawierał 2,4% wagowych siarki w postaci organicznych związków siarki.

W porównawczych próbach krakowania, przy jednakowo surowych warunkach krakowania w przykładach XLVIII-L z kalcynowanym, niezaimpregnowanym katalizatorem w stanie równowagi stosowanym w przykładzie XIII oraz z katalizatorami impregnowanymi wytworzonymi w przykładach XIII-XIV odpowiednio, mierzono ilość dwutlenku siarki uwolnionego z odpędzonego, zdezaktywowanego katalizatora po następnej regeneracji i obliczano siarkę w stosunku do katalizatora w częściach na milion wagowo.

W przykładzie XLVIII ilość siarki usuwalnej z katalizatora nie zawierającego magnezu wynosiła 134 części na milion objętościowo. W przykładzie IL ilość siarki usuwanej z katalizatora zawierającego 1% wagowy magnez wynosiła 52 części na milion, obniżenie o 61%. W przykładzie L ilość siarki usuwanej z katalizatora zawierającego 0,5% wagowych magnezu wynosiła 73 części na milion, obniżenie o 46%.

Przykłady LI-LII. Przeprowadzono próby porównawcze krakowania oleju gazowego zawierającego 2,54% wagowych siarki, w jednostce krakowania — regenerowania o ruchu ciągłym typu opisanego w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 502 574, z zastosowaniem niezaimpregnowanego oraz impregnowanego katalizatora wytworzonego w przykładzie XXI. Przykład LI prowadzono z katalizatorem nieimpregnowanym a przykład LII pro-

wadzono z katalizatorem impregnowanym. Warunki pracy oraz skład gazów odlotowych ze strefy regeneracji podano w tablicy 3.

Przykłady LIII-LIV. Półtechniczne próby cyklicznego fluidalnego procesu krakowania prowadzono z olejem gazowym, zawierającym 2,4% wagowych siarki, jako surowcem. Jako katalizator stosowano katalizator impregnowany i nieimpregnowany wytworzony w przykładzie

XV. Przykłady LIII i LIV dotyczą odpowiednio katalizatora nieimpregnowanego i impregnowanego. Warunki robocze oraz skład gazu odlotowego ze strefy regeneracji podano w tablicy 3. Zastosowanie katalizatora impregnowanego pozwoliło na obniżenie o 57,5% emisji dwutlenku siarki w gazach odlotowych z regeneratora. Stopień konwersji i wydajność produktu były dla obu katalizatorów identyczne.

Przykłady LV-LVI. W przykładzie LV próbom krakowania podano olej gazowy o zawartości siarki 1,67% wagowych. Próby przeprowadzono w jednostce przemysłowej fluidalnego, katalitycznego krakowania z reaktorem wznoszącym. Regenerację prowadzono w jednostce tradycyjnej. Stosowano dostępny w handlu w stanie równowagi katalizator krakowania typu sita molekularnego o zawartości 2,5% wagowych sita molekularnego i około 0,6% wagowych sodu.

W przykładzie LVI w tej samej jednostce przemysłowej poddano krakowaniu jako surowiec drugi olej gazowy o zawartości siarki 1,68% wagowych, przy zastosowaniu takiego samego sposobu postępowania i takiego samego katalizatora krakowania, ale katalizator był dodatkowo impregnowany magnezem i cynkiem. Magnez i cynk osadzono na katalizatorze przez wprowadzenie do strefy reakcji siarczanu magnezowego i dwualkilodwutiofosforanu cynkowego, w niewielkim stężeniu w surowcu, w postaci dodatku do oleju smarowego. Po kilku godzinach takiego podawania na katalizatorze krakowania stężenie magnezu wzrosło do 0,3% wagowych. Warunki robocze i skład gazów odlotowych ze strefy regeneracji podano w tablicy 3.

Przykłady LVII-LVIII. Krakowaniu poddano olej gazowy o zawartości siarki 0,26% wagowych w przemysłowej jednostce fluidalnego katalitycznego krakowania z reaktorem wznoszącym i z tradycyjnym rozwiązaniem etapu regeneracji.

W przykładzie LVIII stosowano dostępny w handlu, w stanie równowagi katalizator krakowania typu sita molekularnego, zawierający 2,5% wagowego sita molekularnego i 1,01% wagowego sodu. Sód osadzono na katalizatorze przez wprowadzanie z surowcem wodnego roztworu chlorku sodowego.

W porównawczym przykładzie LVII krakowaniu poddawano olej gazowy o zawartości siarki 0,28% wagowych w obecności tego samego katalizatora co w przykładzie LVIII ale nie impregnowanego rodem i w warunkach takich samych co podane uprzednio. Warunki pracy i skład

Tablica 3

Przykład	LI	LII	LIII	LIV	LV	LVI	LVII	LVIII	LIX	LX
Warunki krakowania:										
Temperatura krakowania, °C	538	583	520	521	523	521	493	496	509	499
Całkowita szybkość zasilania, hl/dobę	0,55 ¹	0,55 ¹	10,8 ¹	10,6 ¹	30945	29435	14560	15705	33988	30250
Stosunek prze-robu	1,0	1,0	1,0	1,0	1,07	1,25	1,12	1,11	1,07	1,01
Szybkość krążenia katalizatora, ton/minutę	3,77 ¹	3,77 ¹	122 ¹	118 ¹	26,4	23,95	16,33	16,33	22,6	24,22
Stosunek wago-wy katalizatora do oleju	7	7			5,3	5,2	7,2	6,7	4,2	5,2
Warunki odpędzania:										
Temperatura odpędzania, °C	538	538	519	520	521	518	490	468	529	496
kg pary/tony katalizatora	10	10	9,3	9,65	4,3	4,7	4,6	5,5	4,1	4,1
Warunki regeneracji:										
Temperatura złoża gęstego, °C	649	649	586	587	687	707	646	562	705	718
Szybkość powietrza do spalania, kg/godzinę	0,0345	0,0345	8,58	8,72	187050	221100	83080	81265	178420	206570
Skład gazu odlotowego ze strefy regeneracji:										
CO ₂ % molowy	10,0	10,5	3,9	4,5	13,0	14,0	11,8	11,0	17,4	15,8
CO % molowy	1,4	1,3	2,6	2,2	5,0	5,6	7,3	5,2	0,1	0,8
O ₂ % molowy	2,5	2,5	5,1	5,1	0,5	2,0	0,5	2,6	1,0	2,4
SO ₂ części na milion	480	210	520	220	580	60	184	34	795	627
1 kg/godzinę										

gazów odlotowych ze strefy regeneracji podano w tablicy 3.

Przykłady LIX-LX. W przykładzie LIX krakowaniu poddano olej gazowy o zawartości siarki 0,81% wagowych w przemysłowej jednostce fluidalnego krakowania katalitycznego z reaktorem wznosnym i w regeneratorze typu przedstawionego na rysunku fig. 2. Regenerację prowadzono według schematu regenerowania podanego w opisie patentowym St. Zjednoczonych Am. nr 3 909 392. Stosowano dostępny w handlu, w stanie równowagi, fluidalny katalizator krakowania typu sita molekularnego zawierający 4,5% sita molekularnego, 0,64% wagowych żelaza, 56 części na milion miedzi oraz 0,22% wagowych sodu.

W przykładzie LX krakowaniu poddawano inny gaz o zawartości siarki 1,14%, w tej samej jednostce przemysłowej, z takim samym sposobem prowadzenia regeneracji i przy użyciu dostępnego w handlu w stanie równowagi fluidalnego katalizatora krakowania typu sita molekularnego zawierającego 2,5% wagowych sita molekularnego, 0,52% wagowych żelaza, 34 części na milion miedzi, 0,22% wago-

wych sodu i 0,09 części na milion platyny. 300 ton tego katalizatora załadowano do jednostki a platynę osadzono na katalizatorze przez wprowadzenie do strefy reakcji, w surowcu, roztworu acetyloacetonianu platyny w benzynie. Całkowitą ilość 20 g metalicznej platyny wprowadzono z przeciętną szybkością 3 g platyny metalicznej/dzień. W obu katalizatorach sód był zawarty w materiale katalizatora a żelazo i miedź wprowadzano do cyklicznego procesu krakowania jako składnik surowca.

Warunki pracy i skład gazów odlotowych ze strefy regeneracji podano w tablicy 3. Wyniki wskazują, że dodatek platyny do katalizatora krakowania powoduje niższą emisję tlenków siarki, nawet wówczas gdy stosuje się surowiec węglowodorowy o większej zawartości siarki. Ponadto emisja tlenku węgla w każdym przypadku była niższa od 8—10% molowych typowych dla tradycyjnej regeneracji pod nieobecność katalizatora aktywowanego platyną. Wzrost ilości tlenku węgla w gazie odlotowym ze strefy regeneracji wówczas gdy stosowano katalizator krakowania aktywowany platyną był odbiciem, w tym przypadku,

wyższej szybkości spalania powietrza. Temperatura na wlocie do pierwszego cyklonu wynosiła 782°C w przykładzie LIX i 742 w przykładzie XL. Obniżenie temperatury na wlocie do cyklonu, wzrost temperatury złoża, obniżenie różnicy między temperaturami złoża i na wlocie do cyklonu przy zastosowaniu katalizatora krakowania aktywowanego platyną, wskazuje na znaczny wzrost w zakresie spalania tlenku węgla w gęstym złożu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ~~zanieczyszczania~~ ~~czyszczenia~~ tlenku węgla i tlenków siarki z gazami odlotowymi ze strefy regeneracji w procesie cyklicznego, fluidyzowanego, katalitycznego krakowania surowca węglowodorowego zawierającego co najmniej 0,2% wagowych siarki w postaci jej związków organicznych, przez poddanie powyższego surowca krakowaniu w strefie reakcji zawierającej fluidyzowane stałe cząstki katalizatora krakowania typu sita molekularnego, oddzielanie cząstek katalizatora zdeaktywowanego osadami węglowymi zawierającymi siarkę od oddcieku ze strefy reakcji i przeprowadzanie ich do strefy odpędzania, w której ze zdeaktywowanego katalizatora usuwa się lotne osady przez kontaktowanie ich z gazem odpędzającym, oddzielenie odpędzonych cząstek katalizatora od oddcieku ze strefy odpędzania i przeprowadzenie ich do strefy regeneracji, regenerowanie przez wypalenie z odpędzonego katalizatora nie ulegających odpędzeniu osadów węglowych zawierających siarkę przy użyciu gazu zawierającego tlen i oddzielenie od oddcieku ze strefy regeneracji cząstek zregenerowanego katalizatora i ~~zawracanie go do strefy reakcji~~, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że w obiegu poprzez etapy procesu krąży katalizator krakowania połączony z reagentem metalicznym, który w strefie regeneracji reaguje z tlenkami siarki, w postaci kombinacji katalizatora i reagenta metalicznego składającej się z ulegających fluidyzacji cząstek stałych, w której reagent metaliczny jest bądź włączony do cząstek katalizatora bądź do innego niż katalizator krakowania rozdrobionego ciała stałego, przy czym reagent metaliczny stanowi wolny bądź związany pierwiastek metaliczny z grupy obejmującej sód, magnez, wapń, stront, bar, skand, tytan, chrom, molibden, mangan, żelazo, kobalt, nikiel, antymon, miedź, cynk, kadm, ołów, metal ziem rzadkich lub ich dowolną mieszaninę, w kontakcie z katalizatorem krakowania i reagentem metalicznym krakuje się surowiec węglowodorowy w temperaturze 450—650°C, następnie z cząstek kombinacji katalizatora i reagenta odpędza się lotne osady w temperaturze 450—650°C za pomocą gazu odpędzającego zawierającego parę wodną, przy stosunku wagowym pary wodnej do katalizatora około 0,0005—0,025 na jednostkę czasu, po czym z odpędzonych stałych cząstek wypala się w strefie regeneracji osady węglowe zawierające siarkę w temperaturze 560—790°C w obecności metalicznego aktywatora zawierającego co najmniej jeden wolny lub związany pierwiastek metaliczny z grupy obejmującej pierwiastki okresu 5 lub 6 grupy VIII układu okresowego pierwiastków, wanad, srebro i ren, przy czym aktywator metaliczny i reagent metaliczny obecne są w ilości dostatecznej do zaabsorbowania większości tlenków siarki wytworzonych w strefie regeneracji zaś aktywator metaliczny obecny jest w ilości dostatecznej do wzmocnienia absorpcji tlenków siarki i konwersji tlenku węgla do dwutlenku węgla, ze strefy regeneracji odbiera się gaz odlotowy zawierający tlen cząsteczkowy o obniżonej zawartości tlenków siarki i odbiera się zaabsorbowane tlenki siarki w postaci

materiału zawierającego siarkę w substancjach lotnych ze strefy reakcji i/lub odpędzania.

2. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że aktywator dobiera się spośród rutenu, rodu, palladu, osmu, irydu, platyny, renu i ich związków i stosuje się go w ilości około 0,1—10 części na milion wyrażonych jako metal na ilość wagową kombinacji.

3. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że cząstki kombinacji katalizatora i reagenta metalicznego przygotowuje się przez zmieszanie zdolnych do fluidyzacji cząstek katalizatora krakowania typu sita molekularnego i zdolnych do fluidyzacji cząstek zawierających reagent metaliczny.

4. Sposób według zastrz. 3, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że jako cząstki, które zawierają reagent metaliczny, stosuje się cząstki złożone z nośnika, na który lub do którego wprowadza się reagent metaliczny, przy czym ~~nośnik ten~~ ~~dobiera się spośród amorficznych katalizatorów krakingu i ciał stałych, które są w zasadzie obojętne i nie wpływają na krakowanie surowca.~~

5. Sposób według zastrz. 4, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że jako nośnik stosuje się krzemionkę, tlenek glinowy lub ich mieszaniny.

6. Sposób według zastrz. 3, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się cząstki zawierające reagent metaliczny, do których dodatkowo wprowadza się aktywator.

7. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się cząstki kombinacji katalizatora i reagenta metalicznego stanowiące cząstki katalizatora krakowania typu sita molekularnego, do których, lub na które wprowadzono reagent metaliczny.

8. Sposób według zastrz. 7, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się katalizatory krakowania typu sita molekularnego, do których, lub na które dodatkowo wprowadzono aktywator.

9. Sposób według zastrz. 8, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się katalizator stanowiący połączenie katalizatora, aktywatora i reagenta metalicznego w którym ilość katalizatora krakowania typu sita molekularnego wynosi 90—99,995% wagowych.

10. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że aktywator włącza się do nośnika lub na nośnik, który dobiera się spośród amorficznych katalizatorów krakowania i ciał stałych zasadniczo obojętnych wobec krakowania węglowodorów.

11. Sposób według zastrz. 10, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się katalizator, który ma nośnik z krzemionki, tlenku glinowego lub ich mieszanin.

12. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosowanie aktywatora ogranicza się do strefy regeneracji.

13. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że cząstki połączonego katalizatora regeneruje się w temperaturze 635—735°C.

14. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że aktywator stosuje się w postaci fluidyzującego proszku, który cyркуluje w cyklicznym procesie krakingu katalitycznego.

15. Sposób według zastrz. 1, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że stosuje się katalizator, w którym reagent metaliczny głównie jest zasocjowany fizycznie z katalizatorem krakowania typu sita molekularnego, przy czym reagent metaliczny dobiera się spośród sodu, metali ziem rzadkich, ich związków i mieszanin a aktywator dobiera się spośród pierwiastków okresu 5 i 6 grupy VIII układu okresowego pierwiastków, wanadu, srebra, renu, ich związków i mieszanin.

16. Sposób według zastrz. 25, ~~znamienny~~ ~~tym~~, że jako metaliczny reagent stosuje się tlenek pierwiastka spośród rodu i metali ziem rzadkich.

