

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

245757
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 11/18

(22) Přihlášeno 15 02 77

(21) (PV 1007-77)

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

(40) Zveřejněno 16 01 86

(45) Vydáno 15 12 87

(72)

Autor vynálezu

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

(73)

Majitel patentu

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

(54) Způsob cyklického fluidního katalytického krakování

1

Vynález se týká způsobu katalytického krakování za zmenšeného úniku škodlivých plynů a zvláště se týká způsobu cyklického krakování v pohyblivé nebo zvrácené fázi. Postup je vhodný pro uhlovodíkové směsi obsahující síru a vede k podstatnému snížení obsahu kyslíčnicku uhelnatého a kyslíčnicků síry v odpadních plynech z regeneračního zařízení.

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

Při katalytickém krakování jsou problémy s nedokonalým spalováním kyslíčnicku uhelnatého na kyslíčnick uhličitý v regeneračním pásnu a z regeneračního pásma tak

2

uniká v kouřových plynech určité množství kyslíčnicku uhelnatého. Vedle nežádoucího znečišťování ovzduší má kyslíčnick uhelnatý sklon k reakci se zbylým kyslíkem v odpadních plynech a tím dochází k hoření v potrubích a ve vývodech kouře a k poškození těchto zařízení nadměrnými teplotami.

Jestliže se pak v krakovacích zařízeních se zvráceným katalyzátorem zpracovává ropa s obsahem síry ve formě organických sloučenin, obsahuje koks, který se vyloučí na katalyzátorech, síru. Při regenerování katalyzátorových částic, deaktivovaných koksem, se koks na povrchu katalyzátoru spálí a zároveň se síra převádí na kyslíčnick siřičitý spolu s malým podílem kyslíčnicku sírového a tato směs se dostává do plynu vypouštěného z regeneračního pásma. Při krakování nástřiku s vysokým obsahem síry dochází často k úniku kyslíčnicků síry řádově v množství 1 200 dílů na milión (ppm).

Pro vypouštění kyslíčnicku uhelnatého a popílku do ovzduší jsou stanoveny standardizované podmínky se zřetelem na čistotu ovzduší a v krátké době lze očekávat podobné předpisy i pro jiné odpadní plyny, jako jsou kyslíčnický síry a zvláště kyslíčnick siřičitý. Proto se věnuje v současné době velká pozornost problému snižování úniku

popílku a různých produktů spalování v odpadních plynech z různých postupů spalování a z regeneračních pásem krakovacích provozů. Pro snížení úniku škodlivých produktů se proto musí volit takové postupy, které jsou účinné a přitom nesnižují aktivitu nebo selektivitu krakovacího katalyzátoru. Kromě toho nesmí být zvoleným postupem nahrazeno nežádoucí unikání škodlivých plynů jiným problémem, jako je například zvýšení unikání popílku nebo zvýšení provozních nákladů. Se zřetelem na tyto požadavky se dosahuje žádoucího snížení unikání kysličníků síry v zařízení pro krakování ropy použitím krakovacího katalyzátoru, který je modifikován právě se zřetelem na minimální unikání jak kysličníku uhelnatého tak i kysličníků síry, přičemž účinnost katalyzátoru, jeho stálost a odolnost proti oděru se za obvyklých podmínek krakování ve stávajících nebo i v nových krakovacích zařízeních nemění.

Obvykle se sice vyhýbáme použití kovů v krakovacích katalyzátorech a pokládá se za problematické krakovat nástřík s obsahem kovů v přítomnosti krakovacích katalyzátorů, ale přesto popisuje jihoafrický patentový spis číslo 7924/72 a jemu odpovídající americký patentový spis číslo 3 909 392, možnost použití spalovacích katalyzátorů nebo promotorů spolu s krakovacími katalyzátory uvnitř regeneračního pásma za přítomnosti kovové tyče, mřížky, sítky nebo síta ve spalovacím pásmu, jakož i sloučenin kovů, které lze uvést do pohybu, zvláště pak práškových kysličníků kovů přechodné skupiny, jako jsou například kysličník železitý, manganičitý a kysličníky vzácných zemin, které se přidávají do přidávaného katalyzátoru, nebo se jejich působení omezuje na regenerační zařízení. Belgický patentový spis číslo 826 266 popisuje způsob podobný jako shora uvedený americký patentový spis, při kterém se používá krakovací katalyzátor fyzikálně spojený s katalyzátorem urychlujícím oxidaci kysličníku uhelnatého a jde o kov s atomovým číslem alespoň 20 a jako vhodné oxidační promotory se uvádějí kovy ze skupiny IB, IIB a III až VIII periodické soustavy prvků a zvláště platina, palladium, rhodium, molybden, wolfram, měď, chrom, nikl, mangan, kobalt, vanad, železo, cer, ytterbium a uran. Americký patentový spis 3 808 121 popisuje regenerování krakovacího katalyzátoru za přítomnosti katalyzátoru, oxidujícího kysličník uhelnatý, přičemž tento katalyzátor se používá v regeneračním pásmu.

Belgický patentový spis 7 412 423 popisuje krakovací katalyzátor, obsahující méně než 100 částí na milión, přepočteno na kov a přepočteno dále na veškerý katalyzátor, nejméně jedné sloučeniny kovu z páté a šesté periody VIII. skupiny periodické soustavy prvků, dále rhenium a jeho sloučeniny, a tento katalyzátor má vést ke zvláště výraznému zmenšení obsahu kysličníku u-

helnatého v kouřových plynech po katalyzaci na krakovacím katalyzátoru. Uvedený patent zahrnuje i katalyzátor typu molekulárního síta, jež se připravuje ve formě sodné soli, vystaví se účinkům amoniových iontů při výměně iontů a potom se impregnuje kovy ze skupiny prvků vzácných zemin.

Pokud se úniku kysličníku síry týká, pak byly již popsány různé způsoby k úpravě odpadních, případně kouřových plynů, jako je například promývání nebo vypírání, dále chemická absorpce, neutralizace a chemické reakce nebo přeměny, avšak všechny tyto postupy, určené k odstranění kysličníků síry, vyžadují objemná a nákladná dodateková zařízení, a tím se zvyšují jak provozní, tak i investiční náklady. V americkém patentovém spise 3 699 037 se popisuje přidání nejméně stechiometrického množství sloučeniny vápníku nebo hořčíku, přepočteno na množství sirného nánosu na katalyzátoru, do krakovacího cyklu. Tento přidávaný materiál má reagovat s kysličníky síry za vzniku látek, které se potom odstraní ve velejemném stavu z krakovacího cyklu jako popílkovitý materiál z odpadního plynu z regeneračního zařízení. Avšak kontinuální přidávání výše uvedených látek zvyšuje zcela zřetelně provozní náklady. Podobně popisují americké patentové spisy 3 030 300 a 3 030 314 způsob katalytického krakování, při kterém se do cyklu krakovacího postupu s pohyblivým ložem přidává kontinuálně jedna sloučenina, případně se přidává více sloučenin boru, alkalických kovů a kovů alkalických zemin, čímž se připraví katalyzátorové částičky se zvýšenou schopností vzdorovat lomu nárazem, jakož i odolnější proti oděru povrchové plochy, přičemž se jedná o katalyzátorové částičky, obsahující křemík, případně kysličník křemičitý s mikroporézní katalyticky aktivovaným jádrem, jež je opatřeno ulpělým ochranným povlakem ze skloviny, jež je složena z kysličníku křemičitého a jedné či více sloučenin boru, alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin.

Americký patentový spis 3 835 031 popisuje cyklický způsob katalytického krakování v kapalně případně zvířené fázi, kdy se dosahuje sníženého úniku kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Při způsobu se používá katalyzátor, jímž je molekulové síto s matricí, případně s podkladem z kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, a toto síto je impregnováno jedním či více kysličníky kovů ze skupiny IIA. Americké patentové spisy 3 388 077, 3 409 390 a 3 849 343 se týkají způsobu úpravy proudu škodlivých odpadních plynů, obsahujících kysličník uhelnatý a kysličníky síry. Způsob záleží v tom, že se proud vede katalytickým systémem, obsahujícím porézní žáruvzdorný nosný materiál, katalyticky aktivní kovovou složku, například kov ze skupiny platinových kovů,

a složku ze skupiny kovů alkalických zemin ze skupiny vápníku, stroncia a barya.

Nyní byl nalezen postup nový.

Vynález se týká cyklického způsobu katalytického krakování v kapalně nebo zvlířené fázi, kdy se dosahuje sníženého úniku kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. V různých způsobech provedení vede vynález i k v podstatě dokonalému spálení kysličníku uhelnatého v regeneračním pásmu a k absorpci tepla, které se uvolní během takového spalování, na pevných částech, které se vedou do reakčního pásma a do vypuzovacího pásma, dříve než se vedou zpět do regeneračního pásma. Uvedené pevné částky jsou krakovací katalyzátor typu molekulového síta a kovová reakční složka; může se jednat též o amorfni krakovací katalyzátor a pevné látky, které jsou v podstatě inertní za krakování uhlovodíků.

Kovovou reakční složku lze zapracovat do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, do amorfniho krakovacího katalyzátoru i do v podstatě inertní pevné látky. A takové zapracování se dá uskutečnit před nebo po zavedení substrátu ve formě částec do cyklu krakovacího způsobu. Při cyklu krakovacího postupu se používají takové podmínky, že vzniká v regeneračním pásmu stálá sloučenina z kovu a síry v pevných částech, a z vypuzovací kolony se vypouští plyn obsahující síru.

Předmětem vynálezu je způsob cyklického fluidního katalytického krakování popřípadě katalytického krakování ve zvlířené fázi uhlovodíkových materiálů s obsahem hmotnostně 0,2 až 6 % síry ve formě organických sloučenin, při kterém se nástřík krakuje v reakční zóně se fluidizovanými popřípadě zvlířenými pevnými částicemi krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, částice katalyzátoru, deaktivované nánosy obsahujícími uhlík a síru se z produktu reakční zóny oddělují a zavádějí se do vypuzovací zóny, kde se těkavé nánosy z deaktivovaného katalyzátoru odlučují vypuzovacím plynem, částice katalyzátoru se pak oddělují z produktu odváděného z vypuzovací zóny a převádějí se do regenerační zóny a spalováním nevypuzených nánosů, obsahujících síru a uhlík, plynem obsahujícím kyslík se regenerují a regenerované částice katalyzátoru se oddělují od plynu z regenerační zóny a vracejí se do reakční zóny, vyznačený tím, že se pevné částice, obsahující krakovací katalyzátor typu molekulového síta, nechávají probíhat cyklem spolu s kovovou reakční složkou, přičemž kovovou reakční složku tvoří alespoň jeden kov ve volné formě nebo ve formě sloučeniny ze souboru zahrnujícího sodík, skandium, titan, antimon, měď, kadmium, kov vzácné zeminy, železo, chrom, molybden, mangan, kobalt, nikl, zinek a olovo, přičemž množství kovové reakční složky je dostatečné k absorpci ales-

poň 50 % kysličníků síry, které vznikají spalováním nánosů, obsahujících síru a uhlík, v regenerační zóně, nástřík se krakuje v přítomnosti cirkulujících částic při teplotě 454 až 649 °C, těkavé odloučené produkty z cirkulujících částic se vypuzují při teplotě 454 až 649 °C vypuzovacím plynem obsahujícím páru za hmotnostního poměru páry ke krakovacímu katalyzátoru 0,0005 až 0,025 za jednotku času, síru a uhlík obsahující nános se pak z cirkulujících částic spaluje při teplotě 566 až 788 °C, cirkulující částice absorbují alespoň 50 % kysličníků síry, vznikajících spalováním nánosů obsahujících síru a uhlík v regenerační zóně, z regenerační zóny se odvádí plyn obsahující molekulární kyslík a stopy kysličníků síry a absorbované kysličníky síry jakožto materiál obsahující síru se odvádějí v těkavých podílech z reakční a/nebo z vypuzovací zóny.

Vynález představuje zlepšený cyklický způsob katalytického krakování v kapalně nebo zvlířené fázi, kdy se krakuje uhlovodíkový nástřík, obsahující organické sloučeniny síry, v reakčním pásmu za použití kaplné nebo zvlířené vrstvy za použití homogenních nebo nehomogenních regenerovatelných pohyblivých pevných částec, jimiž jsou částky krakovacího katalyzátoru typu molekulárního síta, přičemž se tento krakovací katalyzátor působením usazenin, obsahujících síru, současně deaktivuje. Zvlířené pevné částky se z proudu krakovaných uhlovodíků z reakčního pásma oddělují, a vedou se do vypuzovacího pásma, kde se deaktivovaný katalyzátor zbaví oddělitelných zbytků uhlovodíků kontaktem s vhodným promývacím plynem. Pohyblivé pevné částky se potom oddělí od plynného proudu z vypuzovacího pásma a vedou se do regeneračního pásma, kde se regeneruje takto upravený deaktivovaný krakovací katalyzátor spálením nevypuditelných uhlíkových usazenin a nánosů, obsahujících síru tím, že se deaktivovaný katalyzátor z vypuzovací kolony uvádí do styku s plynným proudem, obsahujícím kyslík za regenerování vysoké aktivity, ovšem za vzniku kysličníku uhelnatého, kysličníku uhličitého a kysličníků síry. Zvlířené pevné částky, obsahující regenerovaný krakovací katalyzátor, se oddělují z odpadních, případně kouřových plynů v regeneračním pásmu a vedou se zpět do reakčního pásma.

Zlepšení postupu vede ke sníženému úniku kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma, přičemž se používají pevné částky, obsahující především krakovací katalyzátor typu molekulového síta, jímž je matrice nebo podklad z krakovacího katalyzátoru, dále krystalické křemičitany hlinité, rozdělené po matici, a dále kovovou reakční složku, reagující s kysličníky síry za vzniku sloučeniny, obsahující kov a síru, přičemž reakce proběhne v

pevných částechách; přitom se používá vypuzovacího plynu obsahujícího páru, deaktivovaný krakovací katalyzátor se po provedeném vypuzování regeneruje za regeneračních teplot, ležících v rozmezí, kdy je sloučenina kovu a síry stálá, přičemž se zavádí do regenerační zóny regenerační plyn, obsahující dostatek kyslíku, takže plyny, vypouštěné z regeneračního pásma, obsahují molekulární kyslík.

Vhodný uhlovodíkový nástřik při tomto postupu může obsahovat hmotnostně 0,2 až 6 % síry ve formě organických sloučenin. S výhodou obsahuje nástřik hmotnostně 0,5 až 5 % síry a zvláště 1 až 4 % síry vždy ve formě organických sloučenin.

Matrice krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta je s výhodou kombinací alespoň dvou materiálů ze skupiny, kterou tvoří kysličník křemičitý, hlinitý, zirkoničitý, titaničitý, hořečnatý, thoričitý a kysličník boritý a zvláště kombinace kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým. Tato matrice krakovacího katalyzátoru obsahuje s výhodou hmotnostně přibližně 10 až 65, zvláště 25 až 60 % kysličníku hlinitého, s výhodou 35 až 90 a zvláště 35 až 70 % kysličníku křemičitého a 0,5 až 50 a zvláště 5 až 50 % krystalického křemičitanu hlinitého. Pevných částíček obsahuje krakovací katalyzátor typu molekulového síta hmotnostně obecně 10 až 99,999 %, s výhodou 30 až 99,995 % a především 90 až 99,995 %.

Kovové reakční činidlo sestává alespoň z jednoho volného popřípadě vázaného kovového prvku ze skupiny, kterou tvoří sodík, skandium, titan, železo, chrom, molybden, mangan, kobalt, nikl, antimon, měď, zinek, kadmium, kovy vzácných zemin a olovo. Lze tedy kovové reakční činidlo volit ze souboru, který tvoří sodík, skandium, titan, železo, chrom, molybden, mangan, kobalt, nikl, antimon, měď, zinek, kadmium, kovy vzácných zemin, olovo, jejich sloučeniny a jejich směsi. Je zvláště výhodné, sestávali kovové reakční činidlo alespoň z jednoho volného nebo vázaného kovového prvku ze skupiny, kterou tvoří sodík, chrom, mangan, měď, zinek a kadmium. V ideálním případě je kovové reakční činidlo voleno z alespoň jednoho volného nebo vázaného kovu ze skupiny sodíku, manganu a mědi.

Zdá se, že za absorpci kysličníků síry v regeneračním pásmu je v podstatě zodpovědný kysličník nebo kysličníky kovových prvků nebo kovových prvků kovového činidla. Z toho důvodu je výhodné zavádět kovový prvek nebo kovové prvky kovového činidla do cyklu katalytického krakování ve formě odpovídajícího kysličníku nebo odpovídajících kysličníků. Při způsobu podle vynálezu však dostačuje přidávat do cyklu alespoň jeden kovový prvek, vhodný k použití jako kovové reakční činidlo. Kovový prvek nebo kovové prvky kovového činidla se aktivují k absorpci kysličníků síry v regeneračním pásmu. Toto aktivování spočívá

pravděpodobně v částečném nebo v podstatě úplném převedení kovů nebo kovu kovového činidla na odpovídající kysličník nebo kysličníky. Aktivování je v podstatě nezávislé na způsobu, kterým je kovový prvek nebo kterým jsou kovové prvky vázány v době zavádění do cyklu.

Kovové činidlo je v regeneračním pásmu ve středním množství dostatečném k absorbování hlavního podílu kysličníků síry, které vznikly vypálením nánosů a usazenin, obsahujících uhlík a síru. Ze vzniklých kysličníků síry se absorbuje alespoň 50 % a s výhodou více než 80 % kovovým činidlem v regeneračním pásmu. Proto je koncentrace kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma při způsobu podle vynálezu menší než přibližně 600 až 1000 ppmv, s výhodou menší než 600 ppmv a především menší než 400 ppmv.

Množství použitého kovového činidla, přepočteno na kov nebo kovy, je asi 50 ppm až asi hmotnostně 10 %, přepočteno na celkovou hmotnost pevných částíček. Pokud jde o měď, pak její střední množství, přepočtené na kov je asi 10 ppm až asi 10 %, zvláště 50 ppm až 0,1 % a především 50 ppm až 250 ppm, přepočteno na pevné částice. V případě železa je toto střední množství, přepočtené na železo, asi 50 ppm až asi 5 %, s výhodou 0,1 až 1,0 % a především 0,3 až 0,8 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. V případě kovu ze skupiny zinek, kadmium, mangan, skandium a kobalt je střední množství, přepočtené na kov, asi 25 ppm až asi 7 %, zvláště 0,01 až 5 % a především 0,01 až 0,5 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. Používá-li se chrom, olovo nebo antimon, je jejich střední množství, přepočtené na kov, asi 10 ppm až asi 1 %, zvláště 0,01 až 0,1 % a především 0,01 proc. až 250 ppm, vztaženo na hmotnost pevných částic. V případě sodíku, přepočteno na kov, je střední množství asi 0,6 až 3 %, zvláště 0,8 až 2 % a především 0,85 až 1,5 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. U titanu je střední množství po přepočtu na kov asi 10 ppm až asi 10 %, zvláště 0,5 až 1 % a především 0,5 až 0,8 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. V případě některého kovu ze skupiny vzácných zemin je střední množství, přepočtené na kov, asi 0,2 až 10 %, s výhodou 2 až 6 % a především 2 až 4 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. U niklu je střední množství po přepočtu na kov asi 10 ppm až asi 10 %, zvláště 50 ppm až 0,5 % a především 50 ppm až 0,1 %, vztaženo na hmotnost pevných částic. Shora uvedená procenta jsou míněna vždy hmotnostně.

Kovové reakční činidlo není na pevných částicích rozděleno vždy rovnoměrně. Proto některé částice mohou obsahovat méně nebo více než je shora uvedeně množství kovového činidla, avšak v průměru obsahují pevné částičky shora uvedená množství kovového činidla.

Desaktivovaný katalyzátor, zbavený ve vypuzovacím pásmu vypuditelných podílů, se regeneruje v regeneračním pásmu za teplot, kdy vznikají z kovu v pevných částkách a z kysličníků síry stálé sloučeniny kovu a síry. Regenerační teploty jsou přibližně 566 až 788 °C a zvláště 638 až 732 stupňů Celsia. Uhlovodíkový nástřík se krakuje za reakčních teplot, kdy reaguje sloučenina, obsahující kov a síru v pevných částkách za vzniku siřníku kovu v kovovém činidle. Krakovací teplota je obecně přibližně 454 až 649 °C a zvláště 466 až 649 °C. Vypuditelné nánosy z deaktivovaného krakovacího katalyzátoru se odstraní působením plynu, obsahujícího páru, za teplot, kdy sulfid kovu v kovovém činidle reaguje s vodou za tvorby plynného sirovodíku. Vypuzovací teploty jsou obecně 554 až 649 stupňů Celsia a zvláště 466 až 538 °C. Hmotnostní poměr páry ke krakovacímu katalyzátoru typu molekulového síta, který se přidává do vypuzovacího pásma je přibližně 0,0005 až 0,025 a s výhodou 0,0015 až 0,0125. Odpadní plyny z reakčního pásma obsahují s výhodou alespoň objemově 0,1 % a zvláště alespoň objemově 0,5 % kyslíku k dosažení žádaného snížení škodlivých plynů ve vypouštěných odpadních plynech.

Podle jedné formy provedení způsobu podle vynálezu se kovové činidlo do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta přidává. V takovém případě se kovové činidlo vpraví buď do krystalického křemičitanu hlinitého, nebo do matrice krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta. Podle jiné formy provedení způsobu podle vynálezu obsahují pevné částice navíc alespoň jeden materiál ze skupiny pevných látek, které jsou v podstatě inertní při krakování uhlovodíků a jsou i inertní vůči amorfnímu krakovacímu katalyzátoru, a kovové činidlo se vpraví do tohoto materiálu. Podle další varianty způsobu podle vynálezu je kovové činidlo jako takové pevnou látkou v pevných částkách.

Kovové činidlo lze zapracovávat do pevných částek buď během cyklu katalytického krakování, v krakovacím pásmu, ve vypuzovacím pásmu, v regeneračním pásmu, nebo vně těchto postupů nebo pásem. Při zapracovávání během cyklu katalytického krakování se přidává kovové činidlo do cyklu fluidního katalytického krakování jako v oleji nebo ve vodě rozpustná nebo dispergovatelná sloučenina kovu nebo kovů ve formě pevné látky, kapaliny nebo plynu a může se zavádět do pevných částek in situ. S výhodou se volí taková sloučenina ze skupiny sloučenin ketonů a kovů, karbonylů kovů, metalocenů, komplexů kovů s olefiny s 2 až 20 atomy uhlíku, komplexů kovů s acetyleny, komplexy kovů a alkylfosfiny nebo s arylfosfiny a soli kovů s karboxylovými kyselinami s 1 až 20 atomy uhlíku.

Vynález se tedy týká zlepšeného způsobu

katalytického krakování v pohyblivé nebo zvířené fázi, který je současně zlepšeným způsobem regenerování katalyzátoru, použitého při katalytické konverzi v pohyblivé fázi, jakož i zlepšeným způsobem snížení obsahu kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračních pásem pro krakovací katalyzátory, přičemž se současně týká konverze uhlovodíkových nástříků obsahujících síru, při kterém se krakovací katalyzátor deaktivuje nánosy koksu s obsahem síry na povrchu katalyzátoru. Pevné částčky, použité při způsobu podle vynálezu, zahrnují krakovací katalyzátory typu molekulového síta, cirkulují v dobře dispergovaném stavu cyklem krakovacího postupu, který zahrnuje krakovací pásmo, vypuzovací pásmo a regenerační pásmo. Použité podmínky vedou ke snížení obsahu kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma.

Krakovací katalyzátor a kovové činidlo podle vynálezu mají různou funkci. Krakovací katalyzátor slouží ke katalýze krakovacích reakcí, zatím co kovové činidlo je v podstatě inertní se zřetelem na krakovací reakci nebo má velmi nepatrný vliv na katalytickou konverzní reakci za použitých podmínek. Pro snížení obsahu kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma absorbují pevné částčky kysličníku síry v regeneračním pásmu. Krakovací katalyzátor typu molekulového síta slouží často jako takový ve funkci absorbentu kysličníků síry. Kovové činidlo reaguje s absorbovanými kysličníky síry za vzniku sloučeniny, obsahující kov a síru, zvláště za vzniku síranu kovu. Za předpokladu, že je taková sloučenina, obsahující kov a síru, za provozních podmínek v regeneračním pásmu stálá, převádí se na povrchu pevných částek do regeneračního pásma a do vypuzovacího pásma, kde se redukuje a odděluje se jako plyn obsahující síru, zvláště sirovodík.

Aktivita se zřetelem ke snižování úniku kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma závisí na povaze použitého kovu. S použitelnými kovy v kovovém činidle se nedosahuje ekvivalentních výsledků jako se speciálními kovy, jichž je možno použít v kovovém činidle za různých reakčních podmínek.

Pevné částčky podle vynálezu jsou jemně rozděleny a vyznačují se střední velikostí nejvýše 20 mikrometrů až asi 150 mikrometrů, takže jsou ve vhodné formě pro uvedení do pohybu nebo zvíření. Mezi vhodné matrice pro krakovací katalyzátor patří kysličník křemičitý a/nebo kysličník hlinitý. Mohou se použít i jiné záruvzdorné kysličníky kovů, jejichž výběr je s konečnou platností omezen jejich schopností účinně se regenerovat za zvolených reakčních podmínek. Mohou se rovněž použít jily jako příměs ke kysličníku hlinitému. Za vý-

hodné katalyzátory je třeba pokládat směsí kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, smíchané s molekulovými síty, které jsou známy jako zeolity nebo krystalické křemičitany hlinité. Vhodné krakovací katalyzátory se vyznačují obsahem krystalického křemičitanu hlinitého, jež dostačuje k tomu, aby se zvýšila krakovací aktivita katalyzátoru, přičemž uvedené množství je opět s konečnou platností omezeno možností účinného regenerování za daných reakčních podmínek. Krystalické křemičitany hlinité obsahují obvykle kysličník křemičitý a kysličník hlinitý v molárním poměru alespoň asi 2 : 1, například 2 až 12 : 1 a s výhodou 4 až 6 : 1. Vhodné jsou krakovací katalyzátory na podkladu kysličníku křemičitého obsahující například hmotnostně 35 až 90 % kysličníku křemičitého a 10 až 65 procent kysličníku hlinitého. Takové katalyzátory je možno připravovat za použití kteréhokoliv vhodného způsobu, jako je mletí, gelová koprecipitace a podobně, přičemž nutným předpokladem je, aby hotový katalyzátor byl ve vhodné fyzikální formě pro uvedení do vířivého pohybu.

Mezi vhodná molekulová síta patří jak přírodní tak i syntetické materiály povahy křemičitanů hlinitých, jako je faujasit, chabazit, křemičitany hlinité typu „X“ a „Y“ a jako jsou ultrastabilní, velkoporézní krystalické křemičitany hlinité, popřípadě materiály je obsahující. Při míchání například s kysličníkem křemičitým a s kysličníkem hlinitým za tvorby katalyzátoru pro krakování ropy je obsah molekulového síta v čerstvě připravených částech katalyzátoru vhodně hmotnostně asi 0,5 až asi 50 %, s výhodou 5 až 50 %. Rovnovážná směs molekulového síta a krakovacího katalyzátoru může obsahovat i pouze 1 % krystalického materiálu. Krystalické křemičitany hlinité jsou obvykle dostupné v sodné formě nebo se v této formě připravují. Sodíková složka se potom co možná nejvýše sníží, obvykle pod hmotnostně asi 0,3 %, iontovou výměnou za vodíkové ionty nebo za jejich prekursorů, jako jsou amoniové ionty nebo ionty vícemocných kovů, jako jsou vápník, stroncium, baryum a kovy vzácných zemin, jako jsou cer, lanthan, neodym a kovy vzácných zemin, jak se nacházejí v přírodě, a jako jsou jejich směsi. Struktura pórů použitelných krystalických materiálů má zůstat zachována za podmínek vysoké teploty při přípravě katalyzátoru, zpracování uhlovodíků i při regeneraci katalyzátoru. Krystalické křemičitany hlinité se vyznačují často stejnoměrnou strukturou pórů o středním průměru 0,6 až 2,0 nm a s výhodou o středním průměru 1,0 až 1,5 nm.

Katalytické krakování těžkých frakcí minerálních olejů představuje jeden z hlavních postupů rafinování ropy pro konverzi surových frakcí ropy na žádoucí hořlavé látky, jako jsou paliva typu benzinu s vysokým oktanovým číslem a petroleje, která

se používají pro stroje s vnitřním hořením a se zapalováním jiskrou. Jedním z příkladů katalytické konverze je způsob katalytického krakování v pohyblivé nebo ve zvířené fázi, kdy se uvádějí kapalně uhlovodíky o vysoké molekulové hmotnosti, nebo jejich páry do styku s horkými, pevnými a jemnými částicemi katalyzátorů buď v reaktoru s pohyblivým ložem, nebo v reaktoru s vířivým ložem, nebo v prodlouženém vzestupném reaktoru a směs katalyzátorových částic a uhlovodíků se udržuje za zvýšené teploty v pohyblivém stavu nebo ve zvířeném stavu po dostatečnou dobu k dosažení žádoucí míry krakování uhlovodíku s vyšší molekulovou hmotností na uhlovodíkové frakce, odpovídající motorovému benzínu a obvyklým destilátům.

Vhodné uhlovodíkové nástříky mají obvykle při krakování teploty varů 204 až 649 °C, tedy vyšší rozmezí, než mají benzinové nebo petrolejové frakce, a krakování se provádí obecně při teplotě 454 až 649 °C. Mezi vhodné nástříky patří ropné frakce o teplotě varu nad teplotou varu petroleje a tedy i benzinu, jako jsou lehké plynové oleje, těžké plynové oleje, vakuové oleje, keroseny, dekantované oleje, zbytkové frakce, redukované surové oleje a oleje z cirkulace, odvozené od kteréhokoliv z předchozích olejů, jakož i vhodné frakce, získané z břidličných olejů, ze zpracování dehtových písků, syntetické oleje, produkty zkapalňování uhlí a podobné materiály. Tyto frakce se mohou použít jako takové nebo v jakýchkoliv vhodných směsích.

Způsob podle vynálezu se dá provádět v jakémkoliv krakovacím zařízení a podle kteréhokoliv schématu, ale s výhodou se provádí v katalytickém krakovacím systému s pohyblivou nebo s vířivou vrstvou, kde převážná část konverze uhlovodíků probíhá ve zředěné fázi v přepravním vedení nebo v systému vzestupného reaktoru, přičemž se používá vysoce aktivních katalyzátorů a poměrně vysokých průtokových rychlostí. S výhodou proběhne krakování v podstatě výlučně ve vzestupném reaktoru a následně husté krakovací lože se pro krakování nevyužívá. Při typickém způsobu provedení za použití krakování ve vzestupném reaktoru a za konverze plynového oleje může objemový průtok nebo objemový poměr celkového nástříku k čerstvému nástříku být 1 až asi 3. Stupeň konverze může být hmotnostně asi 40 až 100 % a s výhodou se udržuje nad 60 %, například 60 až 90 %. Konverzí se v tomto případě míní procentuální snížení hmotnosti uhlovodíků o teplotě varu nad 221 °C za atmosférického tlaku za vzniku nižších uhlovodíků nebo koksu. Hmotnostní poměr veškerého krakovacího katalyzátoru k oleji ve vzestupném reaktoru může být asi 2 až 20, takže disperze, která je v pohybu nebo zvířená má hustotu asi 16,1 až asi 283 kg/m³. S výhodou

se udržuje poměr katalyzátoru k oleji asi 3 až 20, zvláště 3 až 7. Rychlost pohybu nebo zvíření ve vzestupném reaktoru může být 3,048 až 30,48 m/s. Vzestupný reaktor se obecně vyznačuje poměrem délky ke střednímu průměru asi 25. Při zpracování produktů z ropy se udržuje směsná teplota v úseku dna vzestupného reaktoru s výhodou asi 538 až 543 °C, aby došlo k odpaření ropného nástřiku, v horní části reaktoru se udržuje teplota 510 °C. Pro krakovací zbytky a syntetická paliva jsou v podstatě nutné vyšší teploty. Za těchto podmínek a za předpokladu rychlého oddělování spotřebovaného katalyzátoru od vypuštěných par uhlovodíků je doba kontaktu mezi katalyzátorem a uhlovodíky velmi krátká. Kontaktní doba ve vzestupném reaktoru je obvykle 1 až 15 sekund, s výhodou asi 3 až 10 sekund. S výhodou se pracuje za krátkých kontaktních dob, protože k nejvyššímu podílu krakování uhlovodíků dochází v prvních údobích kontaktní doby a lze se tak vyvarovat nežádoucích sekundárních reakcí. Je to zvláště důležité, když se má dosáhnout vyšších výtěžků produktů i vyšší selektivity jakož i menšího vzniku koksu.

Krátkou dobu kontaktu mezi částicemi katalyzátoru a parami uhlovodíku lze dosáhnout různými způsoby. Tak je například možno dávkovat katalyzátor v jednom nebo na více místech po délce spodní části nebo úseku u dna vzestupného reaktoru. Stejným způsobem je možno vstříkovat uhlovodíkový nástřik po celé délce spodní části vzestupného reaktoru, a mohou se přirozeně volit různé body vstřikování pro čerstvé proudy i recyklované proudy. Spodní část vzestupného reaktoru může činit pro tento účel až 80 % z celkové délky vzestupného reaktoru, aby se tak dosáhla zcela mimořádně krátká kontaktní doba, čímž dojde k optimální konverzi uhlovodíkového nástřiku. Použije-li se husté katalyzátorové lože, lze pracovat též se zařízením k přímému dávkování částic katalyzátoru a/nebo uhlovodíkového nástřiku přímo do pásma hustého lože.

Shora uvedené podmínky jsou upraveny na přípravu paliv pro motory s vnitřním spalováním a se zážehem jiskrou, ale způsob lze upravit i na maximální produkci těžkých uhlovodíkových produktů, jako jsou tryskové palivo, Dieslov olej, topný olej a různé chemikálie, zvláště olefiny a aromáty.

Při katalytickém postupu se určité množství netěkavých uhlovodíkových materiálů nebo koksu usazuje na částicích katalyzátoru. Koksem se míní vysoce kondenzované aromatické uhlovodíky, obsahující obvykle menší množství vodíku, například hmotnostně asi 4 až 10 %. Pokud obsahuje uhlovodíkový nástřik síru ve formě organických sloučenin síry, je síra obsažena i v koksu. Se stoupajícím množstvím uhlíko-

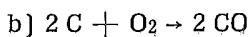
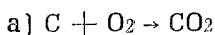
vých usazenin na katalyzátoru se snižuje i aktivita katalyzátoru při krakování a rovněž se snižuje selektivita katalyzátoru při přípravě benzinových směsí. Katalyzátorové částice se mohou opět regenerovat tím, že se z nich odstraní vhodným regeneračním postupem hlavní podíl koksu.

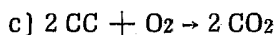
Opotřebovaný katalyzátor z reaktoru pro konverzi ropy se před vpuštěním do regeneračního zařízení zbaví vypuditelných podílů. Vypuzovací zařízení, používané spolu s krakovacím zařízením s pohyblivým ložem, může neúčinněji pracovat za stejné teploty, jako se udržuje v konverzním reaktoru, tedy při teplotě asi 454 až 649 °C a s výhodou při teplotě nad 466 °C. Jako plyn při vypuzování se s výhodou používá pára, ačkoliv se může použít dusík s obsahem páry nebo některý jiný inertní plyn, obsahující páru, popřípadě odpadní plyn nebo kouřový plyn. Vypuzovací plyn se používá s výhodou za přetlaku obecně 0,68 až 2,41 MPa, což je vhodné v podstatě k dokonalému odstranění vypuditelných sloučenin z opotřebovaného katalyzátoru.

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

Regenerace katalyzátoru se dosahuje spálením koksu z povrchu katalyzátoru působením plynu, obsahujícího molekulární kyslík, jako je například vzduch. Provozně se provádí řada regeneračních postupů, při kterých se dosahuje vysoké regenerace aktivity katalyzátoru v závislosti na míře odstranění koksu. S postupujícím odstraňováním koksu z katalyzátoru je odstraňování zbývajících podílů koksu stále obtížnější, a v praxi se volí jako ekonomický kompromis mezistupeň přijatelné katalyzátorové aktivity, kterou lze dosáhnout.

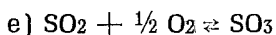
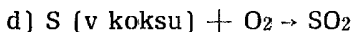
K vypálení koksových nánosů na katalyzátoru jsou zapotřebí velké objemy kyslíku nebo vzduchu. Na oxidaci koksu lze ve zjednodušené formě pohlížet jako na oxidaci uhlíku, podle následujících reakcí, které však neznamenají žádné omezení:





Reakce a) a b) probíhají v obou případech za typických podmínek regenerace katalyzátoru, kdy může být teplota katalyzátoru asi 566 až asi 788 °C a jsou známy příklady pro chemické působení kyslíku na pevný uhlík a opačně, které probíhají, jestliže se katalyzátor regeneruje za teplot v tomto rozmezí. Zvýšení teploty se projeví zvýšenou rychlostí spalování uhlíku a dokonalejším odstraněním uhlíku nebo koksu z částice katalyzátoru. Protože zvýšená teplota při spalování je doprovázena větším množstvím vznikajícího tepla, může za přítomnosti dostatečného množství volného nebo molekulárního kyslíku probíhat i reakce v plynné fázi c). Posléze uvedená reakce je zahájena volnými radikály, a lze ji potom dále řídit a katalyzovat.

Spalování síry, jež je obsažena v koksovitých nánosech na katalyzátoru vede též ke vzniku kysličníků síry, což se dá vyjádřit dále uvedenými chemickými rovnicemi, které však nemají znamenat žádné omezení.



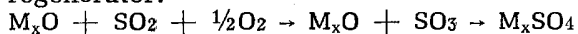
Reakce d) a e) probíhají také za typických podmínek regenerování krakovacích katalyzátorů. Zatím co reakce d) probíhá rychle, probíhá reakce e) poměrně pomalu. Ale reakci e) je možno katalyzovat týmiž katalyzátory, které katalyzují předchozí reakci c). Molekulární síta absorbují kysličníky síry, a reakce e) může proto probíhat v krakovacím katalyzátoru na pevných částicích za postupu podle tohoto vynálezu. Jiné podíly pevných částic mohou absorbovat rovněž kysličníky síry. Vzniklý kysličník sírový může potom reagovat s vhodným kovem nebo zvláště kysličníkem kovu v kovovém činidle za vzniku stálého síranu kovu v pevných částicích. Po oddělení pevných částic z odpadních plynů regeneračního pásma se vede síran kovu v pevných částicích zpět do reakčního pásma. Takto nemůže dojít k unikání síry ve formě plynných kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma.

Síran zůstává v pevných částicích, které se dostávají zpět do krakovacího pásma, kde se v redukčním prostředí redukuje na sulfid kovu, odpovídajícího kovu v kovovém činidle a případně přechází až na sirovodík. Při vypuzování plynem, obsahujícím páru se převádí ve vypuzovací pásmu sírník na sirovodík, který se dostává do odpadních plynů z vypuzovacího pásma. Kovové činidlo se tímto způsobem regeneruje a obnovuje pro reakci s kysličníky síry při dalším provádění postupu v regeneračním pásmu. Sirovodík se dá získat spolu s krakovanými podíly z vypuzovací kolony, dá

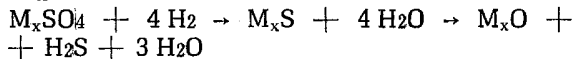
se oddělit a obvyklým způsobem se převádí na elementární síru.

Tyto reakce je možno vyjádřit dále uvedenými rovnicemi, které však neznamenají žádné omezování:

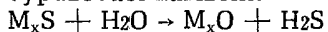
regenerátor:



reaktor:



vypuzovací zařízení:



kde x znamená oxidační stupeň kovu v kovovém činidle při reakci s kyslíkem.

Tyto reakce jsou umožněny krakovacím katalyzátorem typu molekulového síta a přítomností kovového činidla podle tohoto vynálezu. Vysoká krakovací aktivita, kterou se obvykle vyznačují katalyzátory typu molekulového síta, není v podstatě vůbec ovlivněna přítomností kovového činidla, takže dochází k očekávané konverzi nástřiku, a krakovací produkty vznikají v odpovídajícím výtěžku současně se sníženým množstvím unikajícího kysličníku uhelnatého a kysličníky síry.

Kovové činidlo se může používat ve velmi jemné formě, jako je prášková forma, odděleně od katalyzátoru typu molekulového síta či od jakéhokoli jiného nosiče. Kovové činidlo může být práškové, smíchá se s katalyzátorem pro krakování uhlovodíků a cyklicky prochází postupem katalytického krakování podle tohoto vynálezu. Obecně se pokládá za výhodné kovové činidlo tak práškové, že se tento prášek snadno přemísťuje a snadno se s tím manipuluje v systému katalytického krakování s pohyblivým ložem. Velikost částic prášku se má volit tak, že nedochází k dělení částic za rychlosti pohybu v loži.

Je žádoucí, aby částicky takového práškového produktu nebyly příliš malé, čímž by docházelo k problémům nadměrného úniku těchto částic s plyny, unikajícími z lože a strhávajícími takto členěný materiál. Nicméně se používají filtry, cyklony, záchytná zařízení, případně odlučovače a podobná zařízení k zpětnému získání co největšího podílu stržených částic, aby nedocházelo k jejich ztratám v provozu. Prášek má být dostatečně pevný, aby nedocházelo k jeho nadměrnému oděru a k dalšímu členění prášku. Často je střední velikost částic práškového kovového činidla asi 0,5 až 100 mikrometrů, s výhodou pod 50 mikrometrů. Zjistilo se, že částicky s mikrovelikostí, to je se střední velikostí pod 1 mikrometr, například o velikosti 0,01 až 0,5 mikrometru, mají sklon ke shlukování za vzniku větších agregátů, které jsou pro způsob podle vynálezu výhodné. Jako příklady

práškových kovových použitelných reakčních složek se uvádějí kysličník železitý a železnatý, směs kysličníku železitého a železnatého, kysličník mangančitý, kysličník ceritý a další kysličníky, dále trimex, což je látka, popsaná v americkém patentovém spise číslo 3 630 696.

Kovové činidlo se také může nanášet na vhodný nosič. Nosičem může být amorfni krakovací katalyzátor nebo pevná látka, jež je za podmínek krakování v podstatě inertní a může to být například látka ze skupiny keramických materiálů. V takovém případě se kovové činidlo na nosiči smíchá s katalyzátorem typu molekulového síta. Je výhodné, když je nosič porézní o povrchu včetně pórů alespoň $10 \text{ m}^2/\text{g}$ a s výhodou asi $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Jako příklady vhodných nosičů se uvádějí kysličník křemičitý a hlinitý a jejich směsi.

Je také možno kovové činidlo krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta nebo části tohoto činidla nanést na pevné částičky podle tohoto vynálezu. V takovém případě se může kovové činidlo přidávat do krakovacího katalyzátoru během přípravy katalyzátoru, nebo je možno tímto činidlem impregnovat strukturu krakovacího katalyzátoru.

V každém takovém případě se má pečlivě zvážit volba způsobu zapracování, aby totiž nedošlo k nežádoucímu ovlivnění krakovací aktivity a selektivity krakovacího katalyzátoru. Pokud patří krakovací katalyzátor k typu, který se vyznačuje přítomností míst se zaměnitelnými ionty, pak je výhodné provést a dokončit výměnu iontů před přidáváním kovového činidla.

Ve všech předchozích případech není přesně znám způsob, jímž se kov nebo kovy kovového činidla zavádějí do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, do amorfniho katalyzátoru nebo na v podstatě inertní substrát. Kovy se dostávají do složité kombinace s nosným materiálem a dalšími složkami pevných částíček podle tohoto vynálezu. Rozumí se proto samo sebou, že použití výrazů, že se „kovové činidlo“ „zavádí nebo zapracovává“ do substrátu zahrnuje kovy jako složky, které se nalézají na nosiči v kombinované nebo vázané formě a/nebo v elementárním stavu.

Kovové činidlo lze vpravovat do substrátu výměnou iontů, impregnováním nebo jinými prostředky, jako je styk substrátu nebo jedné jeho složky s roztokem nebo s roztoky sloučeniny nebo sloučenin kovu nebo kovů, obsažených v kovovém činidle, a to ve vhodném množství, k dosažení žádoucí koncentrace kovového činidla podle vynálezu.

Kovové činidlo lze mísit se substrátem buď v kterémkoli stupni při přípravě substrátu, nebo po přípravě substrátu. Jednou z možností vpravení kovového činidla je iontová výměna se substrátem. Například je výhodné, provést iontovou výměnu krys-

talického křemičitanu hlinitého s roztokem nebo s roztoky sloučeniny nebo sloučenin kovů nebo kovů kovového činidla, načež se produkt po provedené výměně iontů spojí s porézní maticí krakovacího katalyzátoru. Také je vhodná iontová výměna pevných látek, obsahujících křemík, případně kysličník křemičitý nebo materiály povahy jílu s roztokem nebo s roztoky sloučeniny nebo sloučenin kovu nebo kovů v kovovém činidle. Pro tento účel jsou vhodnými činidly halogenidy kovů, s výhodou chloridy, dusičnany, aminhalogenidy, kysličníky, sírany, fosforečnany a další anorganické soli, rozpustné ve vodě, jakož i soli kovů s karboxylovými kyselinami s 1 až 5 atomy uhlíku, i odpovídající alkoholáty.

Dalším postupem k přípravě kovového činidla k použití podle tohoto vynálezu je impregnování vhodného nosiče sloučeninou kovu nebo kovů kovového činidla, rozpustnou nebo dispergovatelnou ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. Impregnování lze provést jakýmkoli vhodným způsobem, jímž se nerozruší struktura substrátu. Kovovým činidlem lze impregnovat nosič, který je inertní při krakování uhlovodíků, krakovací katalyzátor typu molekulového síta nebo amorfni krakovací katalyzátor.

Impregnování vede k většímu usazení a primární fyzikální asociaci na povrchu plochy substrátu, zatím co výměna iontů vede k primární chemické asociaci a větší difúzi a tím i ke snížení nánosů na povrchu. Při impregnování se nanese kov, a nedochází k žádné podstatnější výměně iontů mezi kovem a substrátem. Při impregnování substrátu se může kov nebo kovy kovového činidla použít ve formě solí nebo solí, rozpustných ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, přičemž se rozpustí v množstvích jež jsou dostačující k tomu, aby substrát obsahoval žádané množství kovu nebo kovů, a substrát se potom uvádí do styku s uvedenými roztoky. Takto upravený materiál se potom sušením zbaví rozpouštědla, přičemž kovové činidlo zůstane naneseno na substrátu.

K impregnování se používají s výhodou soli kyseliny dusičné, rozpustné ve vodě, protože zbytky po tepelném rozkladu solí kyseliny dusičné jsou se zřetelem na aktivitu krakovacího katalyzátoru při krakování uhlovodíků poměrně neškodné. Právě tak je možno použít solí halogenovodíkových kyselin nebo kyseliny sírové k impregnačním účelům, ale protože vedlejší produkty, které vznikají při tepelném rozkladu těchto uvedených solí, mohou škodlivě působit na účinnost krakovacího katalyzátoru, používají se tyto soli nejčastěji tehdy, nanášeli se kovové činidlo na substráty, které jsou v podstatě inertní při krakovací reakci a neovlivňují nežádoucím způsobem krakování uhlovodíků.

Další možností fyzikálního nanesení ko-

vového činidla na substrát, zvláště na porézní substráty, jako jsou krystalické křemičitany hlinité, je adsorpce rozložitelné sloučeniny nebo rozložitelných sloučenin kovu nebo kovů v kapalném stavu do substrátu, načež se provede tepelný nebo chemický rozklad sloučeniny či sloučenin. Substrát je možno aktivovat zahříváním, aby se tím odstranila případně přítomná voda, tím dojde ke styku substrátu s rozložitelnou sloučeninou kovu nebo kovů kovového činidla a tím se sloučenina kovu nebo kovů adsorbuje na substrátu. Jako typické příklady těchto sloučenin je možno uvést karbonyly kovů, alkylderiváty kovů, těžké halogenidy kovů a podobné sloučeniny. Adsorbovatelnou sloučeninu nebo adsorbované sloučeniny je možno potom tepelně nebo chemicky redukovat do aktivované formy, přičemž kovové činidlo zůstane rovnoměrně dispergováno na substrátu. Tepelnou redukci je možno provést například v regeneračním zařízení během vlastního regeneračního postupu.

Jak impregnování substrátu, tak i adsorpci na substrátu je možno provést předtím, než se substrát uvádí do cyklu. Je však výhodné vnášet sloučeninu kovu nebo sloučeniny kovů kovového činidla do cyklu krakovacího postupu a nanášet je na substrát in situ. Vhodnou sloučeninu či vhodné sloučeniny je možno buď ve formě látky, rozpustné či dispergovatelné v oleji, nebo ve vodě, nebo v pevném, kapalném či plynném stavu přidávat v kterémkoli stupni cyklu krakovacího způsobu, takže se tím docílí značného dispergování na pevných částech. Tak je například možno použitou sloučeninu nebo použité sloučeniny míchat buď s nástřikem, nebo se zviřujícím plynem v reakčním pásmu, dále s regeneračním plynem, s torbanitem nebo vodou v reakčním pásmu, nebo s vypuzovacím plynem ve vypuzovacím pásmu, nebo se mohou uvedené sloučeniny vnášet jako oddělený proud. Za vhodné sloučeniny pro přívod in situ je možno pokládat soli kovů, organokovové sloučeniny, sloučeniny diketonů kovů, karbonyly kovů, metaloceny, komplexy olefinů s 2 až 20 atomy uhlíku, komplexy acetylenů, komplexy alkyl- nebo arylfosfinových kyselin a soli karboxylových kyselin s 1 až 20 atomy uhlíku, a jako speciální příklady je možno jmenovat dimer cyklopentadienylnatriumdikarboxylu, dimethylzinek a diethylzinek.

Charakteristiky aktivity a stability lze zvláště snadno dosáhnout, jestliže se kovové činidlo zavede do cyklu krakovacího způsobu a nanese se na pevné částky in situ, na rozdíl od smíchání, případně zapracování na katalyzátor během přípravy katalyzátoru. Přidání kovového činidla do krakovacího způsobu a jeho vpravení in situ vede při srovnávání se smícháváním s krakovacím katalyzátorem během jeho přípravy k většímu snížení množství unikajících

kyslíčnicků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. Přidávání kovového činidla během krakovacího cyklu je výhodné a i proto, že se tím docílí vyšší účinek se zřetelem případného potenciálního škodlivého vlivu takového kovového činidla na krakovací reakci, dále proto, že lze takto měnit rychlost a/nebo množství takto přidávaného kovového činidla, které se vnáší do krakovacího cyklu. Může dojít též ke ztrátě kovového činidla, které bylo smícháno s krakovacím katalyzátorem, případně bylo vneseno do krakovacího cyklu, ve formě jemných částeczek oděrem krakovacího katalyzátoru. Přidání kovového činidla do krakovacího cyklu a zapracování na pevné částky in situ dovozuje udržování žádaného množství kovového činidla na vnějším povrchu nebo na přístupných místech pevných částeczek.

S výhodou se podle vynálezu pracuje za použití regeneračního systému, popsaného v americkém patentovém spise 3 909 392. Je řízen na zlepšení katalytického krakování, počítaje v to zlepšený způsob regenerování katalyzátoru při katalytické konverzi uhlovodíkových přívodů v pohyblivém loži, přičemž je katalyzátor deaktivován nánosy koksu na povrchu katalyzátoru. Postupem podle tohoto vynálezu je možno mimořádně snížit obsah koksu na regenerovaném katalyzátoru, přičemž se současně udržuje příznivá tepelná rovnováha v konverzním zařízení a vzniká odpadní plyn se zcela mimořádně nízkým obsahem kyslíčnicku uhelnatého. Teplo, jež se uvolňuje při spalování kyslíčnicku uhelnatého, se adsorbuje regenerovaným katalyzátorem a tvoří část nutného tepla v pásmu konverze uhlovodíků. Podle jedné formy provádění postupu podle tohoto vynálezu dochází k spalování kyslíčnicku uhelnatého na kyslíčnick uhlíčitý v podstatě dokonale uvnitř regeneračního zařízení v poměrně zřetelném sekundárním pásmu regenerování katalyzátoru, s výhodou za teploty 649 až 816 °C, zvláště výhodně za teploty 562 až 788 °C. Teplota v sekundárním pásmu může být o asi 28 až 56 °C vyšší než v prvním regeneračním pásmu. Částečně regenerovaný katalyzátor z poměrně hustého primárního pásma pro regenerování katalyzátoru se může vést rychleji sekundárním pásmem v takovém množství a takovou rychlostí, že to v podstatě dostačuje k adsorpci veškerého tepla, které se uvolňuje spalováním ve druhém pásmu. Ačkoliv se největší podíl koksu vypálí z katalyzátoru v primárním pásmu, vypálí se další podíl koksu z částečně regenerovaného katalyzátoru během průchodu tohoto katalyzátoru sekundárním pásmem, a může se tak získat katalyzátor v podstatě prostý koksu k recyklování do stupně vlastní konverze uhlovodíků.

Podle druhé formy provádění způsobu podle amerického patentového spisu 3 909 392

probíhá v podstatě veškeré spalování včetně oxidace koksu nebo uhlíku na katalyzátoru, tak i oxidaci kysličníku uhelnatého v jediné, poměrně husté fázi regeneračního pásma v důsledku příznivého řízení hlavně regenerační teploty a rychlosti plynu. Stejným způsobem se při provádění předmětného postupu podle forem provádění za použití regeneračního systému podle amerického patentového spisu 3 909 392 adsorbuje největší podíl tepla, jež se uvolní spalováním kysličníku uhelnatého v regeneračním pásmu, na pevných částech podle tohoto vynálezu, které zahrnují krakovací katalyzátor, a tím se zajistí část tepla, potřebného pro krakovací pásmo. Taková forma provádění postupu podle tohoto vynálezu umožňuje příznivým způsobem podstatné vypálení koksu a spalování kysličníku uhelnatého v případném pásmu husté fáze, kde ve srovnání s případně použitým pásmem se zředěnější fázi je podstatně větší množství pevných částí, a tím se rozptýlí vzniklé teplo. Se stoupajícím podílem spalování v pásmu s hustou fází se podstatně zmenšuje vznik tepla v pásmu s řídkou fází, a tím se snižuje nebo i odpadá nutnost rychlého pohybu pevných částí v pásmu se zředěnou fází, což by bylo nutné k adsorpci vzniklého tepla.

Při takových formách provedení zahrnuje postup použití pevných částí podle vynálezu, které obsahují krakovací katalyzátor typu molekulového síta a kovové činidlo podle tohoto vynálezu v systému, kde dochází v podstatě k úplnému spalování kysličníku uhelnatého. Nepatrný obsah koksu na katalyzátoru, který se dá takto dosáhnout, je hmotnostně pod 0,2 %, s výhodou pod 0,05 %. Za použití tohoto postupu je možno docílit v odpadních plynech obsah kysličníku uhelnatého objemově pod asi 0,2 %, například asi 500 až 1 000 ppmv, až nejvýše 500 ppmv. Postup zahrnuje též opatření, případně zařízení k získání uvolněného tepla přímým přenosem na pevné částky uvnitř regeneračního zařízení.

Při takovém způsobu provedení může mít plyn, způsobující zvíření v hustém pásmu regeneračního zařízení, rychlost například přibližně 0,06 až 1,22 m/s, zvláště 0,15 až 0,91 m/s. Regenerační plyn, použitý k uvedení do pohybu částic hustého pásma a mající funkci regeneračního plynu, obsahuje volný nebo molekulární kyslík, a kyslík se vede do regeneračního zařízení s výhodou v takovém množství, že toto množství je mírně větší, než jakého je zapotřebí k dokonalému spalování koksu, tedy uhlíku a vodíku, na kysličník uhličitý a páru. Nadbytek kyslíku ve srovnání s právě potřebným množstvím k dokonalému spalování koksu je 0,1 až přibližně 25 % nebo i více se zřetelem na teoretické stechiometrické množství kyslíku; s výhodou se používá kyslík v nadbytku 10 %. Pokud se například použije jako regeneračního plynu vzduchu, pak při-

blíže 10 % jeho nadbytek znamená asi 2 % nadbytek kyslíku v odpadním plynu. S výhodou se koncentrace molekulárního kyslíku nebo volného kyslíku i kysličníku uhelnatého v každém místě regeneračního zařízení udržuje mimo explozní mez za daných podmínek, a s výhodou se pracuje za koncentrace kysličníku uhelnatého pod explozním rozmezím kysličníku uhelnatého, aby se nebezpečí exploze vyloučilo.

Regenerační plyn může kromě volného nebo molekulárního kyslíku obsahovat i inertní plyn nebo zředovací plyn, jako je například dusík, pára, recyklační plyn z odpadního proudu z regenerátoru. Často je koncentrace kyslíku v regeneračním plynu při vpouštění do regeneračního zařízení asi objemově 2 až 30 %, s výhodou asi 5 až 25 procent. Protože jako zdroj kyslíku se používá nejúčelněji vzduch, může hlavní podíl inertního plynu tvořit dusík. Inertní plyn se může použít k tomu, aby rozdělil nadbytečné teplo ze spalování koksu na katalyzátoru. Odpadní plynný proud z regeneračního zařízení představuje zdroj horkého inertního plynu a část tohoto plynu je možno vést zpět do regeneračního zařízení, například spolu s plynem, obsahujícím dostatečné množství vzduchu nebo kyslíku, případně i čistý kyslík k dosažení žádané koncentrace kyslíku. Takže je možno využít recyklační plyn v přímé výměně tepla ke zvýšení teploty regenerátorových plynů k dosažení ještě většího využití tepla v systému.

Pevné částky ve zředěné fázi mohou být částečně uneseny do oddělovacího pásma, zahrnujícího obecně cyklónová dělicí zařízení v několika stupních, a odtud se vedou pevné částky přímo spodním vedením do pásma husté fáze, a upotřebené plyny z regenerování a spalování se shromažďují v zásobníku a odtud se mohou posléze vypustit za vhodného získání obsažené tepelné energie. Mezi způsoby zpětného získání tepla z odpadních plynů patří výroba páry, vypuzování těkavých podílů z upotřebeného katalyzátoru, nepřímá výměna tepla s různými rafinačními proudy, jako je například i přívod za některých speciálních postupů, i použití v různých zařízeních, určených k sušení a odpařování.

Na připojených vyobrazeních 1 až 2 jsou nárysy v částečném průřezu různé formy provedení aparatur, které se hodí k regenerování katalyzátoru podle vynálezu počítaje v to regenerační schéma podle amerického patentového spisu 3 909 392. Skutečně se mohou takové formy provádění s úspěchem použít v četných stávajících zařízeních pro krakování ropy a uhlovodíků, zvláště při katalytickém krakování s pohyblivým ložem s větším počtem prostorově náročných uspořádání pro krakování, vypuzování a regenerování.

Na vyobrazení 1 je jedna z forem prová-

dění postupu podle tohoto vynálezu, při kterém upotřebený a vymytý katalyzátor z nezakresleného krakovacího reaktoru se vede dnem do regeneračního zařízení. Pevné částičky, obsahující katalyzátor, impregnovaný kovovým činidlem, z vpuzovacího pásma spolu s katalyzátorem, se vypouštějí z reaktoru a dnem se dostávají do regeneračního zařízení. Tyto pevné částičky proudí vpustními vedeními 2 a 3 směrem nahoru výpustními otvory 4 a 5 do hustého lože. Pásmo hustého lože je ve spodní části 6 regeneračního zařízení a zabírá prostor vzhůru až k hraniční ploše fází 7. Pevné částičky se v loži hustého pásma uvádějí do pohybu nebo se zviřují proudem vzduchu, určeného ke spalování a zaváděného potrubím 8, dále přes uzávěr 9 a vedení 10 do vzduchového prstence 11. V podstatě rovnoměrný průběh proudění vzduchu v regeneračním pásmu se dá docílit použitím dalších vzduchových prstenců, které nejsou zakresleny, vždy podle potřeby. Spalování koksu na částechkách upotřebeného katalyzátoru vzduchem je iniciována v loži husté fáze; vyšších teplot lze dosáhnout dočasným spalováním torbanitového oleje, co je živinná břídllice se 70 až 80 % uhlíku. Torbanitový olej je možno přivádět potrubím 12 přes uzávěr 13 a dále vedením 14, jež vyúsťuje tryskou v postavení nad vzduchovým prstencem 11. Rychlostí vzduchu, způsobujícího pohyb částechek, se kontinuálně část pevných částechek vede směrem vzhůru do pásma zředěné fáze, jež zaujímá horní část 15 regeneračního zařízení, tj. oblast nad hraniční plochou fází 7. Spalování koksu probíhá v pásmu zředěné fáze dále a spalovací plyn, spotřebovaný z velké části, se vede spolu se strženými pevnými částechkami do prvního stupně cyklónových oddělovacích zařízení 20 a 21. Větší díl pevných částechek se oddělí v prvním cyklónovém stupni a vede se zpětně ponornými vedeními 22 a 23 do pásma husté fáze. Plyny a zbylé pevné částičky se vedou potrubím 24 a 25 mezi cyklóny do druhého cyklónového stupně 26 a 27, kde dojde k oddělení v podstatě všech zbývajících pevných částechek, které se potom vedou ponornými vedeními 28 a 29 směrem dolů do lože s hustým pásmem. V podstatě spotřebovaný plyn ze spalování se dále vede potrubím 30 a 31 do prostoru 32 a vypouští se z regeneračního zařízení vedením 33. Tento vypouštěný plynný proud je možno vhodným způsobem vést do nezakresleného výměníku tepla, třeba s rafinačním proudem, nebo se dá využít k výrobě páry. Pevné částičky, obsahující regenerovaný katalyzátor z hustého lože, se vedou potrubím 34 a 35, jež je opatřeno shromažďovacími hlavicemi 36 a 37, zpět do krakovacího reaktoru.

Ačkoliv obvykle vede přívod spalovacího vzduchu k nadbytku kyslíku ve srovnání s množstvím, které je nutné k úplnému spálení koksu na částechkách katalyzátoru za

vzniku páry a kyslíčníku uhličitého, může proběhnout spalování koksu v loži hustého pásma podle jedné formy provedení postupu podle tohoto vynálezu za použití regeneračního systému z amerického patentového spisu 3 909 392 neúplně. Za takové formy provádění postupu obsahují plyny po spálení, jak stoupají směrem vzhůru z pásma hustého lože, podstatné množství kyslíčníku uhelnatého, jakož i kyslíčník uhličitý a kyslík. Koks, zbývajících na katalyzátoru, jakož i kyslíčník uhelnatý, se v podstatě úplně spaluje v pásmu zředěné fáze za velkého vývoje tepla. Spaluje-li se kyslíčník uhelnatý ve zředěné fázi, pak se zpravidla rozprostírá pásmo vysoké teploty ve větší části pásma se zředěnou fází, zvláště pak v místě, jež je označeno X, které lze snadno pozorovat nezakresleným okénkem v této vodorovné rovině. Zvýšení regenerační teploty uvnitř pásma se zředěnou fází je částečně ovlivněno adsorpcí tepla hmotou pevných částechek, které buď jsou unášeny směrem vzhůru proudem stoupajících plynů ze spalování, nebo unikají potrubím 40 do hlavice pro oddělování pevných látek 41, kde se rozděluje fontána pevných částechek do pásma zředěné fáze. Pevné částičky lze odebírat pryč proudem vzduchu, páry nebo jiného inertního plynu, který se sem vede potrubím 42 s uzávěrem 43 a výústní trubicí 44, ústící v malém odstupu od dolního konce trubice 40. Nadměrně vysokou teplotu v horní části regeneračního zařízení lze dále ovládat dávkováním páry, například pomocí vedení 45 a 46, uzávěru 47 a vedení 48 do otvoru 49 pro vpuštění páry. Teplotu v okolí prostoru pro zachycování plynů lze ovládat také párou, vedenou potrubím 50 uzávěrem 51, vedením 52 a parním prstencem 53, který je kolem prostoru 32. Případně lze se postarat o další nezakreslené chlazení postřikem vodou, přičemž se proud vody řídí s výhodou na oblast vedení 24 a 25 mezi oběma cyklóny. Nižší teploty ovlivňují příznivě tvorbu stabilních sloučenin, obsahujících kov a síru, v regeneračním pásmu.

Na vyobrazení 2 je příklad další formy provedení postupu podle tohoto vynálezu za použití regeneračních systémů, popsanych v americkém patentovém spise 3 909 392, přičemž se spotřebovaný katalyzátor, zbaavený těkavých podílů, jakož i kovové činidlo, jak přicházejí z reaktoru, vede ze strany do regeneračního zařízení. Pevné částičky, obsahující spotřebovaný katalyzátor, impregnovaný kovovým činidlem, se dostávají do regeneračního zařízení 101 pomocí potrubí 102, jež leží velmi blízko pod hraniční plochou fází 107, a to směrem dolů, aby bylo tak umožněno vpuštění do lože s hustou fází, které je u dna úseku 106. Pohyb pevných částechek se způsobí vzduchem, určeným ke spalování, který se vede potrubím 108 přes uzávěr 109 a vedení 110 do

v americkém patentovém spise 3 363 993 (předehřívání nástříku). Tyto postupy získání tepla jsou určeny k tomu, aby odpadlo vypouštění kysličníku uhelnatého jako součásti odpadních plynů do atmosféry a aby se zamezilo značné zatížení životního prostředí. Postupy vyžadují vlastní zařízení.

Naproti tomu jsou katalyzátory na podkladě kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, jak se obvykle již používají po mnoho let při různých způsobech krakování uhlovodíků z ropy, nepříliš citlivé na obsah zbylého koksu na katalyzátoru, to za předpokladu, že obsah koksu se nezvýší hmotnostně nad 0,5 %. Avšak katalyzátory na podkladě kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého byly z velké míry vytlačeny dalšími katalyzátory, které navíc obsahují krystalickou složku z křemičitanu hlinitého, a jsou známé jako zeolity nebo molekulová síta. Katalyzátory, obsahující molekulová síta, jsou podstatně citlivější, na zbylý koks a jsou velmi značně ovlivňovány jak z hlediska katalytické aktivity, tak i z hlediska katalyzátorové selektivity při konverzi uhlovodíkového nástříku na požadovaný produkt nebo požadované produkty. S přihlédnutím k obtížím, které jsou spojeny s obvyklou technikou regenerování katalyzátoru při odstraňování posledních stop zbylých uhlíkových usazenin, odpovídá prakticky obsah koksu zbytku koksu na regenerovaném katalyzátoru v rozmezí hmotnostně 0,2 až 0,3 %.

Protože zvýšená aktivita a selektivita krakovacích katalyzátorů typu molekulových sít se dosahuje za nepatrného obsahu koksu, je zde silný popud k hledání prostředků k dalšímu snižování obsahu zbylého koksu. Obsah koksu pod asi hmotnostně 0,05 % je zvláště žádoucí, ale pomocí obvyklých provozních zařízení se obvykle nedá dosáhnout. Úvahy o větších regeneračních zařízeních, větším množství katalyzátoru, větších ztrátách tepla a podobně nejsou zdaleka vhodné k tomu, aby řešily problémy katalyzátoru z hlediska ideální rovnováhy a aktivity.

Mnohá krakovací zařízení s pohyblivým ložem pracují na principu tepelné rovnováhy, jež je závislá na spalování koksu k vývoji takového množství tepla, jak je potřebné pro postup. Není však možné plně využít v takových zařízeních všech výhod krakovacích katalyzátorů, zvláště zeolitového typu, kterých je možno dosáhnout v jediném vzestupném reaktoru, kde kontaktní doba mezi katalyzátorem a párami ropy je mimořádně nízká. Provozní způsob, směřující k vysoké konverzi spolu s vysokou selektivitou využívá příznivě nízký poměr katalyzátoru k ropě ve vzestupném reaktoru, což vede k nižšímu množství koksu v důsledku vzniku tepla při spalování v reaktoru. V důsledku toho je často nutný vnější tepelný zdroj k předehřívání nástříku, aby se tak zvýšila teplota katalyzátoru, nebo

se může jiným způsobem pracovat za nižší teploty čerstvého nástříku. Takové nežádoucí charakteristiky postupu je možno odstranit způsobem podle tohoto vynálezu, nebo je lze snížit na minimum, což umožňuje účinné získání dodatečného tepla pomocí pevných částíček k přenosu do vzestupného reaktoru. Při obvyklém způsobu spalování koksu je hodnota vzniklého tepla přibližně 35 520 kJ/kg koksu. Postupem podle vynálezu je možno zvýšit teplo, získatelné spalováním koksu, až na alespoň 37 200 kJ na kilogram koksu. Toto vyšší spalovací teplo ovlivňuje teplotu v regeneračním zařízení, obsah koksu na regenerovaném katalyzátoru se snižuje a cirkulační rychlost pevných částíček se rovněž snižuje za dosahování zvýšených výtěžků při daném stupni konverze.

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

Příklad 1

200 g kalcinovaného, běžně dostupného, krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta v rovnovážném stavu, tedy sestávajícího ze hmoty krakovacího katalyzátoru, z krystalického hlinitokřemičitanu a matrice a obsahujícího 5,3 % vodíku, zpracovaného výměnou iontů se vzácnými zeminami, získaného z krystalického křemičitanu hlinitého typu Y a ze směsi kysličníku křemičitého a hlinitého s obsahem 30 % kysličníku hlinitého, se impregnuje 3,90 g 50% roztoku dusičnanu manganatého a 210 ml vody. Z katalyzátoru asi 80 % tvoří částíčky o velikosti 20 až 75 mikrometrů. Impregnované částíčky katalyzátoru se suší při teplotě 121 °C, kalcinují se 3 hodiny za teploty 677 °C; katalyzátor pak obsahuje 0,3 % manganu.

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, k impregnování se však použije roztok 1,265 gramu dusičnanu uranýlu v 210 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší za teploty 121 °C a kalcinuje se 3 hodiny při 649 °C. Obsahuje hmotnostně 0,3 % uranu.

Příklad 3

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale k impregnování se použije roztok 2,35 g dusičnanu ceričitoamonného v 200 ml vody. Katalyzátor se suší a kalcinuje jako v příkladu 1 a obsahuje hmotnostně 0,3 % ceru.

Příklad 4

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale k impregnaci se použije roztok 2,73 g he-

xahydrátu dusičnanu zinečnatého v 200 ml vody. Katalyzátor obsahuje po sušení a kalcinování jako v příkladu 1 hmotnostně 0,3 procenta zinku.

Příklad 5

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale jako impregnační roztok se použije 4,35 g dusičnanu železitého v prostředí 200 ml vody. Po sušení a kalcinování jako v příkladu 1 obsahuje katalyzátor hmotnostně 0,3 % železa.

Příklad 6

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale k impregnování se použije roztok 1,1 g molybdenanu amonného v 210 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší při 121 °C a potom se kalcinuje 3 hodiny při 649 °C. Hotový katalyzátor obsahuje hmotnostně 0,3 procenta molybdenu.

Příklad 7

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale k impregnování se použije roztok 5,0 g síranu titaničitého v 25 ml vodného 30% roztoku peroxidu vodíku, přičemž se roztok zředí vodou na objem 200 ml. Roztok se zahřívá až do úplného rozpuštění soli titanu. Katalyzátor se suší při 121 °C a potom se kalcinuje při 649 °C. Konečný katalyzátor obsahuje hmotnostně 0,3 % titanu.

Příklad 8

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale k impregnování se použije roztok 1,2 g kysličníku chromového v 200 ml vody. Impregnovaný katalyzátor se suší 3 hodiny za teploty 121 °C, potom se kalcinuje další 3 hodiny za teploty 649 °C. Takto připravený katalyzátor obsahuje hmotnostně 0,6 % chromu.

Příklad 9

Opakuje se postup podle příkladu 1, přičemž se k impregnování použije 0,2506 g 50% roztoku dusičnanu manganatého v 200 mililitrech vody. Impregnovaný katalyzátor se suší 3 hodiny při 121 °C, a potom se ještě kalcinuje 3 hodiny při 649 °C. Obsahuje hmotnostně 0,02 % manganu.

Příklad 10

Opakuje se postup z příkladu 9, přičemž se k impregnování použije 1,253 g 50% roztoku dusičnanu manganatého v 210 ml vody. Získaný katalyzátor obsahuje hmotnostně 0,1 % manganu.

Příklad 11

V litru vody se rozpustí 100 mg kyseliny chloroplatické, a 18 ml získaného roztoku se zředí dostačujícím množstvím vody tak, aby se 300 g obvyklého rovnovážného krakovacího katalyzátoru smočilo. Katalyzátor se předtím kalcinuje 5 hodin při 538 °C a obsahuje hmotnostně 2,5 % molekulového síta a 0,6 % sodíku. Smáčený katalyzátor se suší 3 hodiny při 121 °C, kalcinuje se 3 hodiny při 538 °C, načež obsahuje 6 ppm platiny, přepočteno na celkovou váhu katalyzátoru.

Příklad 12

95 g běžného kysličníku hlinitého se zvlhčí roztokem 3,2 g vanadičnanu amonného a 5 g kyseliny oxalové v 95 ml vody, a po sušení 3 hodiny při 121 °C se katalyzátor kalcinuje 3 hodiny při 538 °C. Vanadem impregnovaný katalyzátor se potom zvlhčí roztokem 9,3 g dusičnanu měďnatého v 95 mililitrech vody. Takto zvlhčený kysličník hlinitý se suší 3 hodiny při 121 °C a kalcinuje se 3 hodiny při 538 °C. Kysličník hlinitý obsahuje hmotnostně 2,5 % vanadu a 2,5 % mědi.

Příklad 13

10 g roztoku 6,9 g přísady k mazacímu oleji s obsahem hmotnostně 9,2 % hořčíku (jako hydroxid hořečnatý, uhličitán hořečnatý a hořečnatá sůl kyseliny polypropylbenzensulfonové) v 33,1 g lehkého oleje z katalytického cyklu se v pokusném krakovacím zařízení za použití zvířeného lože 200 g běžného krakovacího katalyzátoru obsahujícího hmotnostně 2,5 % molekulového síta a 0,6 % sodíku, krakuje, načež se pevný podíl odebere ze zvířeného lože a kalcinuje se. Cyklizovaný olej, což je střední destilát, získaný při katalytickém krakování, o teplotě varu 221 až 343 °C, se krakuje 4 minuty při teplotě 371 °C. Po propláchnutí katalyzátorového lože dusíkem (10 minut) za teploty 677 °C se katalyzátorové lože ochladí na 371 °C a cyklus krakování, propláchnutí a regenerování se opakuje až v katalyzátoru dosáhne obsah hořčíku 1 100 ppm, zinku 703 ppm a fosforu 59 ppm.

Příklad 14

Opakuje se postup podle příkladu 13 a však cyklus krakování, propláchnutí a regenerování se provádí s 10 g roztoku 6,5 dílu ropy a 3,5 dílu přísady do mazacího oleje s obsahem 1,6 % zinku, 1,3 % fosforu a 4,6 % hořčíku až obsah hořčíku v katalyzátoru dosáhne 2 400 ppm, zinku 1 200 ppm a fosforu 1 097 ppm.

vzduchového prstence **111**. Je možno použít dalších nezakreslených prstenců případně pro dosažení další rovnováhy rozdělení vzduchu nad regeneračním pásmem. Jak je to popsáno v souvislosti s vyobrazením **1**, je iniciováno vypalování koksu z částeczek spotřebovaného katalyzátoru v pásmu s hustou fází, kde se dají případně dosáhnout i vyšší teploty dočasným spalováním proudů torbanitového oleje v tomto pásmu. Tento přívod se vypouští pomocí vedení **112**, uzávěru **113** a dalšího vedení **114**, jež ústí tryskou.

Rychlostí vzduchu, určeného k pohybu, případně ke zviřování částeczek, se dá regulovat kontinuální unášením pevných částeczek pro absorpci tepla do zředěné fáze, které je v horní části **115** regeneračního zařízení, tj. v oblasti nad hraniční plochou fázi **107**. Vypalování koksu jakož i spalování kysličníku uhelnatého může dále pokračovat v pásmu zředěné fáze, a z velké míry opotřebovaný spalovací plyn se spolu se strženými podíly pevných částeczek odvádí v prvním stupni cyklónového odlučovače **120** a **121**. Největší část těchto pevných částeczek se oddělí v prvním cyklónovém stupni, a vede se potom ponornými potrubími **122** a **123** jako proud, směřující dolů do pásma husté fáze.

Plyny a zbývající pevné částčky se potom vedou potrubími **124** a **125** mezi cyklóny do druhého stupně cyklónových odlučovačů **126** a **127**, kde se v podstatě oddělí veškeré zbývající pevné částčky, které se odvádějí proudem ponornými vedeními **128** a **129**, směřujícími dolů do lože s hustou fází. V podstatě spotřebovaný spalovací plyn se vede potom potrubím **130** a **131** do vzduchového prostoru **132** a posléze se vypustí z regeneračního zařízení vedením **133**. Pevné částčky, obsahující regenerovaný katalyzátor z hustého lože, se vypouštějí trubnicemi **134** a **135**, opatřenými hlavicemi **136** a **137** a vedou se zpět do reaktoru pro katalytické krakování.

Jak je to popsáno v souvislosti s provedením podle vyobrazení **1**, spaluje se kysličník uhelnatý ve zředěné fázi za vzniku vysokoteplotní zóny, ve velké části zóny se zředěnou fází, a zvláště se to projevuje v místě, označeném **X**. Regulace regenerační teploty v pásmu se zředěnou fází se dosahuje ve velké míře absorpcí tepla hmotou pevných částeczek, přiváděných stoupajícím spalovacím plynem. Teploty v okolí prostoru **132**, cyklónů a spojovacích potrubí lze případně snižovat pomocí páry, jež se vede potrubím **150** přes uzávěr **151** a dále vedením **152** k parnímu prstenci **153**, který je veden kolem prostoru **132**. A právě tak je možno využít nezakreslených zařízení pro postřik vodou.

Podle další a zvláště výhodné formy provádění způsobu podle tohoto vynálezu se používá zařízení podle vyobrazení **2** za podstatné změny pracovních parametrů ve srov-

nání s právě popsanou formou provádění. Při této formě provádění se rychlost a vypouštění pevných částeczek tak nastaví, že dojde k v podstatě dokonalému spálení koksu a kysličníku uhelnatého v husté fázi a teplo se rozloží po celém loži.

Jestliže se v systému pracuje podle jedné z obou právě popsaných forem provádění postupu, dochází k akumulaci tepla, uvolněného v podstatě dokonalým spalováním koksu a kysličníku uhelnatého adsorpcí na pevných částčkách v obou fázích, a zpětným vedením pevných částeczek do pevné fáze, čímž se též zajistí udržování stabilně vysoké teploty v pásmu husté fáze. Vracené pevné částčky mohou s sebou přinášet další teplo, které slouží k tomu, aby se teplota pásma s hustou fází zvýšila na teplotu, která příznivě ovlivňuje spalování dodatečných krust koksových usazenin, takže spálení zbývajících koksových usazenin proběhne v podstatě úplně. Pracuje-li se v systému tak, že v podstatě veškeré spalování proběhne úplně v husté katalyzátorové fázi, pak se teplo přenáší pomocí pevných částeczek v pohybu a zbývající usazeniny koksu se spálí. V důsledku toho obsahují při všech formách provádění postupu pevné částčky, obsahující regenerovaný katalyzátor, který se vede zpět z regeneračního zařízení do krakovacího reaktoru, účelně asi hmotnostně 0,01 až asi 0,10 %, s výhodou 0,01 až asi 0,05 % a zvláště od asi 0,01 do asi 0,03 hmotnostních % uhlíku nebo koksu na katalyzátoru, a mohou se odebrat z regeneračního zařízení za výhodné teploty k použití v krakovacím reaktoru.

Podstatná výhoda postupu podle vynálezu spočívá v získání regenerovaného katalyzátoru s obecně zlepšenou aktivitou a selektivitou, která je velmi blízká podobným vlastnostem čerstvě připraveného konverzního katalyzátoru, zvláště při použití při konverzích, které se dosahují při velmi krátkých kontaktních dobách ve vzestupných reaktorech. Krakovací aktivita katalyzátorů, obsahujících molekulová síta, jakož i jejich selektivita při přeměně uhlovodíkových nástřiků na žádoucí produkty je vždy ovlivněna silně a v příznivém smyslu dokonalějším odstraněním zbývajících uhlíku nebo koksu z katalyzátoru během regenerování. Nižší obsah koksu na regenerovaném katalyzátoru je zvláště výhodný v případě katalyzátorů v pohyblivém loži, obsahujících katalyticky aktivní krystalické křemičitan hlinité. Takto se též dají dosahovat vyšší výtěžky žádoucí konverzních produktů.

Při krakovacím postupu za použití dolního pásma s hustou fází a horního pásma se zředěnou fází v regeneračním pásmu se dá docílit oxidace kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý v husté fázi regeneračního zařízení často nejméně asi z 60 % a často 65 až 95 % až úplně. Oxidací kysličníku

uhelnatého na kysličník uhlíčitý v husté fázi vzniká teplo, což podporuje rovnoměrné spalování koksovitých usazenin na katalyzátoru z pohyblivého lože. Kromě toho v důsledku oxidace podstatného podílu kysličníku uhelnatého v husté fázi zbývá nižší obsah kysličníku uhelnatého ke spálení v horní fázi katalyzátoru s pohyblivým ložem v regeneračním zařízení, takže se tím podstatně sníží, případně úplně znemožní „dodatečné hoření“ a vysoké teploty v důsledku nekontrolovatelného a nadměrného spalování kysličníku uhelnatého v horní části regeneračního zařízení, což působí nežádoucím způsobem na konstrukci reaktoru, odtah plynů, zařízení, určená pro shromažďování částicových materiálů z odpadního plynu, jako jsou například cyklóny, přičemž uvedený jev může i ovlivnit aktivitu katalyzátoru.

Pevné částice, obsahující regenerovaný katalyzátor s neobvykle nízkým obsahem koksu, se takto získají z pásma husté fáze a vedou se v podstatě za teploty hustého lože potrubím do krakovacího reaktoru do styku s čerstvým nástřikem uhlovodíků nebo do styku se směsí čerstvého uhlovodíku a s frakcemi uhlovodíků, které se recykluje. Protože oxidace kysličníku uhelnatého, vznikajícího spalováním koksovitých usazenin na katalyzátoru, může probíhat z velké míry v husté fázi, a podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu probíhá v podstatě úplně v husté fázi, může se regenerovaný katalyzátor vést do krakovacího reaktoru za podstatně vyšší teploty a s vyšší aktivitou, než jak to bylo dosud možné za obvyklých postupů.

Hlavní výhoda způsobu podle vynálezu je v neobvykle nízkém obsahu kysličníku uhelnatého v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Obsahuje-li odpadní plyn po obvyklém regenerování krakovacího katalyzátoru obvykle přibližně 6 až 10 % kysličníku uhelnatého, podobné množství kysličníku uhlíčitýho a velmi málo kyslíku, pak je možno za použití regeneračního způsobu podle vynálezu dosáhnout velmi nízkého množství kysličníku uhelnatého v odpadním plynu, objemově pod 0,2 %, například 500 až 1 000 ppmv, přepočteno na objem plynu. S výhodou je obsah kysličníku uhelnatého ještě nižší, například 0 až 500 ppmv. Tak nízká koncentrace kysličníku uhelnatého v odpadním nebo kouřovém plynu umožňuje přímé vypouštění odpadního plynu do ovzduší, jak to odpovídá nárokům na čistotu ovzduší. Pokud je to žádoucí, je možno spálit zbývající kysličník uhelnatý vhodným způsobem v odtahu z regeneračního zařízení. Tato přednost podle tohoto vynálezu umožňuje kromě jiného to, že odpadá investiční náklady na instalování spalovacích zařízení pro kysličník uhelnatý a s tím spojených zařízení turbinového typu nebo dalších zařízení k částečnému zpětnému získávání energie, vzniklé při dodatečném

oxidování kysličníku uhelnatého, přičemž jsou stále dodržovány přísné požadavky z hlediska znečištění vzduchu unikáním kysličníku uhelnatého.

Postup podle vynálezu má ještě další výhody. Ty se týkají problému dodatečného hoření a teplotních rovnováh. Hlavní problém, který často nastává v praxi, zvláště při regenerování katalyzátorů v pohyblivém loži, a který by měl odpadnout, je jev, označovaný jako dodatečné hoření, jak o tom diskutuje například Hengstebeck v „Petroleum Processing“, McGraw-Hill Co., 1959, str. 160 a 175, dále v „Oil and Gas Journal“, 53 (č. 3), 93—94 (1955). Výraz se týká dalšího spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý podle dříve zde uvedené rovnice c), přičemž tato reakce je zcela mimořádně exothermní. Dodatečné hoření je při způsobu regenerování katalyzátorů krajně nežádoucí, protože je spojeno s velmi vysokými teplotami, které poškozují zařízení a mohou trvale deaktivovat částice krakovacího katalyzátoru. Při četných opatřeních v souvislosti s regenerováním pohyblivých katalyzátorů dochází k dodatečnému hoření, a pro technologii je tento stav velmi svízelný tak, že byla popsána celá řada opatření k řízení postupu regenerování tak, aby nedocházelo k dodatečnému hoření. V poslední době byly popsány pokusy z nejrůznějších důvodů zvyšovat teploty v regeneračním zařízení, přičemž byla popsána i uspořádání, kdy se může teplota v regeneračním zařízení pomoci vhodných opatření ke zvýšení přívodu kyslíku do reaktoru udržovat v oblasti počínajícího dodatečného hoření, jak je to popsáno například v amerických patentových spisech 3 161 583, 3 206 393 a 3 513 087. Podle dosavadní praxe obsahuje odpadní plyn při postupech, kdy se znemožní dodatečné hoření, obvykle velmi málo kyslíku a závažné množství kysličníku uhelnatého i kysličníku uhlíčitýho v takřka ekvimolárních množstvích.

Další spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý však představuje zajímavý zdroj tepelné energie, protože reakce c) je silně exothermní. Dodatečné hoření může probíhat za teplot nad asi 593 °C a představuje asi 10 674,4 kJ/kg oxidovaného kysličníku uhelnatého. Představuje to typicky asi čtvrtinu z celkem uvolněného tepla, přepočteno na teplo, jež se uvolní při dokonalém spálení koksu. Spalování kysličníku uhelnatého se dá provádět řízeným způsobem v odděleném reaktoru pro spalování kysličníku uhelnatého po oddělení odpadních plynů od katalyzátoru, jak je to popsáno například v americkém patentovém spise 2 753 925, přičemž množství uvolněného tepla se využije pro četné rafinační postupy, jako je výroba vysokotlakové páry. Jiné způsoby využití této tepelné energie jsou popsány v amerických patentových spisech 3 012 962 a 3 137 133 (pohon turbin) a

Příklad 15

Opakuje se postup podle příkladu 14, použije se však běžného rovnovážného katalyzátoru s obsahem 3,3 % molekulového síta v matrici kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, který byl odebrán z obvyklého zařízení pro katalytické krakování v pohyblivém loži, kalcinuje se a postup krakování, propláchnutí a regenerování se opakuje tak dlouho, až v katalyzátoru obsah hořčíku klesne na 4 600 ppm, zinku na 340 ppm a fosforu na 1 136 ppm.

Příklad 16

Ke zjištění účinnosti určitého počtu impregnovaných katalyzátorů z příkladů 1 až 15 se zřetelem na snížení unikání kysličníku uhelnatého z regeneračního pásma v odpadních plynech se použije laboratorní regenerační zařízení v pokusném měřítku. Syntetický odpadní plyn, případně kouřový plyn, obsahující objemově vždy 4 % kysličníku uhelnatého, 4 % kyslíku a 4 % vodní páry, dále 88 % dusíku, se vede rychlostí 1 000 ml (měřeno za teploty 15,6 °C) fixovaným pohyblivým ložem, případně zvlněným ložem krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, přičemž katalyzátor je impregnován kovem, přičemž katalyzátor je umístěn v skleněném regeneračním zařízení, napojeném na topení, jímž se může teplota zvýšit na regenerační teplotu 649 °C. Teplota katalyzátoru se měří termočlánkem. K oddělení stržených částeczek z plynu se použije cyklónu, přičemž katalyzátor, takto zachycený z unikajícího plynu, se vrací zpět do katalyzátorového lože. Provozní doba regeneračního zařízení je za daných podmínek 40 až asi 90 minut, aby byl totiž dostatečný čas k dosažení oxidačního stupně kovu na katalyzátoru v účinné jednotce pro katalytické krakování.

Plyn, který uniká z regeneračního zařízení, se analyzuje na plynovém chromatografu se zřetelem na obsah kyslíku, dusíku, kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého. Množství oxidovaného kysličníku uhelnatého se stanoví z rozdílu mezi obsahem kysličníku uhelnatého v čerstvé syntetické plyné směsi a obsahem kysličníku uhelnatého v plynu z regeneračního zařízení.

V příkladech 16 až 19 byl použit impreg-

novaný katalyzátor z příkladů 1, 3, 4 a 5, a objemová procenta oxidovaného kysličníku uhelnatého činila 65, 72, 55, 75, případně 65. V příkladu 20 byl použit impregnovaný katalyzátor z příkladů 1, 3, 4 a 5, a konverze kysličníku uhelnatého činila objemově 31 %.

Příklady 21 až 24

Některé z předchozích katalyzátorů byly testovány standardními testovacími postupy, jak se používají v průmyslu v zařízení pro katalýzu s mikropohyblivým ložem se zřetelem na stanovení žádané selektivity katalytického krakovacího způsobu. Jako základ měl v příkladu 21 neimpregnovaný krakovací katalyzátor, použitý původně v příkladu 1, relativní mikroaktivitu 154, koksový faktor 1,0 a poměr (v molárních procentech) vodíku k methanu 0,64. V příkladu 22 byl použit impregnovaný katalyzátor z příkladu 1, vyznačoval se relativní mikroaktivitou 1,47, koksovým faktorem 1,1 a poměrem (v molárních procentech) vodíku k methanu asi 1,1 až 1,2. V příkladu 23 byl použit impregnovaný katalyzátor, použitý v příkladu 3, a vyznačoval se relativní mikroaktivitou 150 koksovým faktorem 1,1 a poměrem vodíku k methanu (v molárních procentech) 0,9 až 1,1. V příkladu 24 byl použit katalyzátor, připravený v příkladu 5, měl relativní aktivitu 134, koksový faktor 2,0 a poměr (v molárních procentech) vodíku k methanu 6,5.

Příklady 25 až 31

Opakuje se pracovní postup z příkladů 16 až 20, ale použijí se práškované kysličníky kovů s velikostí částeczek nejvýše 5 mikrometrů a méně ve směsi s neimpregnovaným katalyzátorem z příkladu 1 místo impregnovaných katalyzátorů. Práškované kysličníky kovů, jejich množství a objemová procenta kysličníku uhelnatého, převedeného na kysličník uhličitý v příkladech 25 až 28, jakož i v příkladu 29 pro srovnání, kdy nebyl použit žádný kysličník kovu, ale ostatní podmínky byly totožné, jsou uvedeny v tabulce 1. Stejně údaje pro příklad 30 a srovnávací příklad 31, kdy nebyl použit žádný kysličník kovu za jinak totožných podmínek, jsou rovněž uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad	Kysličník kovu	Hmotnostní obsah kysličníku kovu v katalyzátoru %	Objemové % konverze kysličníku uhelnatého
25	kysličník mangančitý	1,0	46
26	kysličník mangančitý	2,0	51
27	kysličník železitý	0,3	34
28	kysličník železitý	1,0	35
29	—	—	28
30	kysličník vzácných zemin	1	65
31	—	—	33

Příklady 32 a 33

Opakuje se pracovní postup z příkladů 16 až 20, ale použije se syntetický odpadní plyn s obsahem 1500 ppm kysličníku siřičitého ve směsi objemově 4 % kyslíku a 4 % páry v dusíku; tento plyn se vede za teploty 677 °C regeneračním zařízením za rychlosti 1500 ml za minutu (měřeno při 15,6 °C). Odpadní plyn se analyzuje pomocí ultrafialového analyzátoru, a kontinuálně se sleduje obsah kysličníku siřičitého. Srovnávací pokusy se provádějí za použití neimpregnovaného katalyzátoru z příkladu 11 a impregnovaného katalyzátoru rovněž z příkladu 11. V příkladu 32 byl použit neimpregnovaný katalyzátor, zatím co v příkladu 33 byl použit impregnovaný katalyzátor. Objemová procenta kysličníku siřičitého,

odstraněného z odpadního plynu z regeneračního pásma, jsou uvedena v tabulce 2 ve funkci času, jak je naznačen, po začátku každého pokusu. Objemová procenta odstraněného kysličníku siřičitého se zmenšují s dobou, jak se sytí povrchová plocha katalyzátoru. V příkladu 32 činí obsah síry ve formě rozpustného síranu na katalyzátoru 55 ppm před pokusem a 368 ppm po pokuse, a to odpovídá získání hmotnostně 76 % síry, jež byla z regeneračního plynu odstraněna na katalyzátoru. V příkladu 33 činí obsah síry ve formě rozpustného síranu na katalyzátoru před pokusem 111 ppm a po pokuse 733 ppm, a to odpovídá získání síry, odstraněné z regeneračního pásma na katalyzátoru 91 hmotnostních %.

Tabulka 2

Objemová procenta odstraněného kyslíčného sířičitého

Příklad	32	33	34	35	36	37	38	39	40
dobu, minut									
0-10	86-70	98	100	82	78-63	85-82	92-91	36-24	60-49
10-20	70-52	96-95	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

Příklady 34 a 35

Opakuje se pracovní postup z příkladů 32 a 33 ve srovnávacích příkladech za použití směsi krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta a různých množství kysličníku hlinitého, jak byl připraven v příkladu 12 za impregnování vanadem a mědí. V příkladu 34 se smíchá 10 g kysličníku hlinitého jako katalyzátoru, impregnovaného vanadem a mědí, s 90 g běžného krakovacího rovnovážného katalyzátoru, obsahujícího hmotnostně 3,3 % molekulového síta, přičemž katalyzátor se odebere z obvyklého katalytického krakovacího zařízení z pohyblivého lože a kalcinuje se 5 hodin při 538 °C. Rychlost toku syntetických odpadních plynů (měřeno za teploty 15,6 °C) činila 854 m³ za minutu.

V příkladu 35 se 0,5 g kysličníku hlinitého z příkladu 12, impregnovaného vanadem a mědí, smíchá s 49,5 g téhož kalcinovaného rovnovážného a obvyklého krakovacího katalyzátoru, jaký byl použit v příkladu 34. Rychlost toku syntetického kouřového plynu byla 513 m³ za minutu (měřeno při 15,6 stupně Celsia). Objemová procenta kysličníku siřičitého, odstraněného z odpadních plynů podle příkladů 34 a 35, jsou uvedena v tabulce 2.

Příklady 36 až 40

Opakuje se pracovní postup z příkladů 32 a 33 za použití regenerační teploty 677 °C. Příklad 36 je srovnávací příklad za použití rychlosti toku syntetické kouřové směsi 1 084 ml/minutu, to za použití neimpregnovaného katalyzátoru z příkladů 13 a 14, zatím co v příkladech 37 a 38 byl použit impregnovaný katalyzátor u příkladů 13 a 14, a rychlost toku syntetické směsi odpadního plynu činila 989, případně 1 014 ml za minutu. Příklad 39 je srovnávací příklad za použití neimpregnovaného katalyzátoru z příkladů 15, 34 a 35 za rychlosti toku syntetické směsi odpadních plynů 891 ml za minutu. Postup v příkladu 40 byl proveden s katalyzátorem, připraveným v příkladu 15 za rychlosti toku syntetické odpadní plyné směsi 992 ml za minutu. Všechny rychlosti proudění plynů byly změřeny za teploty 15,6 °C. Objemová procenta kysličníku siřičitého, odstraněného z odpadních plynů v příkladech 36 až 40, jsou uvedena v tabulce 2.

Příklady 41 a 42

V příkladu 41 se krakuje nástřik plynového oleje s obsahem síry 1,67 hmotnostního % v obvyklém krakovacím zařízení s pohyblivým ložem ve vztupném reaktoru. Bylo provedeno obvyklé regenerování, a použit byl obvyklý rovnovážný krakovací katalyzátor typu molekulového síta s obsahem hmotnostně 2,5 % molekulového síta

a asi 0,6 % sodíku. V příkladu 42 se krakuje druhý nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 1,68 % ve stejném zařízení za použití stejné regenerační soustavy a téhož krakovacího katalyzátoru, ale katalyzátor se ještě impregnuje hořčíkem a zinkem. Hořčík a zinek se nanese na katalyzátor pomocí hořečnaté soli sulfonové kyseliny a zinečnaté soli kyseliny dialkyldithiofosforečné v nepatrných koncentracích ve formě přísady do mazacího oleje v nástřiku do reakčního pásma. Za několik hodin po tomto přidání se zjistí na katalyzátoru obsah hmotnostně 0,3 % hořčíku a 0,1 % zinku. Provozní podmínky a složení odpadních plynů z regeneračního pásma jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklady 43 a 44

Krakuje se nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 0,26 %, a to v obvyklém zařízení pro katalytické krakování za použití pohyblivého lože ve vztupném reaktoru a za použití obvyklého regenerování. V příkladu 44 se použije obvyklý rovnovážný katalyzátor pro krakování v pohyblivém loži typu molekulového síta s obsahem hmotnostně 2,5 % molekulového síta a 1,01 % sodíku. Sodík se nanese na katalyzátor pomocí vodného roztoku chloridu sodného, přidaného do nástřiku.

Ve srovnávacím příkladu 43 se použije plynový olej s obsahem síry hmotnostně 0,28 % za přítomnosti téhož katalyzátoru, jako v příkladu 44, ale bez impregnování sodíkem; jinak za zcela totožných pomínek. Pracovní podmínky a složení plyné směsi z regeneračního pásma jsou v tabulce 3.

Příklady 45 a 46

V příkladu 45 se krakuje nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 0,81 procenta v obvyklém zařízení pro katalytické krakování s pohyblivým ložem ve vztupném reaktoru za použití regeneračního zařízení, zakresleného na obr. 2. Regenerování se provádí podle regeneračního schématu, jak je uvedeno v americkém patentovém spise 3 909 392. Použije se obvyklý, rovnovážný krakovací katalyzátor pro krakování v pohyblivé fázi typu molekulového síta s obsahem hmotnostně 4,5 % molekulového síta, 0,64 % železa, 56 ppm mědi a 0,22 hmotnostních % sodíku. V příkladu 46 se použije druhý nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 1,14 %, a krakuje se ve stejném zařízení, přičemž se použije i stejný systém regenerování, a použitý rovnovážný katalyzátor pro krakování v pohyblivé fázi patří k typu molekulového síta, obsahuje hmotnostně 2,5 % molekulového síta, 0,52 % železa, 34 ppm mědi, 0,22 % sodíku a 0,09 ppm platiny. V zařízení se použije 272,1 tuny katalyzátoru, a platina se

nanáší na katalyzátor pomocí roztoku acetylacetonátu platiny v benzenu spolu s nástřikem do reakce. Celkem se použije 20 g platiny jako kovu se střední spotřebou 3 g platiny za den. V příkladě obou katalyzátorů byl sodík již na katalyzátoru, železo a

měď se vnáší do cyklu krakovacího způsobu ve formě složek v nástřiku. Pracovní podmínky a složení odpadních plynů z regeneračního pásma jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Příklady	41	42	43	44	45	46
Krakovací podmínky						
Teplota při krakování °C	524	521	493	496	509	499
celková rychlost nástřiku plynového oleje v hl/den	5 866	5 580	2 760	2 977	6 443	5 735
Objemový poměr celkového nástřiku k čerstvému	1,07	1,25	1,12	1,11	1,07	1,01
Rychlost cirkulace katalyzátoru v kg/min	26,4	23,09	16	16	22,6	24,2
Hmotnostní poměr katalyzátoru k surovině	5,3	5,2	7,2	6,7	4,2	5,2
Podmínky při vypuzování						
Teplota, °C	521	518	491	469	512	497
poměr páry ke katalyzátoru kg/kg	4,3	4,7	4,6	5,5	4,1	4,1
Regenerační podmínky:						
Teplota hustého lože, °C	688	707	646	619	705	719
Rychlost vzduchu pro spalování kg/hod	187 048	221 098	83 082	81 265	178 422	206 570

Složení odpadních plynů z regeneračního pásma

CO ₂ , mol. %	13,0	14,0	11,8	11,0	17,4	15,8
CO, mol. %	5,0	5,6	7,3	5,2	0,1	0,8
O ₂ , mol. %	0,5	2,0	0,5	2,6	1,0	2,4
SO ₂ , ppmv	580	60	184	34	795	627

Z výsledků plyne, že přísadou platiny do krakovacího katalyzátoru se docílí nižší emise kyslíčnicků síry, a to i když nástřik uhlovodíků obsahuje větší množství síry. Kromě toho byla emise kyslíčnicku uhelnatého v každém případě nižší než 8 až 10 mol. %, což je typický případ pro obvyklé regenerování v nepřítomnosti katalyzátoru s platinou jako promotorem. Určitý vzestup obsahu kyslíčnicku uhelnatého v odpadním plynu z regeneračního pásma za použití krakovacího katalyzátoru s platinou jako promotorem byl v takovém případě způsoben větší rychlostí vzduchu, určeného ke spalování. Teplota při vstupu do prvního cyklónu podle příkladu 45 činila 781 °C a v příkladu 46 742 °C. Pokles teploty ve vstupní cyklónové části, vzestup teploty lože a zmenšení rozdílu mezi teplotou lože a vstupní cyklónovou částí při použití krakovacího katalyzátoru s platinou jako promotorem dokazuje podstatný vzrůst míry spalování kyslíčnicku uhelnatého v hustém loži.

Příklad 47

Monohydrát alfa kyslíčnicku hlinitého ve formě částic (CATAPAL-SB společnosti Conoco Chemical Division of Continental Oil Company), obsahující hmotnostně 74,2 %

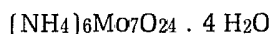
kyslíčnicku hlinitého, 0,088 % kyslíčnicku křemičitého, 0,005 % kyslíčnicku železitého a 0,004 % kyslíčnicku sodného a méně než 0,01 % síry o objemové hmotnosti 660 až 740 g/l, jehož hmotnostně 78 % částic má průměr menší než 90 mikrometrů, se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 649 °C po dobu tří hodin, čímž se získá gama kyslíčnick hlinitý ve formě částic. Pak se k impregnaci 184,5 g gama kyslíčnicku hlinitého ve formě částic použije roztoku 56,4 g tetrahydrátu dusičnanu kadmátového ve 240 ml vody. Impregnovaný kyslíčnick hlinitý se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 649 °C po dobu tří hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahující hmotnostně 10 % kadmia.

Příklad 48

Opakuje se způsob popsáný v příkladu 47 k impregnaci 100 dílů gama kyslíčnicku hlinitého ve formě částic se však použije roztoku 33,2 dílu 51,8 % roztoku dusičnanu manganatého, zředěného 112,8 díly vody. Impregnovaný kyslíčnick hlinitý se suší a kalcinuje způsobem popsáným v příkladu 47, čímž se získá produkt obsahující hmotnostně 5 % manganu.

Příklad 49

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 47, k impregnaci 25,1 g gama kysličníku hlinitého ve formě částic se však použije roztok tetrahydrátu paramolybdenanu amonného vzorce



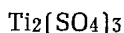
ve 32,5 ml vody. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší a kalcinuje způsobem popsaným v příkladu 47, čímž se získá produkt obsahující hmotnostně 10 % molybdenu.

Příklad 50

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 47, k impregnaci 100 dílů gama kysličníku hlinitého ve formě částic se však použije vodného roztoku 36,1 dílů hexahydrátu dusičnanu zinečnatého. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu pěti hodin, čímž se získá produkt obsahující hmotnostně 9 % zinku, počítáno na kysličník zinečnatý.

Příklad 51

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 47, k impregnaci 100 dílů gama kysličníku hlinitého ve formě částic se však použije 47,5 dílu síranu titanitého vzorce



rozpuštěného ve vodném roztoku peroxidu vodíku. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší, zpracovává se vodíkem při teplotě 690 stupňů Celsia a kalcinuje se při teplotě 538 stupňů Celsia po dobu 5 hodin, čímž se získá produkt ve formě částic, který obsahuje titan (hmot. 9 % počítáno jako kysličník titaničitý).

Příklad 52

Použije se roztoku 10,8 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody k impregnaci 81,3 g alfa kysličníku hlinitého ve formě částic. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší při teplotě 121 °C a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu tří hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahující sodík (9 % hmotnostně sodíku počítáno jako kysličník sodný).

Příklad 53

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

Příklad 54

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

Příklad 55

Připraví se roztok rozpuštěním 3,80 g trihydrátu dusičnanu měďnatého a 6,60 g nonahydrátu dusičnanu chromitého v dostatečném množství vody, aby se získalo 45 ml roztoku. Tohoto roztoku se použije k impregnaci 47,5 g gama kysličníku hlinitého ve formě částic o průměru 833 až 1 397 mikrometrů. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší při teplotě 121 °C po dobu tří hodin a pak se kalcinuje při teplotě 538 °C po dobu tří hodin, čímž se získá produkt ve formě částic obsahující měď a chrom, a to hmotnostně 2,5 % kysličníku měďnatého a 2,5 % kysličníku chromitého. Žlutý, kalcinovaný produkt se mele, aby procházel sítem o průměru ok 147 mikrometrů.

Příklad 56

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

Příklad 57

Opakuje se způsob podle příkladu 56 s tou výjimkou, že se 20 g alfa kysličníku hlinitého impregnuje roztokem, který se připraví rozpuštěním 0,3083 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého v dostatečném množství vody, aby se získalo 12 ml roztoku. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší a kalcinuje se za podmínek podle příkladu 56, čímž se získá materiál ve formě částic, který obsahuje hmotnostně 0,45 % niklu.

Příklad 58

Opakuje se způsob, popsaný v příkla-

dech 16 až 20 s tou výjimkou, že se syntetický kouřový plyn obsahující 1 500 ppmv kyslíčnicku siřičitého a objemově 4 % kyslíku v dusíku vede pevnou fluidizovanou vrstvou katalyzátoru a/nebo přísadou ve formě oddělených částic v regenerátoru za teploty buď 677, nebo 788 °C rychlostí 1 000 mililitrů za minutu. Pro každou zkoušku se používá 100 g vzorku katalyzátoru a/nebo sady a ultrafialovým analyzátozem se měří obsah kyslíčnicku siřičitého ve vypouštěném plynu. Před použitím se přísady paří po dobu pěti hodin při teplotě 760 °C (100% párou za atmosférického tlaku).

Výsledky pro krakovací katalyzátor ve formě částic CBZ-1 (společnosti Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co., o složení 29,1 % kyslíčnicku hlinitého, 0,46 % kyslíčnicku sodného a 0,11 % železa a ob-

sahujícího Y-zeolit) jsou uvedeny v tabulce 4 jakožto zkoušky A a E.

Výsledky pro různé směsi katalyzátoru CBZ-1 se hmotnostně 1 až 5 % přísady ve formě částic, připravené způsobem popsaným v příkladu 47, 48 a 50 až 52 jsou uvedeny v tabulce 4 jakožto zkoušky F, G a B až D. Výsledky s krakovacím katalyzátorem ve formě částic Filtrol 800 (katalyzátor typu molekulového síta obsahující hmotnostně 2 % kyslíčnicků vzácných zemin a 46 % kyslíčnicku hlinitého) a výsledky směsi Filtrolu 800 se hmotnostně 0,1 % částicové přísady, připravené způsobem popsaným v příkladu 54, jsou uvedeny v tabulce 4 jakožto zkouška I a J. A výsledky s částečkovou přísadou, připravenou způsobem podle příkladu 53 jsou uvedeny v tabulce 4 jakožto zkouška H.

Tabulka 4

	A	B	C	D	Zkouška						I	J
					E	F	G	H	I	J		
Krakovací katalyzátor	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	—	—	Filtrol 800	—	—
Příprava přísady příklad	—	50	51	52	—	47	48	53	—	54	—	—
Přísada složení	—	Zn/Al ₂ O ₃	Ti/Al ₂ O ₃	Na/Al ₂ O ₃	—	Cd/Al ₂ O ₃	Mn/Al ₂ O ₃	Ce/SiO ₂	—	La/Pb/Mn	—	—
Hmotnostní poměr přísady ke krakovacímu katalyzátoru	—	1 : 99	1 : 99	1 : 99	—	5 : 95	5 : 95	—	—	0,1 : 99,9	—	—
Teplota °C	677	677	677	677	788	788	788	677	677	677	—	—
Průtok, ml/min	1,050	asi 1,000	1,014	0,992	1,029	1,023	1,004	0,888	0,891	0,986	—	—
Obsah kyslíku v plynné směsí, obj. %	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	asi 4	3,3	3,9	—	—
Objemová procenta kyslíčníku sříditého odstraněného po	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	—	—
5 minutách	40	58	57	73	20	90	100	100	35	59	—	—
10 minutách	26	39	40	61	20	78	93	100	23	41	—	—
20 minutách	22	29	31	50	20	45	42	72	16	29	—	—
30 minutách	22	28	30	40	20	31	27	77	14	26	—	—
40 minutách	22	26	28	34	20	25	23	78	14	22	—	—

Příklad 59

Poloprovozní zkoušky cyklického fluidního katalytického krakování se provádějí s plynovým olejem ze západního Texasu s širokým oborem teplot varu a s obsahem hmotnostně 1,47 % síry. Srovnávací zkoušky se provádějí s krakovacím katalyzátorem ve formě částic CBZ-1 (Davison Chemical Division, W. R. Grace and Co.) a také použitím směsi 99 hmotnostních dílů kataly-

zátoru CBZ-1 s 1 hmotnostním dílem přísady 5 % manganu na kysličníku hlinitém, která se připraví způsobem popsaným v příkladu 48 s tou výjimkou, že se kalcinace provádí za teploty 538 °C. Přísada manganu na kysličníku hlinitém snižuje emisi kysličníku siřičitého v odpadním plynu z regenerátoru ze 763 na 275 ppmv, což znamená 64% snížení. Srovnávací hodnoty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

	Zkouška	
	A	B
Katalyzátor:	CBZ-1	CBZ-1 plus 1 % přísady
Podmínky krakování		
teplota v reaktoru, °C	510	510
rychlost, g/min	9	9
Podmínky stripování		
teplota, °C	495	495
pára, g/h	16	16
dušík, m ³ /h	0,031	0,031
Podmínky regenerace		
teplota, °C	649	649
koncentrace kyslíku v odpadním plynu, objemově %	2,0	2,0
koncentrace kysličníků síry v odpadním plynu, ppmv	763	275

Uvažována suma kysličníku siřičitého a kysličníku sírového vypouštěných z regenerátoru

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob cyklického fluidního katalytického krakování popřípadě katalytického krakování ve fluidizované popřípadě ve zvláště fází uhlovodíkových materiálů s obsahem hmotnostně 0,2 až 6 % síry ve formě organických sloučenin, při kterém se nástřík krakuje v reakční zóně s fluidizovanými popřípadě zvláště pevnými částicemi krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, částice katalyzátoru, deaktivované nánosy obsahující síru a uhlík, se z produktu reakční zóny oddělují a zavádějí se do vypuzovací zóny, kde se tekavé nánosy z deaktivovaného katalyzátoru odlučují vypuzovacím plynem, částice katalyzátoru se pak oddělují z produktu odváděného z vypuzovací zóny a převádějí se do regenerační zóny a spalováním nevypuzených nánosů obsahujících síru a uhlík plynem obsahujícím kyslík se regenerují a regenerované částice katalyzátoru se oddělují od plynu z regenerační zóny a vracejí se do reakční zóny, vyznačený tím, že se pevné částice, obsahující krakovací katalyzátor typu molekulového síta, nechávají probíhat cyklem spolu s kovovou reakční složkou, přičemž kovovou reakční složku tvoří alespoň jeden kov ve volné formě nebo ve formě sloučeniny ze souboru zahrnujícího sodík, skandium, titan, železo, chrom, moly-

bden, mangan, kobalt, nikl, antimon, měď, zinek, kadmium, kov vzácné zeminy a olovo, přičemž množství kovové reakční složky je dostatečné k absorpci alespoň 50 % kysličníků síry, které vznikají spalováním nánosů, obsahujících uhlík a síru, v regenerační zóně, nástřík se krakuje v přítomnosti cirkulujících částic při teplotě 454 až 649 °C, tekavé odloučené produkty z cirkulujících částic se vypuzují při teplotě 454 až 649 °C vypuzovacím plynem obsahujícím páru za hmotnostního poměru páry ke krakovacímu katalyzátoru 0,0005 až 0,025 za jednotku času, síru a uhlík obsahující nános se pak z cirkulujících částic spaluje při teplotě 566 až 788 °C, cirkulující částice absorbují alespoň 50 % kysličníků síry, vznikajících spalováním nánosů obsahujících síru a uhlík v regenerační zóně, z regenerační zóny se odvádí plyn obsahující molekulární kyslík a stopy kysličníků síry a absorbované kysličníky síry jakožto materiál obsahující síru se odvádějí v tekavých podílech z reakční a/nebo z vypuzovací zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá kovového reakčního činidla, které obsahuje sodík v hmotnostním množství 0,6 až 3,0 %, vztaženo na hmotnost pevných částic.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá jakožto kovového reakčního činidla manganu v hmotnostním množství 0,01 až 5,0 %, vztaženo na hmotnost pevných částic.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá jakožto kovového reakčního činidla mědi v hmotnostním množství 10 ppm až 10 %, vztaženo na hmotnost pevných částic.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že kovové reakční činidlo obsahuje kov vzácných zemin v hmotnostním množství 0,2 až 10 %, vztaženo na hmotnost pevných částic.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, který sestává z krystalického hlinitokřemičitanu, rozptýleného na matici z kysličníku křemičitého a z kysličníku hlinitého.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z regenerační zóny odvádí odpadní plyn, který obsahuje objemově méně než 600 ppm kysličníků síry, vztaženo na objem odváděného plynu.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se pevné částice vytvářejí in situ iniciací fluídního katalytického krakovacího cyk-

lu pevnými částicemi z krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta a následným zaváděním do krakovacího cyklu alespoň jedné v oleji nebo ve vodě rozpustné nebo dispergovatelné sloučeniny kovu nebo kovů reakční složky.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se sloučenina kovu volí ze souboru zahrnujícího sloučeniny ketonu a kovu, karbonyly kovů, metaloceny, olefinové komplexy kovů s 2 až 20 atomy uhlíku, acetylenové komplexy kovů, kovové komplexy alkyfosfinů nebo arylfosfinů a kovové karboxyláty s 1 až 20 atomy uhlíku.

10. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pevné částice jsou částicemi krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta ve směsi s jinými, od krakovacího katalyzátoru odlišnými částicemi, které obsahují kovové reakční činidlo na nosiči.

11. Způsob podle bodu 10, vyznačený tím, že nosič je volen ze souboru zahrnujícího kysličník křemičitý, kysličník hlinitý a směs kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého.

12. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že plyn, odváděný z regenerační zóny obsahuje alespoň objemově 0,01 % molekulárního kyslíku.

