



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

223821

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 10 G 11/18

(22) Přihlášeno 15. 02. 77

(21) (PV 1008-77)

(22) (31) (33) Právo přednosti od 03. 12. 76
(748557) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31. 12. 82

(45) Vydáno 15. 04. 86

(72)

Autor vynálezu

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

(73)

Majitel patentu

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

(54) Způsob cyklického fluidního katalytického krakování, popřípadě katalytického krakování ve fluidizované, popřípadě ve zvířené fázi uhlovodíkových materiálů s obsahem hmotnostně 0,2 až 6 % síry

1

Vynález se týká způsobu katalytického krakování za zmenšeného úniku škodlivých plynů, zvláště cyklického způsobu krakování v pohyblivé nebo zvířené fázi. Postup je vhodný pro zpracování uhlovodíků s obsahem organických sloučenin síry a vede k podstatnému snížení podílů kysličníku uhelnatého a kysličníku 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 vede z reakčního pásma do vypuzovacího pásma, kde se vymyjí a oddělí z katalyzátoru vypuditelné uhlíkaté usazeniny, a katalyzátor se potom vede do regeneračního pásma, kde se obnoví aktivita katalyzátoru odstraněním zbylých usazenin uhlíku spálením koksu v proudu plynu, obsahujícím kyslík, za vzniku kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého. Horký, regenerovaný katalyzátor se posléze vede kontinuálně zpět do reaktoru, aby se celý cyklus opakoval.

Krakovací katalyzátor, který se poměrně značně deaktivuje během krakování uhlovodíků v reakčním pásnu nanášením uhlíkatých usazenin, označovaných obvykle ja-

2

ko koks, se kontinuálně vypouští z reakčního pásma. Takto opotřebovaný katalyzátor se vede z reakčního pásma do vypuzovacího pásma, kde se vymyjí a oddělí z katalyzátoru vypuditelné uhlíkaté usazeniny, a katalyzátor se potom vede do regeneračního pásma, kde se obnoví aktivita katalyzátoru odstraněním nevypuditelných a nevymytelných usazenin uhlíku spálením koksu v proudu plynu, obsahujícího kyslík, za vzniku kysličníku uhelnatého a kysličníku uhličitého. Horký regenerovaný katalyzátor se posléze vede kontinuálně zpět do reaktoru, aby se celý cyklus opakoval.

Při katalytickém krakování jsou problémy s nedokonalým spalováním kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý v regeneračním pásnu, a tím uniká patrné množství kysličníku uhelnatého v odpadních, případně kouřových plynech z regeneračního pásma. Vedle nežádoucího unikání kysličníku uhelnatého do okolní atmosféry má navíc kysličník uhelnatý a zbylý kyslík v odpadních plynech z regeneračního pásma snahu reagovat spolu, a tím dochází k hoření v potrubích a vývodech kouře, a pochopitelně tato zařízení mohou být poškozena nadměrně vysokými teplotami.

Dále ještě, pokud se vedou nástřiky, obsahující síru, tj. například frakce ropy, ob-

sahující organické sloučeniny síry, do krakovacího zařízení typu s pohyblivým katalyzátorem, obsahuje koks, který se vyloučí na katalyzátorových částech, síru. Při regenerování katalyzátoru, deaktivovaného koksem, se koks z povrchových ploch katalyzátoru vypálí, a při tomto postupu spalování se převede síra na kysličník siřičitý spolu s malým množstvím kysličníku sírového, a tyto se dostanou do proudu plynů z regeneračního pásma. Při krakování nástřiku, silně znečištěného sírou, unikají často kysličníky síry v množství přibližně 1200 dílů na milión (ppm).

Pro vypouštění kysličníku uhelnatého, jakož i pro únik popílku jsou stanoveny standardizované podmínky se zřetelem na znečišťování okolního ovzduší, a je třeba očekávat v krátké době podobná opatření pro další odpadní plyny, jako jsou kysličníky síry a zvláště kysličník siřičitý. Z toho důvodu se věnuje velká pozornost problému snížení obsahu různých unikajících plynů, jakož i popílku z různých postupů spalování a regeneračních pásem v souvislosti s krakovacími zařízeními. Pro snížení úniku uvedených plynů se musí proto volit takévé postupy, které jsou účinné, aniž by se současně snížila účinnost nebo selektivita katalyzátoru. Kromě toho nesmí být zvoleným postupem nahrazeno nežádoucí unikání škodlivých plynů jiným problémem, jako je například zvýšené 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 pevnost v oděru za obvyklých podmínek krakování ve stávajících krakovacích zařízeních nebo i v nových zůstává nezměněna.

Obvykle se sice vyhýbáme použití kovů v krakovacích katalyzátorech a pokládá se za problematické krakovat nástřik s obsahem kovů za přítomnosti krakovacích katalyzátorů, ale přesto popisuje jihoafrický patentový spis 7924/72 a jemu odpovídající americký patentový spis 3 909 392, o kterých zde bude ještě dále podrobněji jednáno s celkovým rozbohem, že se dají použít spalovací katalyzátory nebo promotory 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 je například kysličník železitý, manganičitý a kysličníky vzácných zemin, které se přidávají do přidávaného katalyzátoru, nebo je jejich působnost omezena na regenerační zařízení. Belgický patentový spis 826 266 popisuje způsob, podobný postupu podle amerického patentového spisu 3 909 392, záleže-

jící v tom, že se používá katalytický krakovací katalyzátor ve fyzikálním spojení s katalyzátorem, urychlujícím oxidaci kysličníku uhelnatého, a jedná se o kov s atomovým číslem nejméně 20 a jako vhodné oxidační promotory jsou jmenovány kovy ze skupin IB, IIB a III až VIII periodické soustavy prvků, zvláště pak platina, paládium, rhodium, molybden, wolfram, měď, chrom, nikl, mangan, kobalt, vanad, železo, cer, ytterbium a uran. V americkém patentovém spise č. 3 808 121 se popisuje regenerování krakovacího katalyzátoru za přítomnosti katalyzátoru, oxidujícího kysličník uhelnatý, a tento katalyzátor se udržuje v regeneračním pásmu.

Belgický patentový spis 7 412 423 popisuje krakovací katalyzátor, obsahující méně než 100 ppm, přepočteno na kov a vztaženo na veškerý katalyzátor, nejméně jedné kovové složky ze skupiny kovů V. a VII. periody VIII. skupiny periodické soustavy prvků, dále rhenium a odpovídající sloučeniny, a tento katalyzátor vede k zvláště výraznému zmenšení obsahu kysličníku uhelnatého v kouřových plynech ze zařízení pro katalytické krakování. Patent se rovněž týká katalyzátoru typu molekulového síta, který se připravuje v sodíkovém cyklu, sodík se zamění za amoniové kationty záměnou iontů, načež se síto impregnuje kovy vzácných zemin.

Pokud se týká úniku kysličníků síry, pak byly již popsány různé způsoby k úpravě odpadních plynů a případně kouřových plynů, jako je například promývání, chemická absorpce, neutralizace i chemické reakce a přeměny, ale všechny tyto způsoby, určené pro odstranění kysličníků síry vyžadují prostorově náročná i nákladná dodatečná zařízení, a jsou tím pochopitelně zvyšovány náklady jak provozní, tak i investiční. V americkém patentovém spise 3 699 037 se popisuje přidání nejméně stechiometrického množství sloučeniny vápníku nebo hořčíku, přepočteno na množství siřného nánosu na katalyzátoru, do krakovacího cyklu. Tento přidávaný materiál má reagovat s kysličníky síry, načež se má ve velejemném stavu odstranit z krakovacího cyklu ve formě popílkovitého materiálu v odpadním plynu z regeneračního zařízení. Kontinuální přidávání takového materiálu však nápadně zvyšuje provozní náklady. Stejným způsobem se týkají americké patentové spisy 3 030 300 a 3 030 314 způsobu katalytického krakování, při kterém se do cyklu katalytického krakování s pohyblivým ložem přidává kontinuálně jedna nebo více sloučenin boru, alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, aby tak vznikly částčky katalyzátoru se zvýšenou odolností proti lo-
mu nárazem, jakož i proti oděru povrchových ploch. Katalyzátorové částčky obsahují materiál na podkladě křemíku, případně kysličníku křemičitého s mikroporézním

katalyticky aktivním jádrem, jež je opatřeno ulpělým ochranným povlakem ze skloviny, přičemž podkladem této je kysličník křemičitý a jedna či více sloučenin boru, alkalických kovů a kovů žiravých zemin.

Americký patentový spis 3 835 031 popisuje cyklický způsob katalytického krakování v pohyblivé nebo zvržené fázi, kdy se docílí snížený únik kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Způsob pracuje s katalyzátorem na podkladu molekulového síta s maticí či základem z kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, a síto je impregnováno jedním či více z kysličníků kovů skupiny IIA. Americké patentové spisy číslo 3 388 077, 2 409 390 a 3 849 343 popisují způsob úpravy škodlivého proudu odpadního plynu, obsahujícího kysličník uhelnatý a kysličníky síry. Způsob záleží v tom, že se proud uvádí do styku s katalytickou kompozicí, kterou tvoří porézní a žárovzdorný nosný materiál, katalyticky účinná kovová složka, například kov z platinové skupiny nebo složka ze skupiny kovů alkalických zemin, jako je vápník, baryum a stroncium.

Nyní byl nalezen způsob zcela nový.

Vynález se týká cyklického způsobu katalytického krakování v pohyblivé nebo zvržené fázi za sníženého úniku kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. V různých způsobech provedení vede vynález i k podstatě úplnému spálení kysličníku uhelnatého v reakčním pásmu a k absorpci tepla, vzniklého při takovém spalování, na pevných částech, které se vedou do reakčního pásma a do vypuzovacího pásma, dříve, než se vedou zpět do regeneračního pásma. Tyto pevné částky jsou v podstatě krakovací katalyzátor typu molekulového síta a kovová reakční složka; může se rovněž jednat o amorfni krakovací katalyzátor a pevné látky, které jsou v podstatě inertní při krakování uhlovodíků.

Kovové činidlo je možno zapracovat do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, do amorfni krakovacího katalyzátoru a do pevných, v podstatě inertních látek. Může se to provádět buď před přidáním nebo po přidání částek substrátu do cyklu krakovacího postupu. Při cyklu krakovacího způsobu se používají takové podmínky, že se na pevných částech v regeneračním pásmu tvoří stálá sloučenina obsahující kov a síru, a z vypuzovacího pásma se vypouští plyn, obsahující síru.

Při volbě katalyzátorů ke snížení úniku kysličníků síry z odpadních plynů z regeneračního pásma krakovacího způsobu v pohyblivé fázi je důležité, aby takové katalyzátory měly nejen schopnost plnit svou speciální funkci, ale aby rovněž mohly plnit tuto funkci uspokojivým způsobem delší dobu. Z toho důvodu je třeba při hledání takových katalyzátorů věnovat pozornost vlastnostem katalyzátorů z hlediska účinnosti a stálosti. Účinností v tomto smyslu

je míra schopnosti katalyzátoru snižovat unikání kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma za určité přesnosti provedení, čímž se míní použité podmínky, například teplota, tlak, doba kontaktu atd. Stálostí katalyzátoru se míní míra schopnosti katalyzátoru podržovat si svou účinnost po určitou dobu. Stálost se vztahuje na časovou míru změn parametrů z hlediska účinnosti, přičemž čím nepatrnější je tato míra, tím stabilnější je katalyzátor. Stálost či stabilita katalyzátoru má být taková, že účinnost katalyzátoru se po delší dobu provozu nemění.

Tyto klíčové význaky jsou snáze dosažitelné, jestliže se účinné činidlo, použité k dosažení zmenšeného úniku kysličníků síry, tedy to je podle tohoto vynálezu kovové činidlo, přidává do cyklu krakovacího postupu a zapracovává se in situ do pevných částek, než jak by tomu bylo v případě krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, kdy se kovové činidlo přidává při přípravě tohoto katalyzátoru, případně se k němu přimíchává. Ukázalo se, že vnášení nebo přidávání kovového činidla do cyklu krakovacího postupu ve srovnání s přimícháváním do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta během přípravy krakovacího katalyzátoru vede k většímu snížení množství unikajících kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma. Přidávání kovového činidla do cyklu krakovacího způsobu je výhodné i proto, že se tím lépe ovládá a kontroluje případný škodlivý účinek kovového činidla na krakovací rychlost, protože je možno měnit rychlost a/nebo množství kovového činidla, jež se vnáší do krakovacího cyklu. Také by mohlo dojít i ke ztrátě kovového činidla, které by bylo předem smícháno s katalyzátorem krakovacího způsobu, při oděru krakovacího katalyzátoru ve formě jemných částek. Přidání kovového činidla do cyklu krakovacího způsobu a vnášení do pevných částek in situ dovoluje udržení žádaného množství kovového činidla na vnější straně nebo na přístupných místech krakovacího katalyzátoru.

Předmětem vynálezu je tedy způsob cyklického fluidního katalytického krakování, popřípadě katalytického krakování ve fluidizované, popřípadě ve zvržené vrstvě uhlovodíkových materiálů s obsahem hmotnostně 0,2 až 6 % síry ve formě organických sloučenin, při kterém se nástřik krakuje v reakční zóně se fluidizovanými, popřípadě zvrženými pevnými částicemi krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, částice katalyzátoru deaktivované nánosy obsahujícími síru a uhlík se z produktu reakční zóny oddělují a zavádějí se do stripovací zóny, kde se těkavé nánosy z deaktivovaného katalyzátoru odlučují stripovacím plynem, stripované částice katalyzátoru se oddělují z produktu odváděného ze stripovací

zóny a převádějí se do regenerační zóny a spalováním neodehnaných 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, který se vyznačuje tím, že 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 hořčík, vápník, stroncium a baryum, přičemž množství kovové reakční složky je dostatečné k absorpci alespoň 50 % kysličníků síry, které se vyvíjejí při spalování nánosů obsahujících síru a uhlík v regenerační zóně a přičemž se kovová reakční složka do krakovacího cyklu zavádí v kapalně formě nebo ve formě částic pevné hmoty odlišné od krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, nástřík se krakuje v přítomnosti cirkulujících částic při teplotě 454 až 649 °Celsia, těkavé odloučené produkty z cirkulujících částic se stripují při teplotě 454 až 649 °C stripovacím plynem obsahujícím páru za hmotnostního poměru páry ke krakovacímu katalyzátoru 0,0005 až 0,025 za jednotku času, síru a uhlík obsahující nános se ze stripovaných 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 se jakožto materiál obsahující síru odvádějí v těkavých podílech z reakční a/nebo stripovací zóny.

Vynález tedy představuje zlepšený způsob cyklického katalytického krakování v pohyblivé nebo ve zvrácené fázi, kdy se krakuje uhlovodíkový nástřík, obsahující organické sloučeniny síry, v reakčním pásnu s pohyblivými nebo zvrácenými částicemi katalyzátoru za použití homogenních nebo nehomogenních regenerovatelných a pohyblivých pevných částíček, obsahujících kovové činidlo a krakovací katalyzátor typu molekulového síta, který obsahuje matici krakovacího katalyzátoru a krystalický křemičitan hlinitý, rozložený po matici, přičemž je krakovací katalyzátor uhlíkatými usazeninami a nánosy, obsahujícím síru, současně deaktivován. Zvrácené pevné částíčky se oddělují z vypouštěného proudu krakovaných uhlovodíků z reakčního pásma a vedou se do vypuzovacího pásma, kde se deaktivovaný katalyzátor zbavuje vypuditelných uhlíkatých usazenin a nánosů stykem s vypuzovacím plynem. Pohyblivé pevné částíčky se potom oddělují z plynného odpadního proudu z vypuzovacího pásma a vedou se do regeneračního pásma, kde se regeneruje deaktivovaný katalyzátor po

provedeném vypuzení těkavých složek spálením nevypuditelných uhlíkatých nánosů, obsahujících síru, stykem s plynným proudem, obsahujícím kyslík, a regeneruje se ve formě katalyzátoru s vysokou účinností, přičemž vznikají kysličník uhelnatý, uhlíčitý a kysličníky síry, které reagují s kovovým činidlem za vzniku sloučeniny, obsahující kov a síru. Pohyblivé nebo zvrácené pevné částíčky, obsahující regenerovaný krakovací katalyzátor, se oddělují z odpadních plynů, případně z kouřových plynů regeneračního pásma a vedou se zpět do reakčního pásma.

Zlepšení záleží v tom, že se přidává do cyklu krakovacího způsobu kov v kovovém činidle, kovové činidlo se během cyklu krakovacího způsobu nanáší na pevné částíčky, případně se do nich zapracovává, dále v použití vypuzovacího plynu, obsahujícího páru, v regenerování deaktivovaného krakovacího katalyzátoru za regeneračních teplot v rozmezí, kdy je sloučenina, obsahující kov a síru, obsažena v pevných částicích, stálá, jakož i v přívodu dostatečného množství kyslíku v regeneračním pásnu, což je podmíněno přívodem plynného proudu s obsahem kyslíku do regeneračního pásma, takže odpadní plyny z regeneračního pásma obsahují molekulární kyslík.

Vhodný uhlovodíkový nástřík k použití při způsobu podle vynálezu obsahuje hmotnostně asi 0,2 až 6 % síry ve formě organických sloučenin síry. S výhodou obsahuje nástřík hmotnostně 0,5 až 5 % síry a zvláště 1 až 4 % síry, přičemž síra je v nástříku ve formě organických sloučenin síry.

Matricí krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta je s výhodou kombinace alespoň dvou materiálů ze souboru tvořeného kysličníkem křemičitým, kysličníkem hlinitým, kysličníkem zirkoničitým, kysličníkem titaničitým, kysličníkem hořečnatým, kysličníkem thoričitým a kysličníkem boritým, zvláště pak kombinací kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého. Tato matrice krakovacího katalyzátoru obsahuje s výhodou vždy hmotnostně 10 až 65 % a zvláště 25 až 60 % kysličníku hlinitého, s výhodou 35 až 90 % a zvláště 35 až 70 % kysličníku křemičitého a s výhodou 0,5 až 50 procent a zvláště až 50 % krystalického křemičitanu hlinitého. Krakovací katalyzátor typu molekulového síta obsahuje s výhodou hmotnostně 10 až 99,999 % a zvláště 30 až 99,999 % a především 90 až 99,999 % pevných částíček, přičemž zbytkem je kovové reakční činidlo.

Kovové činidlo tvoří alespoň jeden volný nebo vázaný kovový prvek ze skupiny, kterou tvoří hořčík, vápník, stroncium a baryum, jejich sloučeniny i směsi, a s výhodou se jako kovové činidlo volí hořčík nebo vápník.

Zdá se, že kysličník nebo kysličníky kovového prvku nebo kovových prvků kovového činidla jsou v podstatě odpovědné za ab-

sorpci kysličníků síry v regeneračním pásmu. Z toho důvodu je výhodné přidávat kovový prvek nebo kovové prvky kovového činidla do katalytického krakovacího cyklu ve formě kysličníku nebo kysličníků. Při praxi podle vynálezu však dostačuje přidat do cyklu alespoň jeden z vhodných kovových prvků, zvolených k použití jako kovové činidlo. Kovový prvek nebo kovové prvky kovového činidla se aktivují k absorpci kysličníků síry v regeneračním pásmu. Má se za to, že aktivování spočívá v částečném převedení nebo v podstatě v úplném převedení kovu nebo kovů kovového činidla na odpovídající kysličník nebo kysličníky. A toto aktivování nezávisí v podstatě na přesném způsobu, v jakém jsou kovové prvky kombinovány nebo vázány, v době zavádění do cyklu.

Kovové činidlo je přítomno v regeneračním pásmu v takovém průměrném množství, že toto množství dostačuje k absorbování hlavního podílu kysličníků síry, které vznikly spálením uhlíkatých nánosů, obsahujících síru. Z takto vzniklých kysličníků síry se absorbuje nejméně 50 % a s výhodou více než 80 % kovovým činidlem v regeneračním pásmu. V důsledku toho se pohybuje koncentrace kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma při způsobu podle vynálezu v rozmezí objemově pod 600 až 1000 dílů na milión (ppmv), a je s výhodou méně než asi 600 ppmv a zvláště méně než asi 400 ppmv.

Množství použitého kovového činidla po přepočtu na kov nebo kovy je s výhodou hmotnostně asi 25 ppm až 7 %, zvláště 0,01 až asi 5 % a především asi 0,1 až asi 0,5 % se zřetelem na částčky.

Kovové reakční činidlo není na pevných částicích rozděleno rovnoměrně. Proto určité pevné částice mohou obsahovat menší nebo větší množství kovového činidla, než je shora uvedeno, avšak v průměru obsahují pevné částice shora uvedené střední hodnoty obsahu kovového činidla.

Desaktivovaný katalyzátor, zbavený ve vypuzovacím pásmu vypuditelných podílů, se regeneruje v regeneračním pásmu za teplot, kdy vzniká z kovu v pevných částčkách, obsaženého v kovovém činidle, a z kysličníků síry stabilní sloučenina z kovu a síry. Regenerační teploty jsou s výhodou asi 638 až 732 °C. Nástrík uhlovodíků se krakuje za reakčních podmínek, kdy reaguje sloučenina, obsahující kov a síru, obsažená v pevných částčkách za vzniku sulfidu kovu v kovovém činidle. Krakovací teplota je s výhodou asi 454 až asi 649 °C a zvláště asi 466 až asi 593 °C. Vypuditelné usazeniny z deaktivovaného krakovacího katalyzátoru se odstraní působením plynu, obsahujícího páru za teplotních podmínek v rozmezí, kdy sulfid kovu v kovovém činidle reaguje s vodou za tvorby plynného sirovodíku. Vypuzovací teploty jsou s výhodou asi 554 až asi 649 °C a zvláště asi 466 až asi 538 °C. Hmotnost-

ní poměr páry ke krakovacímu katalyzátoru typu molekulového síta, který se přidává do vypuzovacího pásma, je s výhodou asi 0,0005 až asi 0,025 a zvláště 0,0015 až asi 0,0125. Odpadní plyny z reakčního pásma obsahují s výhodou alespoň objemově 0,01 procenta a zvláště alespoň 0,5 % kyslíku, aby se totiž dosáhlo žádaného snížení škodlivých plynů ve vypouštěných plynech.

Při jednom provedení způsobu podle vynálezu se jako materiál, obsahující kov v kovovém činidle používá sloučenina rozpustná nebo dispergovatelná v oleji nebo ve vodě, a kovové činidlo se zapracovává do krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta. V takovém případě se kovové činidlo zapracovává buď do krystalického křemičitanu hlinitého, nebo do matrice krystalického křemičitanu hlinitého, nebo do matrice krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta. Při této formě provedení způsobu podle vynálezu mohou pevné částčky obsahovat navíc nejméně jednu složku ze skupiny pevných látek, které jsou v podstatě inertní za podmínek krakování nástríku uhlovodíků, a krakovací amorfni katalyzátor, načež se kovové činidlo zapracovává do takové složky. Při tomto způsobu provedení je sloučenina, která se vnáší do cyklu katalytického krakování podle vynálezu, který zahrnuje pásmo krakovací reakce, vypuzovací pásmo a regenerační pásmo, s výhodou sůl kovu. Jako příklady lze uvést diketony kovů a soli kovů s karboxylovými kyselinami s 1 až 20 atomy uhlíku. Za zvláště výhodnou sloučeninu tohoto typu je možno označit magnesiumacetylacetonát.

Při další formě provádění postupu tohoto vynálezu se používá jako materiál, obsahující kov v kovovém činidle, samotné kovové činidlo v práškové formě, například kysličník hořečnatý. Při další formě provádění je takovým materiálem kompozice z kovového činidla na nosiči, kterým je buď amorfni krakovací katalyzátor, nebo pevná látka, která je v podstatě inertní za podmínek krakovací reakce.

Vynález tedy se týká zlepšeného způsobu katalytického krakování v pohyblivé, případně ve zvířené fázi, který je současně zlepšeným způsobem regenerování katalyzátoru, použitého při katalytické konverzi v pohyblivé fázi, jakož i zlepšeným způsobem snižování obsahu kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma krakovacích katalyzátorů, který se současně týká konverze uhlovodíkových nástríků, obsahujících síru, při kterých se krakovací katalyzátor deaktivuje nanášením usazenin koksu s obsahem síry na povrchové plochy krakovacího katalyzátoru. Pevné částčky, použité při postupu podle tohoto vynálezu, zahrnující krakovací katalyzátory typu molekulových sít, cirkulují ve vzájemně dobře dispergovatelném fyzikálním vzta- hu vzájemně cyklem krakovacího způsobu,

který zahrnuje krakovací pásmo, vypuzovací pásmo a regenerační pásmo. Použité podmínky vedou ke snižování obsahu kyslíčnicků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma.

Krakovací katalyzátor a kovové činidlo podle vynálezu mají různou funkci.

Krakovací katalyzátor slouží ke katalýze krakovacích reakcí, zatímco 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 kyslíčnicků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma, pak absorbují pevné částičky kyslíčnicků síry v regeneračním pásmu. Krakovací katalyzátor typu molekulového síta slouží často jako takový ve funkci absorbens kyslíčnicků síry. Kovové činidlo reaguje s absorbovanými kyslíčnickými síry za vzniku sloučeniny, obsahující kov a síru, zvláště za vzniku síranu kovu, zvláště síranu kovu alkalických zemin v pevných částech. Za předpokladu, že je taková sloučenina, obsahující kov a síru za provozních podmínek v regeneračním pásmu stálá, převádí se na povrchu pevných částech do reakčního pásma a vypuzovacího pásma, kde se redukuje a odděluje se jako plyn, obsahující síru, zvláště sirovodík.

Aktivita s přihlédnutím ke snižování úniku kyslíčnicků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma závisí na povaze použitelného kovu. S použitelnými kovy v kovovém činidle se nedosahuje ekvivalentních výsledků jako se speciálními kovy, jichž je možno použít v kovovém činidle; na výsledky mají rovněž vliv reakční podmínky.

Pevné částičky podle vynálezu jsou jemně rozděleny a vyznačují se střední velikostí nejvýše 20 mikrometrů až 150 mikrometrů, takže jsou ve vhodné formě provedení do pohybu nebo zvíření. Mezi vhodnými matricemi pro krakovací katalyzátory patří kyslíčnick křemičitý a/nebo kyslíčnick hlinitý. Mohou se použít i jiné žárovzdorné kyslíčnickové kovy, jejichž výběr je s konečnou platností omezen jejich schopností účinně se regenerovat za zvolených reakčních podmínek. Mohou se rovněž použít jily jako příměs do kyslíčnicku hlinitého. Za výhodné katalyzátory je třeba pokládat směsi kyslíčnicku hlinitého a kyslíčnicku křemičitého, 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 účinné regenerace za daných reakčních podmínek. Krystalické křemičitany hlinité obsahují obvykle kyslíčnick křemičitý a kyslíčnick hlinitý v molovém poměru alespoň asi 2:1, například asi 2 až 12:1, s výhodou asi 4 až 6:1. Vhodné jsou krakovací katalyzátory

na podkladu kyslíčnicku křemičitého, obsahující například hmotnostně asi 35 až asi 90 % kyslíčnicku křemičitého a s hmotnostním obsahem asi 10 až asi 65 % kyslíčnicku 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 pochopitelně jak přírodní, tak i syntetické materiály povahy křemičitanů hlinitých, jako jsou faujasit, chabazit, křemičitany hlinité typu „X“ a „Y“ a jako jsou ultrastabilní, velkoporézní krystalické křemičitany hlinité, popřípadě materiály je obsahující. Při míchání, například s kyslíčnickem křemičitým a s kyslíčnickem 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 asi 5 až 50 proc. Rovnovážná směs molekulového síta a krakovacího katalyzátoru může obsahovat i pouze hmotnostně 1 % krystalického materiálu. Krystalické křemičitany hlinité jsou obvykle dostupné v sodné formě nebo se v této formě připravují. Sodíková složka se potom obvykle sníží na tak nepatrné množství, jak je to jen možno, obvykle pod asi hmotnostně 0,30 %, což se provede iontovou výměnou za vodíkové ionty nebo jejich prekursorsy, jako jsou amoniové ionty nebo ionty vícemocných kovů, počítaje v to vápník, stroncium, baryum a kovy vzácných zemin, jako je cer, lanthan, neodým a kovy vzácných zemin, nacházené v přírodě, i jejich směsi. Struktura pórů použitelných krystalických materiálů má zůstat zachována za podmínek vysoké teploty při přípravě katalyzátoru, za zpracování uhlovodíků i při regenerování katalyzátoru. Krystalické křemičitany hlinité se vyznačují často stejnoměrnou strukturou pórů mimořádně nepatrné velikosti, přičemž střední průměr pórů je asi 0,6 až asi 2,0 nm a je s výhodou 1,0 až 1,5 nm.

Katalytické krakování těžkých frakcí minerálních olejů představuje jeden z hlavních postupů rafinování ropy, pro konversi surových frakcí ropy na žádoucí hořlavé materiály, jako jsou paliva typu benzínu s vysokým oktanovým číslem a petroleje, která se používají pro stroje s vnitřním hořením a se zapalováním jiskrou. Jedním z příkladů katalytické konverse 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 částčkami katalyzátoru buď v reaktoru s pohyblivým ložem nebo v katalyzátoru s vířivým ložem, nebo v prodlouženém vzestupném reaktoru, a směs kataly-

zátorových částech a uhlovodíku se udržuje za zvýšené teploty v pohyblivém nebo ve zvládnutém stavu po dobu, jež dostačuje k tomu, aby se dosáhlo žádoucí míry krakování uhlovodíku s vyšší molekulovou hmotností za vzniku uhlovodíkové frakce, jež odpovídá motorovému benzínu a obvyklým destilátům.

Vhodné uhlovodíkové nástřiky mají obvykle při krakování teploty varu 204 až 649 °Celsia, to je vyšší rozmezí, než jak je tomu u benzinových nebo petrolejových frakcí, a krakování se provádí obecně za teplot asi 454 až asi 649 °C. Mezi vhodné nástřiky patří frakce ropy, vroucí nad rozmezím teplot varu petroleje a tedy i benzínu, 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 podobně. Tyto frakce se mohou použít jako takové nebo v jakémkoliv vhodné kombinaci.

Postup 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 používají vysoce aktivní katalyzátory a s poměrně vysokou průtokovou rychlostí. S výhodou proběhne krakování v podstatě výlučně ve vzestupném reaktoru a následné husté krakovací lože se pro krakování nepoužívá. Při typickém způsobu provedení za použití krakování ve vzestupném reaktoru a za konverze plynového oleje může objemový průtok nebo objemový poměr celkového nástřiku k čerstvému nástřiku být 1 až asi 3. Stupeň konverze může být hmotnostně asi 40 až 100 % a s výhodou se udržuje nad 40 %, například na 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 asi 20, takže disperze, která je v pohybu nebo zvládnutá, má hustotu asi 16,1 až 283 kg/m³. S výhodou se udržuje poměr katalyzátoru k oleji v rozmezí asi 3 až asi 20, s výhodou 3 až 7. Rychlost pohybu nebo zvládnutí ve vzestupném reaktoru může být 3,048 až asi 30,48 m/s. Vzestupný reaktor se obecně vyznačuje poměrem délky k průměru asi 25. Při zpracování ropy se udržuje směsná teplota v úseku u dna vzestupného reaktoru s výhodou 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 oddělení opotřebovaného katalyzátoru od vypouštěných par uhlovodíku je doba kontaktu mezi katalyzátorem a uhlovodíky velmi krátká. Kontaktní doba ve vzestupném reaktoru je obvykle 1 až 15 sekund, a s výhodou asi 3 až 10 sekund. S výhodou se pracuje za krátkých kontaktních dob, protože k největšímu podílu krakování uhlovodíků dochází v prvních údobích kontaktní doby, a lze se tak vyvarovat nežádoucích sekundárních reakcí. Je to zvláště důležité, mají-li se dosáhnout vyšší výtěžky produktů i vyšší selektivita, jakož i nižší vznik koksu.

Krátkou dobu kontaktu mezi částicemi katalyzátoru a parami uhlovodíků lze dosáhnout různými způsoby. Tak je například možno dávkovat katalyzátor v jednom místě či ve 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 pocho-pitelně volit různé body vstřikování pro čerstvé proudy i proudy z recyklátu. 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, jež ovlivní optimální konverzi uhlovodíkového nástřiku. Použije-li se husté katalyzátorové lože, lze pracovat též se zařízeními k přímému dávkování částic katalyzátoru a/nebo uhlovodíkového nástřiku přímo do pásma hustého lože.

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

Při katalytickém postupu se určité množství netěkavých uhlíkových materiálů nebo koksu usazuje na částicích katalyzátoru. Koksem se míní i 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 uhlíkatých usazenin na katalyzátoru se snižuje i aktivita katalyzátoru při krakování, jakož i se snižuje selektivita katalyzátoru při přípravě benzinových směsí. Katalyzátorové částice se mohou opět regenerovat tím, že se odstraní za použití vhodného regeneračního postupu hlavní podíly koksu z povrchu katalyzátoru.

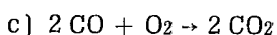
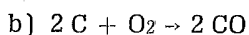
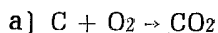
Opotřebovaný katalyzátor z reaktoru pro konverzi ropy se před vpuštěním do regeneračního zařízení zbaví vypuditelných podílů. Vypuzovací zařízení, používané spolu s

krakovacím zařízením s pohyblivým ložem, může nejučelněji pracovat za stejné teploty, jaká se udržuje v konverzním reaktoru, tj. při teplotě asi 454 až asi 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, případně 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 tohoto vynálezu se může použít při každém způsobu či systému regenerování 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 provedeném 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 žádoucí, aby tomu bylo 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.

Regenerování katalyzátoru se docílí vypálením koksovitých usazenin z povrchových ploch katalyzátoru působením plynu, obsahujícího molekulární kyslík, jako je například vzduch. Provozně se provádí řada regeneračních postupů, při kterých se dosahuje pozoruhodného regenerování 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 docílit.

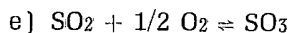
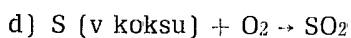
K vypálení koksovitých nánosů na katalyzátoru jsou zapotřebí velké objemy kyslíku nebo vzduchu. Na oxidaci koksu lze ve zjednodušené formě pohlížet jako na oxidaci uhlíku, a to je možno vysvětlit dále uvedenými chemickými rovnicemi, které však neznamenají žádné omezování:



Reakce a) a b) probíhají v obou případech za typických podmínek regenerování katalyzátoru, kdy může být teplota katalyzátoru asi 566 až asi 788 °C, a jsou známé příklady pro chemická střídavá působení

plynu na pevnou látku, probíhající, jestliže se katalyzátor regeneruje v tomto teplotním rozmezí. Účinek zvýšené teploty se projeví ve zvýšené rychlosti spalování uhlíku a v dokonalejším oddělení uhlíku nebo koksu od částíček katalyzátoru. Protože zvýšená rychlost spalování je doprovázena větším množstvím uvolněného tepla, může za přítomnosti dostatečného množství volného nebo molekulárního kyslíku probíhat reakce c) v plynné fázi. Tato posléze uvedená reakce se vyvolává a uvádí v chod volnými radikály a lze ji dále vést i katalyzovat.

Spalování koksovitých nánosů s obsahem síry na katalyzátoru vede též ke vzniku kysličníků síry, a to lze vyjádřit dále uvedenými chemickými rovnicemi, které však neznamenají v žádném směru jakékoli omezování:

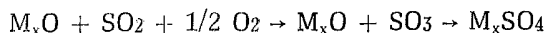


Reakce d) a e) probíhají rovněž za typických podmínek regenerování krakovacích katalyzátorů, ale zatím co reakce d) probíhá rychle, probíhá reakce e) poměrně pomalu. Ale reakci e) je možno katalyzovat týmiž katalyzátory, které katalyzují předchozí reakci c). Molekulová síta absorbují kysličníky síry, a proto může reakce e) probíhat na katalyzátoru v pevných částechkách podle tohoto vynálezu. Jiné podíly pevných částíček mohou rovněž absorbovat kysličníky síry. Vzniklý kysličník sirový může pak reagovat s vhodným kovem nebo zvláště s kysličníkem kovu v kovovém činidle za vzniku stálého síranu kovu v pevných částechkách. Oddělí-li se pevné částičky z plynů, vypouštěných z regeneračního pásma, vede se síran kovu v pevných částechkách zpět do reakčního pásma. Takto nemůže dojít k unikání síry ve formě plynných kysličníků síry v odpadních plynech z regeneračního pásma.

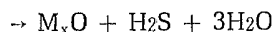
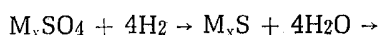
Síran zůstává na pevných částechkách, které se dostávají zpět do krakovacího pásma, kde panující redukční atmosférou se redukuje síran na siřník kovu, odpovídajícího kovu z kovového činidla, a možná se i přemění na sirovodík. Při vypuzení vhodným plynem s obsahem páry se ve vypuzovacím pásmu převede síra na sirovodík, který se dostává do odpadních plynů z vypuzovacího pásma. Kovové činidlo se tímto způsobem regeneruje a je znovu vhodně uzpůsobeno pro reakci s kysličníky síry při dalším průchodu regeneračním pásmem. Sirovodík je možno posléze získat spolu s krakovacími produkty z vypuzovacího pásma, načež se sirovodík, obvyklými postupy převede na elementární síru.

Uvedené reakce je možno shrnout do následujících rovnic, které však nemají znamenat žádné omezování:

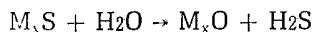
regenerační zařízení:



reaktor



vypuzovací zařízení



Průběh všech těchto reakcí je umožněn krakovacím katalyzátorem typu molekulového síta a přítomností kovového činidla podle vynálezu. Vysoká krakovací účinnost, kterou se obvykle vyznačují katalyzátory typu molekulového síta, není v podstatě vůbec ovlivněna přítomností kovového činidla, takže dochází k očekávané konverzi nástřiku, jakož i k očekávanému výtěžku krakovacích produktů spolu se sníženou emisí kysličníku uhelnatého a kysličníků síry.

Kovové činidlo se může používat v jemné formě, jako prášek, odděleně od krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta nebo jakéhokoli jiného nosiče. V takovém případě se používá kovové činidlo v práškové formě, vnáší se odděleně do cyklu katalytického krakování a míchá se s krakovacím katalyzátorem typu molekulového síta in situ během cyklu katalytického krakování, nikoliv však dříve, než byl vnesen krakovací katalyzátor typu molekulového síta do krakovacího cyklu. Obecně je takové práškování kovového činidla výhodné, protože se práškováná látka snadno přidává a snadno se uvede do pohybu v pohyblivém systému katalytického krakování. Velikost částecek práškování produktu se má proto volit tak, aby další dělení částecek na menší částičky za rychlosti zavádění částecek do pohybu bylo vyloučeno. Je příznivé, když částičky takového práškování produktu nejsou příliš drobné, takže nedochází k jejich nadměrnému unikání s plyny z lože ve formě spolustrženého práškování materiálu. Nicméně se používají cyklóny, filtry, oddělovací zařízení a odlučovače nebo podobná zařízení, aby se takto získal největší podíl stržených drobných materiálů, a aby nedocházelo ke ztrátám v provozu. Práškování produktu má být dostatečně pevný, aby nedocházelo k nadměrnému oděru a aby bylo znemožněno další členění částecek. Často je střední průměr částecek práškování kovového činidla 0,5 až 1 až 100 mikrometrů, s výhodou je asi 50 mikrometrů. Zjistilo se, že mikročástice, to je částice o střední velikosti pod asi 1 mikrometr, například 0,01 až 0,5 mikrometrů, mají snahu shlukovat se za vzniku částecek větší velikosti, které se dají při způsobu podle vynálezu příznivě využít. Jako příklady práškových

kovových činidel, kterých je možno při způsobu podle vynálezu používat, se uvádějí kysličník hořečnatý a kysličník vápenatý, dolomit a „Trimex, což je produkt popsáný v americkém patentovém spise čís. 3 630 696.

Jinak je možno přidávat kovové činidlo na vhodném nosiči, jiném, než je krakovací katalyzátor typu molekulového síta, přičemž se kovové činidlo nanese na nosič mimo krakovací cyklus a přidává se pak společně s nosičem do krakovacího cyklu, kde potom tvoří část pevných částecek. Nosičem může být amorfni krakovací katalyzátor nebo pevná látka, která je v podstatě inertní za podmínek krakování, například keramické povahy. V takovém případě se kovové činidlo nanese na nosiči míchá s krakovacím katalyzátorem typu molekulového síta během cyklu katalytického krakování, nikoliv však dříve, než se vnese krakovací katalyzátor typu molekulového síta do krakovacího cyklu. Je vhodné používat porézní nosič, který má často povrch včetně pórů na povrchu alespoň 10 a s výhodou alespoň 50 m²/g. Jako příklady takových nosičů je možno uvést kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, směs kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého. Kovové činidlo je možno nanášet na takový podklad iontovou výměnou, impregnováním nebo jakýmkoli dalším způsobem, třeba stykem podkladu nebo jedné jeho složky s roztokem nebo s roztoky sloučeniny kovu nebo sloučenin kovů kovového činidla v množství vhodném k tomu, aby se dosáhlo žádané koncentrace kovového činidla podle vynálezu. Kovové činidlo je možno kombinovat s podkladem buď v některém stupni přípravy podkladu nebo po přípravě podkladu. Jedním způsobem je zapracování do podkladu výměnou iontů. Použitelný je též způsob iontové výměny pevných látek nebo jílů, obsahujících kyselinu křemičitou, případně křemík, za použití roztoku nebo roztoků sloučeniny nebo sloučenin kovového prvku nebo kovových prvků kovového činidla. Mezi vhodné sloučeniny k tomuto účelu patří halogenidy kovů, s výhodou chloridy, dusičnany, aminhalogenidy, kysličníky, sírany, fosforečnany a další anorganické soli, pokud jsou rozpustné ve vodě. Právě tak se hodí soli kovů a karboxylových kyselin s 1 až 5 atomy uhlíku, jakož i alkoholáty.

Dále pro obměnu lze kovové činidlo nanášet na krakovací katalyzátor typu molekulového síta, nebo na část tohoto katalyzátoru, na pevné částičky při provádění postupu podle vynálezu, a takto se kovové činidlo vnáší do krakovacího cyklu, nikoliv však dříve, než se přidá krakovací katalyzátor typu molekulového síta do cyklu katalytického krakování. V takovém případě se kovové činidlo nanáší na krakovací katalyzátor během krakovacího cyklu a je třeba pečlivě volit způsob nanášení, aby totiž nebyla nepříznivě ovlivněna ani krakovací

účinnost ani selektivita krakovacího katalyzátoru.

Ve všech předchozích případech není přesně znám způsob, jímž je kov nebo kovy kovového činidla vázán na krakovací katalyzátor typu molekulového síta, na amorfní krakovací katalyzátor nebo na v podstatě inertní podklad jako nosič. Kovy se komplikovaně kombinují s nosným materiálem a dalšími složkami pevných částic podle tohoto vynálezu. Rozumí se proto, že použití výrazů „kovové činidlo“ a „zavádí se nebo zapracovává se“ do substrátu zahrnuje i kovy jako složky, které se nalézají na nosném materiálu v kombinované nebo ve vázané formě a/nebo v elementárním stavu.

Impregnování podkladu se dá provést jakýmkoli způsobem, který nenaruší strukturu substrátu. Kovovým činidlem je možno impregnovat krakovací katalyzátor typu molekulového síta jen během krakovacího cyklu nebo je možno impregnovat inertní nosič nebo amorfní krakovací katalyzátor, pokud je inertní za podmínek krakování, jen během krakovacího cyklu nebo mimo tento cyklus. Impregnování se liší od iontové výměny potud, že se impregnováním způsobí větší nanesení a primární fyzikální spojení s povrchovou plochou podkladu, zatímco iontová výměna vede k primární chemické vazbě, k větší difuzi a tudíž k menšímu nanášení na povrchovou plochu. Při impregnování se nanáší kov a nedochází k žádné podstatnější iontové výměně mezi kovem a podkladem. Při impregnování podkladu se může kov nebo kovy kovového činidla použít ve formě alespoň jedné soli, rozpuštěné nebo dispergované ve vodě nebo v organickém rozpouštědle, a to v takovém množství, jež dostačuje k nanesení dostatečného množství kovu nebo kovů na podklad, a podklad se uvede do styku s roztokem či dispersí. Materiál se po provedené impregnaci může zbavit sušením rozpouštědlem, přičemž kovové činidlo zůstane nanesené jako vrstva na podkladu.

S výhodou se při impregnování používají roztoky solí kyseliny dusičné, rozpustné ve vodě, protože zbytek po tepelném rozkladu solí kyseliny dusičné je se zřetelem na účinnost krakovacího katalyzátoru poměrně neškodný. K impregnování se mohou rovněž použít halogenidy a sírany kovů, ale protože vedlejší produkty, které se tvoří při tepelném rozkladu těchto solí, mohou být škodlivé s přihlédnutím na účinnost katalyzátoru při krakování uhlovodíků, používají se tyto soli nejčastěji tehdy, nanáší-li se kovové činidlo na podklady, které jsou v podstatě inertní při krakovací reakci, a které neovlivňují nepříznivě krakování uhlovodíků.

Dalším způsobem fyzikálního nanášení kovového činidla na podklad, zvláště porézní povahy, jako jsou krystalické křemičitany hlinité, je adsorpce kapaliny, obsahující rozložitelnou sloučeninu nebo rozložitelné

sloučeniny kovu nebo kovů, odpovídajících kovovému činidlu, na podklad, načež následuje tepelný nebo chemický rozklad sloučeniny nebo sloučenin. Podklad je možno aktivovat zahříváním, aby byla totiž odstraněna jakákoli adsorbovaná voda, přičemž dochází ke kontaktu s roztokem rozložitelné sloučeniny nebo sloučenin kovu nebo kovů kovového činidla, a sloučenina nebo sloučeniny se adsorbují na podklad. Z typických příkladů takových sloučenin je možno uvést alkylderiváty kovů, těžké halogenidy kovů a podobně. Adsorbovanou sloučeninu, případně adsorbované sloučeniny je potom možno tepelně nebo chemicky redukovat za vzniku aktivního stavu, a tím zůstane kovové činidlo rovnoměrně dispergováno na nosiči. Tepelný rozklad je možno provést například v regeneračním zařízení během regeneračního postupu.

Je však též výhodné vnášet sloučeninu nebo sloučeniny kovu nebo kovů, obsažené v kovovém činidle, do cyklu krakovacího postupu, a zavádět je tím in situ na podklad. Takovou sloučeninu, případně takové sloučeniny je možno nanášet ve formě, rozpustné či dispergovatelné ve vodě nebo v oleji, dále v pevném, kapalném nebo plynném stavu v kterémkoli stupni cyklu krakovacího postupu, takže se tím docílí široké rozložení po pevných částech. Tak například je možno takovou sloučeninu nebo takové sloučeniny smíchat buď s nástřikem uhlovodíku nebo s plynem, použitým pro zvíření v reakčním pásnu, dále s regeneračním plynem, s hořákovým olejem nebo s vodou v reakčním pásnu, nebo s vypuzovacím plynem ve vypuzovacím pásnu, nebo se mohou uvedené sloučeniny přidávat formou odděleného proudu. Za vhodné sloučeniny k zavádění do cyklu způsobem in situ je možno považovat soli kovů, a lze uvést diketon kovů a soli kovů s karboxylovými kyselinami s 1 až 20 atomy uhlíku. Speciálním příkladem je magnesiumacetylacetonát.

Výhodné formy provádění způsobu podle vynálezu zahrnují pracovní postupy spolu s regeneračním systémem, popsáním v americkém patentovém spise 3 909 392. Postup je plně zahrnut do stávajícího popisu. Je řízen na zlepšení způsobu katalytického krakování, počítaje v to zlepšený způsob regenerování katalyzátoru při katalytické konverzi uhlovodíkových nástřiků v pohyblivém loži, přičemž katalyzátor je deaktivován ukládáním koksu na povrchových plochách katalyzátoru. Tímto způsobem je možno mimořádně snížit obsah koksu na regenerovaném katalyzátoru na podkladu, přičemž se současně dodržuje příznivá tepelná rovnováha v konverzním zařízení a získává se odpadní plyn s mimořádně nízkým obsahem kyslíčnicku uhelnatého. Teplo, jež se uvolní spalováním kyslíčnicku uhelnatého, se absorbuje pevnými částicemi a tvoří

část tepla, kterého je třeba v konverzní zóně uhlovodíků. Podle jedné formy provádění postupu podle tohoto vynálezu proběhne spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhličitý v podstatě dokonale v regeneračním zařízení v poměrně zředěném sekundárním pásmu regenerování katalyzátoru, s výhodou za teploty 649 až 816 °C, zvláště za teploty 652 až 788 °C. Teplota v sekundárním pásmu může být asi o 28 až 56 °Celsia vyšší ve srovnání s teplotou prvního regeneračního pásma. Částečně regenerovaný katalyzátor z poměrně hustého primárního pásma regenerování katalyzátoru se může vést zvýšenou rychlostí sekundárním pásmem v takovém množství a takovou rychlostí, že to dostačuje k absorbování v podstatě veškerého tepla, jež se uvolní ve druhém pásmu. Ačkoliv se největší podíl koksu z katalyzátoru vypálí v prvním pásmu, vypálí se ještě další podíl koksu z částečně regenerovaného katalyzátoru během jeho průchodu sekundárním pásmem a může se tak získat katalyzátor vhodný k recyklování do stupně konverze uhlovodíků, přičemž tento katalyzátor je v podstatě prostý koksu.

Podle druhého provedení postupu podle amerického patentového spisu 3 909 392 proběhne spalování v podstatě úplně, počítaje v to jak oxidaci koksu nebo uhlíku na katalyzátoru, tak i oxidaci kysličníku uhelnatého, v jediném, poměrně hustém pásmu regenerování katalyzátoru, a to v důsledku příznivého řízení a ovládání hlavně regenerační teploty a rychlosti plynu.

Stejným způsobem se při provádění postupu podle tohoto vynálezu podle forem provádění se zřetelem k regeneračnímu systému podle amerického patentového spisu 3 909 392 absorbuje hlavní množství tepla, jež se uvolní spalováním kysličníku uhelnatého v regeneračním pásmu, na pevných částicích podle tohoto vynálezu, jež zahrnují krakovací katalyzátor, a tím se zajistí část potřebného tepla pro krakovací pásmo. V příznivém případě umožňují takové formy provedení postupu podle tohoto vynálezu podstatně spálení koksu a kysličníku uhelnatého v pásmu husté fáze, pokud se takové pásmo použije, kde ve srovnání s případně použitým pásmem se zředěnou fází je podstatně větší podíl pevných částic, aby se tak vzniklé teplo rozptýlilo. Se stoupajícím podílem spalování v pásmu husté fáze se vývoj tepla v pásmu zředěné fáze podstatně snižuje, a tím se i zmenšuje, případně odpadá nutnost rychlého pohybu pevných částic v pásmu zředěné fáze, což by bylo nutné právě k absorbování vzniklého tepla.

Při takových formách provedení zahrnuje způsob použití pevných částic podle tohoto vynálezu, obsahujících krakovací katalyzátor typu molekulového síta a kovové činidlo podle vynálezu v systému, kde v podstatě dochází k dokonalému spálení kys-

ličníku uhelnatého. Nepatrný obsah koksu, který se dá takto docílit, leží hmotnostně v rozmezí pod 0,2 %, s výhodou pod asi 0,05 %. Postup může vést k odpadním plynům s obsahem kysličníku uhelnatého ob-
jemově pod 0,2 %, například s obsahem 500 až 1000 ppm, jakož i k tak nepatrnému obsahu, jako je 0 až 500 ppm. Způsob se též týká opatření, případně zařízení k získání uvolněného tepla přímým přenosem na pevné částičky uvnitř regeneračního zařízení.

Při takových formách provádění postupu podle vynálezu může mít plyn, způsobující pohyb nebo zvíření v hustém pásmu regeneračního zařízení rychlost například asi 0,06 až asi 1,22 m/s, zvláště asi 0,15 až 0,19 m/s.

Regenerační plyn, který se používá k uvedení částic v hustém loži do pohybu, obsahuje volný nebo molekulární kyslík, a kyslík se vede do regeneračního zařízení s výhodou v takovém množství, že toto množství poněkud převyšuje množství, jež je třeba k úplnému spálení koksu, tedy uhlíku a vodíku za vzniku kysličníku uhličitého a páry. Množství nadbytečného kyslíku ve srovnání s množstvím, jež je třeba k úplnému spálení koksu, je asi 0,1 až asi 25 % či více z teoreticky nutného stechiometrického množství kyslíku, ale s výhodou je nejvýše 10 %. Pokud se například použije jako regeneračního plynu vzduchu, pak vede 10% nadbytek vzduchu k objemovému nadbytku 2 % kyslíku ve spotřebovaném proudu odpadních plynů. S výhodou se koncentrace molekulárního nebo volného kyslíku i kysličníku uhelnatého udržuje v každém místě regeneračního zařízení mimo explozivní mez za daných podmínek, a s výhodou je koncentrace kysličníku uhelnatého pod explozivním rozmezím za použitých reakčních podmínek, aby se totiž vyloučilo vůbec nebezpečí a riziko exploze.

Regenerační plyn může navíc k volnému nebo molekulárnímu kyslíku obsahovat inertní plyn nebo zředovací plyn, jako je dusík, pára atd., dále recyklizační plyn z odpadního proudu z regeneračního zařízení a podobně. Často je koncentrace kyslíku regeneračního plynu ve vpustní části regeneračního zařízení objemově asi 2 až 30 %, s výhodou asi 5 až 25 %. Protože se jako zdroje kyslíku obvykle používá vzduch, může hlavním podílem inertního plynu být dusík. Inertní plyn se může využít k tomu, aby rozdělil nadbytečné teplo ze spálení koksu na katalyzátoru. Vypouštěný plyn z regeneračního zařízení představuje zdroj horkého inertního plynu a část tohoto plynu se může vést zpět do regeneračního zařízení, například spolu s dostatečným množstvím přiváděného plynu, obsahujícího kyslík nebo vzduch, případně i v podstatě čistý kyslík k dosažení žádané koncentrace kyslíku. Tak se může recyklizační plyn vy-

užít v přímé výměně tepla ke zvýšení teploty regeneračních plynů k dosažení ještě vyššího využití tepla v systému.

Pevné částěčky ve zředěné fázi mohou částečně být unášeny pryč do dělicího pásma, které tvoří obvykle cyklonová dělicí zařízení v několika stupních, a odtud se pevné částěčky vedou přímo ponornými vedeními do pásma hustého lože; spotřebovaný plyn z regeneračního a spalovacího pásma se shromažďuje v jímácím zařízení, odkud se posléze vypouští s přihlédnutím k získání obsaženého tepla. Mezi způsoby získání tepla z odpadních plynů patří výroba páry, vypuzování vypuditelných podílů z katalyzátoru po jeho upotřebení, nepřímá výměna tepla s různými rafinačními proudy, jako jsou přívody do speciálních způsobů konverze a použití pro různá zařízení, určená k sušení nebo odpařování.

Na připojených vyobrazeních 1 a 2 jsou nárysy, částečně v průřezu zařízení, vhodných k regenerování katalyzátoru podle forem provedení postupu podle vynálezu, počítaje v to regenerační schemata z amerického patentového spisu 3 909 392. Ve skutečnosti je možno uskutečnit takové formy provádění s výhodou v četných stávajících zařízeních pro krakování ropy i uhlovodíků, zvláště při katalytickém krakování s pohyblivým ložem, jež zahrnuje větší počet dílčích zařízení a uspořádání pro krakování, vypuzování a regenerování.

Na vyobrazení 1 je jedna z možných forem provedení postupu podle vynálezu, kdy se opotřebovaný katalyzátor po vypuzení vypuditelných podílů, přiváděný z nezakresleného reaktoru, přivádí dnem do regenerátoru. Pevné částěčky, obsahující katalyzátor, impregnovaný kovovým činidlem z vypuzovacího pásma spolu s katalyzátorem, se vedou z reaktoru dnem do regeneračního zařízení. Pevné částěčky proudí vpustními vedeními 2 a 3 směrem vzhůru a pomocí výpustního zhlaví 4 a 5 se ukládají do hustého lože dolní části 6 regeneračního zařízení, přičemž tato část sahá směrem vzhůru až k hraniční ploše mezi fázemi 7. Pevné částěčky v loži s hustou fází se uvádějí do pohybu, případně se zviřují proudem spalovacího vzduchu, přiváděného potrubím 8 s uzávěrem 9 a dalším vedením 10 do vzdušného prstence 11. V podstatě rovnoměrné proudění vzduchu regeneračním pásmem se dá docílit použitím dalších vzduchových prstenců, které nejsou zakresleny, to vždy podle skutečné potřeby. Spalování koksu na opotřebovaném katalyzátoru vzduchem je iniciováno v loži hustého pásma. Vyšších teplot lze dosáhnout dočasným či občasným spalováním proudu torbanitového oleje, například dekantovaného oleje v loži. Torbanitový olej se může přivádět potrubím 12 s uzávěrem 13 a dalším vedením 14, jež ústí tryskou v úrovni nad vzduchovým prstencem 11. Rychlostí zviřujícího vzduchu se dostává kontinuálně část pevných částěček

směrem vzhůru do pásma zředěné fáze, jež zahrnuje horní část 15 regeneračního zařízení, tj. úsek nad hraniční plochou mezi fázemi 7. Spalování koksu probíhá dále v pásmu zředěné fáze, a spalovací plyn, z velké míry upotřebený, se odvádí spolu se strženými pevnými částěčkami do prvního stupně cyklonových odlučovačů 20 a 21. Největší díl pevných částěček se oddělí v prvním cyklonovém stupni a vede se ponornými vedeními 22 a 23 zpět do pásma husté fáze. Plyny a zbývající pevné částěčky se vedou vedeními 24 a 25 mezi cyklóny do druhého stupně cyklonových odlučovačů 26 a 27, kde se v podstatě oddělí veškerý zbylý podíl pevných částěček, a ty se vedou ponornými vedeními 28 a 29 do lože s hustou fází. V podstatě upotřebený plyn ze spalování se potom vyprazdňuje potrubím 30 a 31 do jímadla 32 a vypouští se posléze z regeneračního zařízení vedením 33. Tento odpadní plynný proud lze využít vhodným způsobem k nezakreslené výměně tepla za použití rafinačního proudu nebo k výrobě provozní páry. Pevné částěčky, obsahující regenerovaný katalyzátor z hustého lože, se trubici 34 a 35, vybavenými sběrnými hlavici 34 a 35 vedou zpět do krakovacího reaktoru.

Ačkoliv vede obvykle přívod spalovacího vzduchu k nadbytku kyslíku ve srovnání s množstvím, jehož je třeba k úplnému vypálení koksu z částěček katalyzátoru za vzniku páry a kysličníku uhličitého, nemusí proběhnout spalování koksu v loži s hustou fází podle jedné formy provedení vynálezu za použití regeneračního systému podle amerického patentového spisu 3 909 392, úplně. Při této formě provedení obsahují spalovací plyny, stoupající vzhůru z lože s hustou fází, podstatné množství kysličníku uhelnatého, jakož i kysličníku uhličitého a kyslíku. Koks, zbývající na katalyzátoru, jakož i kysličník uhelnatý se v podstatě dokonale spálí v pásmu se zředěnou fází za velkého vývoje tepla. Pokud se spaluje kysličník uhelnatý ve zředěné fázi, pak zabírá obvykle pásmo s vysokou teplotou velkou část pásma se zředěnou fází a zvláště je v místě, označeném X, což lze snadno pozorovat nezakresleným okénkem v této vodorovné rovině. Zvýšení regenerační teploty uvnitř zóny se zředěnou fází je částečně způsobeno absorpcí tepla hmotou pevných částěček, unášených buď směrem vzhůru stoupajícím proudem spalovacích plynů nebo unikajících z hustého lože potrubím 40 s rozptylovacím zhlavím 41, a odtud se rozděluje fontána pevných částěček do pásma zředěné fáze. Pevné částěčky lze odtažovat vzduchem, parou nebo jiným inertním plynem, který se vede potrubím 42 s uzávěrem 43 s dalším vedením 44, jež ústí v krátkém odstupu od dolního konce potrubí 40. Nadměrné teploty horní části regeneračního zařízení lze ovládat a řídit vpouštěním páry,

například vedením **45** a **46** s uzávěrem **47** za použití dalšího vedení **48** a zařízení **49** pro vypouštění páry. Teploty v blízkosti sběrné jímky plynů **32** lze ovládat rovněž přívodem páry za použití vedení **50**, uzávěru **51** a vedení **52** k parnímu prstenci **53**, který je veden okolo jímky **32**. Případně lze instalovat další nezakreslené chlazení postřikovou vodou, jež se s výhodou řídí na úsek vedení **24** a **25** mezi cyklóny. Takové nižší teploty ovlivňují příznivě tvorbu stálých sloučenin, obsahujících kov a síru, v regeneračním pásnu.

Na vyobrazení 2 je příklad dalšího provedení postupu podle tohoto vynálezu za použití regeneračního systému podle amerického patentového spisu 3 909 392, přičemž pevné částěčky, obsahující opotřebovaný katalyzátor z vypuzovacího pásma a kovové činidlo, které se sem vedou z krakovacího reaktoru, se vedou bokem do regeneračního zařízení. Pevné částěčky, obsahující opotřebovaný katalyzátor, impregnovaný kovovým činidlem, se dostávají do regeneračního zařízení **101** pomocí vedení **102**, jež ústí blízko pod úrovní hraniční plochy **7** mezi fázemi. Částěčky jsou usměrňovány směrem dolů do regeneračního zařízení, aby bylo tak umožněno jejich přidávání do lože hustého pásma, jež se udržuje u dna, tedy v části označené **106**. Pevné částěčky se uvádějí do pohybu proudem spalovacího vzduchu, přiváděného potrubím **108** s uzávěrem **109** a dalším vedením **110** do vzduchového prstence **111**. Mohou se použít ještě další nezakreslené prstence pro dosažení rovnováhy rozdělování vzduchu v regeneračním pásnu. Jak je to popsáno v souvislosti s vyobrazením 1, je iniciováno spalování koksu z opotřebovaných částěček katalyzátoru v pásnu husté fáze, kde je možno případně dosáhnout vyšších teplot občasným nebo dočasným spalováním torbanitového oleje v řečeném pásnu. V takovém případě se torbanitový olej přivádí vedením **112** s uzávěrem **113** a vedením **114**, ústícím ve formě trysky.

Rychlost vzduchu pro uvádění částěček do pohybu, případně pro zviřování částěček se dá řídit kontinuálním unášením pevných částěček směrem vzhůru k absorpci tepla v pásnu zředěné fáze, jež se nalézá v horní části **115** regeneračního zařízení, tj. v úseku nad hraniční plochou **107** fází. Spalování koksu, jakož i spalování kysličníku uhelnatého může probíhat dále v pásnu zředěné fáze, a z velké míry opotřebovaný plyn ze spalování se odvádí pryč spolu se strženým podílem pevných částěček do prvního stupně cyklónových odlučovačů **120** a **121**. Největší podíl těchto pevných částěček se oddělí v prvním cyklónovém stupni a ponornými vedeními **122** a **123** se tyto částěčky vedou zpět směrem dolů do pásma husté fáze.

Plyny a zbývající pevné částěčky se vedou dále vedeními **124** a **125** mezi cyklóny do druhého stupně cyklónových odlučovačů

126 a **127**, kde se oddělí v podstatě veškeré zbylé pevné částěčky a vedou se směrem dolů do lože hustého pásma pomocí ponorných vedení **128** a **129**. Spalovací plyn, v podstatě upotřebený, se vede pomocí potrubí **130** a **131** do jímky **132** a posléze se vypouští z regeneračního zařízení pomocí vedení **133**. Pevné částěčky, obsahující regenerovaný katalyzátor z hustého lože, se odtažují trubicemi **134** a **135**, vybavenými sběracím zhlavím **136** a **137**, a vedou se zpět do katalytického krakovacího zařízení.

Jak je to popsáno v provedení v souvislosti s vyobrazením 1, spaluje se kysličník uhelnatý v pásnu zředěné fáze za vzniku pásma vysoké teploty, jež obsahuje velkou část pásma zředěné fáze a zvláště je patrné v místě, jež je označeno zakresleným **X**. Zvýšení regenerační teploty uvnitř pásma se zředěnou fází se z velké míry dosahuje absorpcí tepla hmotou pevných částěček, které jsou unášeny a strhávány stoupajícím proudem spalovacího vzduchu. Teploty v blízkosti jímky **132**, cyklónů a spojovacích vedení je možno případně snížit párou, jež se přivádí potrubím **150** s uzávěrem **151** a vedením **152** do parního prstence **153**, který je situován okolo jímky **132**. Mohou se rovněž použít nezakreslená zařízení pro postřik vodou.

Podle další a zvláště výhodné formy provedení postupu podle vynálezu se použije zařízení podle vyobrazení 2 za podstatné změny pracovních parametrů ve srovnání s právě popsanou formou provedení. Při této formě provedení se rychlost plynu a vypouštění pevných částěček nastaví tak, že v podstatě dojde k úplnému spálení koksu a kysličníku uhelnatého v pásnu husté fáze, a teplo se rozloží po celém loži.

Pokud se pracuje v systému za použití jedné z obou právě popsaných forem provedení, pak se teplo, uvolněné v podstatě dokonalým spálením koksu a kysličníku uhelnatého, získá zpět absorpcí na pevných částěčkách v obou fázích za zpětného vedení pevných částěček do pásma husté fáze, čímž se zajistí udržování stabilně vysoké teploty v pásnu husté fáze. Pevné částěčky, které se vedou zpět, mohou sebou přivádět další teplo, sloužící k tomu, aby se teplota pásma husté fáze tak zvýšila, že to příznivě ovlivňuje spalování dalších podílů koksovitých usazenin na částěčkách katalyzátoru, takže spálení zbylých koksovitých nánosů proběhne v podstatě dokonale. Pracuje-li se v systému tak, že v podstatě veškeré spalování proběhne dokonale v pásnu husté katalyzátorové fáze, pak se teplo disperguje do této fáze absorpcí pohyblivými pevnými částěčkami, a zbývající koksovitě usazeniny se vypálí. V tomto smyslu obsahují při všech formách provedení pevné částěčky, obsahující regenerovaný katalyzátor, který se vede z regeneračního zařízení zpět do krakovacího zařízení, hmotnostně

účelně asi 0,01 až 0,10 %, s výhodou 0,01 až 0,05 % a zvláště asi 0,01 až asi 0,03 % uhlíku nebo koksu na katalyzátoru, a tyto částčky je možno za výhodné teploty využít přímo k zavedení do krakovacího reaktoru.

Podstatná výhoda postupu podle vynálezu tkví v tom, že se získá regenerovaný katalyzátor, který v podstatě se vyznačuje zlepšenou aktivitou a selektivitou, jež se blíží čerstvému katalyzátoru, zvláště k použití za konverzí, probíhajících za velmi krátkých kontaktních dob ve vzestupných reaktorech. Krakovací aktivita katalyzátorů, obsahujících molekulová síta, a jejich selektivita při konverzi uhlovodíkových nástríků na žádané produkty je vždy silně ovlivněna v příznivém směru dokonalejším odstraněním zbylého uhlíku nebo koksu na katalyzátoru během regenerování. Nízký obsah koksu na regenerovaném katalyzátoru je výhodný zvláště u katalyzátorů s pohyblivým ložem, obsahujícím katalyticky aktivní krystalické křemičitany hlinité. V důsledku toho lze docílit vyšších výtěžků žádaných produktů konverze.

Při krakovacím postupu za použití pásma husté fáze a horního pásma zředěné fáze v regeneračním pásmu může oxidace kyslíčnicku uhelnatého na kysličník uhlíčitý v pásmu husté fáze regeneračního zařízení proběhnout z velké míry, často nejméně z 60 %, obvykle v rozmezí 65 až 95 % až i úplně. Oxidací kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý v husté fázi vzniká teplo k podporování stálého průběhu spalování koksovitých nánosů na katalyzátoru v pohyblivém loži. Kromě toho v důsledku oxidace podstatného podílu kysličníku uhelnatého v husté fázi obsahuje horní část regeneračního zařízení nižší obsah kysličníku uhelnatého ke spalování, takže dodatečné hoření a vysoké teploty v důsledku neovladatelného a nadměrného spalování kysličníku uhelnatého v horní části regeneračního zařízení je podstatně nižší, případně i odpadá. Tím i odpadá nežádoucí vliv těchto vysokých teplot na konstrukční části reaktoru, odtah plynů, jímací zařízení pro oddělování části reaktoru, odtah plynů, jímací zařízení pro oddělování částíček z odpadního plynu, jako je tomu například u cyklónů, přičemž zbytečně vysoké teploty mohou i ovlivnit aktivitu katalyzátoru.

Pevné částčky, obsahující částčky regenerovaného katalyzátoru s neobvykle nízkým obsahem zbytků koksu, se získají takto z pásma husté fáze, a v podstatě za teploty hustého lože se vedou potrubím do krakovacího reaktoru do kontaktu s čerstvým nástríkem uhlovodíků nebo směsí takového nástríku s frakcemi uhlovodíků, které se vracejí zpět. Protože oxidace kysličníku uhelnatého, který vznikl spalováním koksovitých usazenin na katalyzátoru, proběhne z hlavní míry v pásmu husté fáze, a podle výhodné formy provedení v podstatě úplně

v husté fázi, může se vést regenerovaný katalyzátor do krakovacího reaktoru za podstatně vyšší teploty, jakož i s vyšší aktivitou, než jak to bylo dosud možno za použití obvyklých postupů.

Hlavní přednost postupu podle vynálezu je v neobvykle nízkém obsahu kysličníku uhelnatého v odpadních plynech z regeneračního zařízení. Zatímco odpadní plyn z obvyklého regenerování krakovacích katalyzátorů obsahuje obvykle asi 6 až 10 % kysličníku uhelnatého, podobné množství kysličníku uhlíčitýho a velmi málo kyslíku, lze docílit při postupu podle tohoto vynálezu obsah kysličníku uhelnatého v odpadním plynu za použití předmětného regenerování katalyzátoru skutečně velmi nízký, objemově pod asi 0,2 %, například v rozmezí 500 až 1000 ppm, přepočteno na objem plynu. S výhodou je obsah ještě nižší, například v rozmezí 0 až 500 ppm. Tak nízká koncentrace kysličníku uhelnatého v odpadním plynu, případně kouřovém plynu umožňuje přímé vypouštění odpadních plynů do okolní atmosféry, protože plyn odpovídá standardním požadavkům se zřetelem na čistotu ovzduší. Pokud je to žádoucí, je možno zbylý kysličník uhelnatý vhodným způsobem spálit v odtahu z regeneračního zařízení. V důsledku zmíněné výhody způsobu podle vynálezu odpadají navíc investiční náklady, které by byly jinak nutné při instalování stávajících hořáků pro spalování kysličníku uhelnatého, jakož i dalších zařízení turbinového typu či jiných zařízení, určených k částečnému zpětnému získání energie, jež se uvolní dodatečnou oxidací kysličníku uhelnatého tak, aby byly dodrženy podmínky se zřetelem na znehodnocování kvality ovzduší kysličníkem uhelnatým.

Postup podle tohoto vynálezu má svoje další výhody. Ty se týkají problému dodatečného hoření a tepelné rovnováhy. Hlavní problém, který vyvstává v praxi, zvláště při regenerování katalyzátorů v pohyblivém loži, a který je třeba odstranit, je tzv. dodatečné hoření, viz například Hengstebeck „Petroleum Processing“, Mc Graw-Hill Co., 1959, str. 160 a 175, a diskusi v „Oil and Gas Journal“, 53, 93—94 (1959). Výraz se týká dodatečného spalování kysličníku uhelnatého za vzniku kysličníku uhlíčitýho podle výše uvedené rovnice c), a tento průběh je mimořádně exotermní. Dodatečné hoření je při postupech regenerování katalyzátorů krajně nežádoucí, protože je spojeno s velmi vysokými teplotami, čímž mohou být poškozena zařízení, a může dojít k trvalému deaktivování částíček krakovacího katalyzátoru. Při četných opatřeních k regenerování pohyblivých katalyzátorů následuje dodatečné hoření, což znamená závažnou okolnost v technologii, a byla popsána celá řada opatření k řízení regeneračního postupu tak, že odpadá dodatečné hoření. V poslední do-

bě se zkouší zvýšit z nejrůznějších důvodů regenerační teplotu, přičemž byla popsána velmi pečlivě propracovaná zařízení, se kterými je možno udržovat regenerační teploty za pomoci vhodných zařízení k řízení přívodu kyslíku do reaktoru v oblasti začínajícího dodatečného hoření, jak je to například popisováno v amerických patentových spisech 3 161 583, 3 206 393 a 3 513 087. Podle stávající praxe při postupech, kdy nedochází k dodatečnému hoření, obsahuje odpadní plyn z regeneračních zařízení obvykle málo kyslíku a závažné množství jak kysličníku uhelnatého, tak i kysličníku uhlíčitého v přibližně ekvimolárních množstvích.

Další spalování kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý představuje zajímavý zdroj tepelné energie, protože reakce c) je silně exotermní. Dodatečné hoření může probíhat za teplot nad asi 595 °C a uvolňuje se tím asi 10 674,4 kJ/kg oxidovaného kysličníku uhelnatého. Představuje to typicky asi čtvrtinu celkového množství uvolněného tepla, totiž tepla, jež se uvolní při dokonalém spálení koksu. Spalování kysličníku uhelnatého může být provedeno řízeným způsobem v odděleném kotli pro spalování kysličníku uhelnatého po oddělení katalyzátoru z proudu odpadních plynů, jak je to například popsáno v americkém patentovém spise číslo 2 753 925. Uvolněné množství tepla se může využít pro četné rafinační pracovní postupy, pro výrobu vysokotlaké páry atd. Jiné způsoby využití této tepelné energie jsou popsány v amerických patentových spisech 3 012 962 a 3 137 133 (pohon turbin) a v americkém patentovém spise 3 363 993 (přehřívání nástřiku ropy). Tyto postupy využití tepla slouží k tomu, aby se zabránilo uvolňování kysličníku uhelnatého jako podílu odpadních plynů v atmosféře a aby se zneškodnilo velmi obtížné znehodnocování životního prostředí. Postupy vyžadují vlastní a dokonale propracované zařízení.

Na druhé straně jsou katalyzátory na podkladě kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého, které se obvykle mnoho let používají při četných postupech ke krakování uhlovodíků z ropy, nepřiliš citlivé na obsah zbylého koksu na katalyzátoru, to za předpokladu, že obsah koksu nevzroste hmotnostně nad asi 0,5 %. Avšak katalyzátory na podkladu kysličníku křemičitého a kysličníku hlinitého byly z velké míry vytlačeny dalšími katalyzátory, které navíc obsahují krystalickou složku křemičitanu hlinitého, a jsou známy jako zeolity nebo molekulová síta. Katalyzátory, obsahující molekulová síta, jsou podstatně citlivější na zbylý koks, a jsou silně ovlivňovány jak z hlediska katalytické účinnosti, tak i katalyzátorové selektivity při konverzi přívodu na žádaný produkt nebo žádané produkty. Na základě těžkostí, jež s sebou přináší obvyklá technologie regenerování katalyzátorů se zřetelem na odstranění posledních zbývajících usazenin uhlíku, odpovídá prakticky

obsah koksu obvykle obsahu zbylého koksu na regenerovaném katalyzátoru v rozmezí hmotnostně asi 0,2 až asi 0,3 %.

Protože zvýšená aktivita a selektivita byla dosažena za použití krakovacích katalyzátorů typu molekulových sít s nižším obsahem koksu, je zde velmi silný popud k hledání prostředků k dalšímu snížení obsahu zbylého koksu. Velmi žádoucí je obsah koksu hmotnostně pod asi 0,05 %, ale tak nízký obsah nelze docílit pomocí běžně proveditelných postupů a zařízení. Opatření, beroucí v úvahu větší regenerační zařízení, větší obsah katalyzátoru, vyšší tepelné ztráty a podobně nejsou zdaleka vhodná k tomu, aby dostatočila pro vyvinutí podobných katalyzátorů s ideální aktivitou.

Četná zařízení pro krakování za použití pohyblivého lože pracují na podkladě principu „tepelné rovnováhy“, který je závislý na spalování koksu při získávání tepla, potřebného pro vlastní postup. Nebylo však dosud možné využít v těchto zařízeních výhody krakovacích katalyzátorů, zvláště zeolitových, kterých je možno docílit zvláště ve vzestupném reaktoru, kde kontaktní doby mezi katalyzátorem a olejovými parami jsou mimořádně nízké. Provozní způsob, který vede k vysoké konverzi, počítaje v to i vysokou selektivitu, ovlivňuje příznivě nízký poměr katalyzátoru k oleji ve vzestupném reaktoru, a to vede k nižšímu množství tepla, které lze dosáhnout spalováním onoho množství koksu, které je k dispozici v regeneračním zařízení. Z toho důvodu je často nutný vnější zdroj tepla, jako je přehřívací pec s určením pro uhlovodíkový nástřik, aby se totiž teplota katalyzátoru zvýšila, nebo se může jinak udržovat celé zařízení za nižší teploty čerstvého nástřiku. Takové nežádoucí význaky lze odstranit způsobem podle vynálezu nebo je lze snížit na minimum tak, že to umožňuje účinné získání dalšího tepla pro pevné částičky k přenosu na vzestupný reaktor. Teplo, které se získá při spalování koksu za obvyklých pracovních způsobů, odpovídá 35 520 kJ/kg a při způsobu podle vynálezu alespoň 37 200 kJ/kg. Tato vyšší spalovací tepla vedou ke zvýšení teploty v regeneračním zařízení, ke snížení obsahu koksu na regenerovaném katalyzátoru a ke snížení cirkulační rychlosti pevných částiček, přičemž se dosahuje lepších výtěžků za daného stupně konverze.

Příklad 1

10 g roztoku, složeného z 6,9 g přísady do mazacího oleje s obsahem hmotnostně 9,2 % hořčíku ve formě hydroxidu hořečnatého, uhličitanu hořečnatého a hořečnaté soli kyseliny polypropylbenzensulfonové, v 33,1 g katalytického lehkého cyklického oleje (což je vždy střední destilát získaný při katalytickém krakování o teplotě varu

221 až 343 °C), se krakuje v pokusném krakovacím zařízení s pohyblivým ložem, případně vířivým ložem stálého množství krakovacího katalyzátoru sestávajícího ze hmoty krakovacího katalyzátoru, krystalického hlinitokřemičitanu a z matrice a obsahujícího hmotnostně 2,5 % molekulových sít a 0,6 % sodíku a odtáženého z obvyklého zařízení pro katalytické krakování za použití pohyblivého lože a pak kalcinovaného. Recyklovaný olej se krakuje 4 minuty za teploty 371 °C. Po propláchnutí katalyzátorového lože 10 minut dusíkem za teploty 677 °C se ochladí katalyzátorové lože na 371 °C a cyklus krakování, proplachování a regenerování se opakuje tak dlouho, až obsah hořčíku, zinku a při procesu získaného fosforu v katalyzátoru klesne na 1100, 703, případně 59 ppm. Zinek a fosfor jsou zde nerozlučně přítomné.

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, ale cyklus krakování, propláchnutí a regenerování se provede za použití 10 g roztoku 6,5 g oleje a 3,5 g přísady do mazacího oleje s obsahem hmotnostně 1,6 % zinku, 1,3 procenta fosforu a 4,6 % hořčíku, až obsah hořčíku, zinku a fosforu v katalyzátoru klesne na 2400, 1200, případně 1097 ppm.

Příklad 3

Opakuje se pracovní postup podle příkladu 2, přičemž se však použije obvyklý rovnovážný krakovací katalyzátor s hmotnostním obsahem 3,3 % molekulového síta v matrici z kyslíčnicku křemičitého a kyslíčnicku hlinitého, rovněž odtážený z obvyklého zařízení pro katalytické krakování v pohyblivé fázi, katalyzátor se kalcinuje, a provádí se potom cyklus krakování, propláchnutí a regenerování, až obsah hořčíku, zinku a fosforu v katalyzátoru klesne na 4600, 340, případně 1136 ppm.

Příklady 4 až 8

Laboratorní pokusné regenerační zařízení se využije ke zjišťování účinnosti určitého počtu impregnovaných katalyzátorů při dosahování snížených emisí kyslíčnicku siřičitého v odpaních plynech z regeneračního

pásma. Pohyblivým ložem, případně vířivým ložem krakovacího katalyzátoru typu molekulových sít se vede syntetický odpadní, případně kouřový plyn s obsahem 1500 ppm kyslíčnicku siřičitého ve směsi objemově 4 % jak kyslíku, tak i vodní páry v dusíku, přičemž krakovací katalyzátor je impregnován kovem, a uchovává se ve skleněném regeneračním zařízení, jež je vybaveno topením k dosažení žádoucí regenerační teploty 677 °Celsia. Teplota katalyzátoru se měří termočlánkem. K oddělení strženého katalyzátoru z plynu se použije cyklón, přičemž plyn se vypouští z regeneračního zařízení s tím, že se vede katalyzátor zpět do katalytického lože. Provozní doba regeneračního zařízení činí za daných podmínek asi 40 až 90 minut, aby zde bylo totiž dostatek času k dosažení oxidačního stupně kovu na katalyzátoru v účinném zařízení ke katalytickému krakování v pohyblivé fázi.

Obsah kyslíčnicku siřičitého v plynech z regeneračního zařízení se analyzuje kontinuálně za použití ultrafialového analytického zařízení. Množství kyslíčnicku siřičitého, odstraněného v regeneračním zařízení, se stanoví jako rozdíl mezi obsahem kyslíčnicku siřičitého v čerstvé syntetické směsi a obsahem v plynech z regeneračního zařízení. Objemová procenta kyslíčnicku siřičitého, odstraněného z odpadního plynu z regeneračním pásmu, jsou funkcí času, který uplyne od počátku pokusu, a zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 1. Objemová procenta odstraněného kyslíčnicku siřičitého jsou v době nasycení katalyzátoru a jeho povrchové plochy nižší.

Příklad 4 je srovnávací příklad, kdy se použije syntetický odpadní plyn s rychlostí proudění 1084 ml za minutu a neimpregnovaný, rovnovážný katalyzátor z příkladů 1 a 2. Příklady 5 a 6 byly provedeny za použití impregnovaných katalyzátorů, připravených v pokusech 1 a 2, a za využití rychlosti proudění syntetické plyné odpadní směsi 989, případně 1014 ml za minutu. Příklad 7 je srovnávací příklad za použití neimpregnovaného katalyzátoru z příkladu 3 za rychlosti proudění syntetického odpadního plynu 891 ml za minutu. V příkladu 8 se použije impregnovaný katalyzátor, připravený v příkladu 3, za rychlosti proudění syntetické plyné směsi 992 ml za minutu. Rychlosti proudění se měří za teploty 15,6 °C.

TABULKA 1

Příklad Doba	4	Objemová % 5	odstraněného kyslíčnicku 6	siřičitého 7	8
0—10	78—63	85—82	92—91	36—24	60—49
10—20	63—43	82—78	91—89	24—16	49—39
20—30	43—32	78—74	89—88	16—14	39—33
30—40	32—27	74—70	88—87	14—13	33—30

Příklady 9 a 10

V příkladu 9 se opakuje pracovní postup z příkladů 4 až 8, ale použije se syntetický odpadní plyn, obsahující objemově vždy 4 procenta kysličníku uhelnatého, kyslíku a vodní páry v dusíku za rychlosti 1000 ml/min (měřeno při teplotě 15,6 °C). Plyn se vede pohyblivým ložem, popřípadě vířivým ložem ze směsi práškovatého kysličníku hořečnatého o velikosti částec nejvýše 5 mikrometrů a neimpregnovaného, kalcinovaného, rovnovážného krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, běžně dostupného, s obsahem hmotnostně 5,3 % vodíku a vzácných zemin, vnesených iontovou výměnou, dále krystalického křemičitanu hlinitého typu „Y“ a směsi kysličníku křemičitého s kysličníkem hlinitým o hmotnostním obsahu 30 % kysličníku hlinitého místo impregnovaného katalyzátoru. Směs obsahuje hmotnostně 0,3 % kysličníku hořečnatého a asi objemově 70 % kysličníku uhelnatého se převede na kysličník uhlíčitý. V příkladu 10 se použije neimpregnovaný katalyzátor z příkladu 9 bez přítomnosti kysličníku hořečnatého za jinak stejných podmínek, a docílí se tím konverze objemově 58 % kysličníku uhelnatého na kysličník uhlíčitý.

Příklady 11 a 12

V příkladu 11 se krakuje nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 1,67 % v obvyklém krakovacím zařízení s pohyblivým ložem za katalýzy ve vzestupném reaktoru. Použije se obvyklý regenerační plyn a použije se i stálého množství krakovacího katalyzátoru typu molekulového síta, sestávajícího ze hmoty krakovacího katalyzátoru, krystalického hlinitokřemičitanu a z matrice, s obsahem hmotnostně 2,5 % molekulového síta a asi 0,6 % sodíku. V příkladu 12 se krakuje druhý nástřik plynového oleje s obsahem síry hmotnostně 1,60 % v tomtéž krakovacím zařízení, přičemž se použije stejný regenerační systém a též krakovací katalyzátor, který se však dodatečně impregnuje hořčíkem a zinkem. Tyto kovy se nanese na katalyzátor použitím nepatrného množství sulfonanu hořčíku a zinečnaté soli kyseliny dialkyldithiofosforečné, ve formě přísady mazacího oleje do nástřiku. Za několik hodin po takovém přidání se nanese na krakovací katalyzátor hmotnostně 0,3 % hořčíku a 0,1 % zinku. Pracovní podmínky a složení odpadního plynu z regeneračního pásma jsou uvedeny v následující tabulce 2.

TABULKA 2

Příklady	11	12
Krakovací podmínky		
Krakovací teplota °C	524	521
Celková rychlost nástřiku/den	5 866	5 580
Objemový poměr celkového nástřiku k čerstvému nástřiku	1,07	1,25
Cirkulační rychlost katalyzátoru kg/min	26,4	23,09
Hmotnostní poměr katalyzátoru k oleji	5,3	5,2
Podmínky při vypuzování		
Teplota při vypuzování °C	521	518
Poměr páry ke katalyzátoru kg/kg	4,3	4,7
Regenerační podmínky		
Teplota hustého lože °C	688	707
Rychlost spalovacího vzduchu g/h	187 048	221 093
Složení odpadního plynu z regeneračního pásma		
CO ₂ , mol. %	13,0	14,0
CO, mol. %	5,0	5,6
O ₂ , mol. %	0,5	2,0
kysličník siřičitý, ppmv	580	60

Příklad 13

Roztok 36,9 g tetrahydrátu dusičnanu vápenatého v 70 ml vody se použije k impregnování 82,4 g částic alfa kysličníku hlinitého o specifické velikosti pórů 0,260 cm³/g. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší přes noc při teplotě 121 °C a pak se žihá po dobu tří hodin při teplotě 538 °C, čímž se získají částice obsahující hmotnostně 7 % vápníku.

Příklad 14

Připraví se roztok rozpuštěním 450 g hexahydrátu dusičnanu hořečnatého v takovém množství vody, aby se získalo 500 ml roztoku. Do tohoto roztoku se přidá 232 g fluidizovatelných částic alfa kysličníku hlinitého, který prochází sítem 100 mesh (o průměru ok 150 mikrometrů). Nadbytek roztoku se pak odfiltruje a impregnovaný kys-

ličník hlinitý se suší při teplotě 121 °C a žihá se při teplotě 538 °C. Vzorek 20 g vzniklé pevné látky se oddělí a zbytek se přidá do shora uvedeného filtrátu, nadbytek roztoku se odstraní filtrací a pevná látka se vysuší při teplotě 121 °C a žihá se při teplotě 538 °C. Tento postup se dvakrát opakuje se 20 g vzorku vždy odebraného před každým opakováním, čímž se získá látka ve formě částic obsahující hmotnostně 14,3 % hořčíku.

Příklad 15

Roztok 0,116 g dusičnanu barnatého v dostatečném množství vody, aby ho bylo 12 ml, se použije k impregnaci 20 g alfa kysličníku hlinitého ve formě částic o specifickém povrchu 1,4 m²/g a o specifickém objemu póru 0,254 cm³/g. Impregnovaný kysličník hlinitý se suší přes noc při teplotě 121 °C a žihá se po dobu tří hodin při teplotě 538 °C, čímž se získají částice obsahující hmotnostně 0,3 % barya.

Příklad 16

Schopnost různých hmot absorbovat kysličník siřičitý z plynu se měří tímto způsobem:

Vzorek hmoty o hmotnosti 1 g se umístí na zátku ze skleněné vlny v křemenné vzorkové trubici o průměru 1,3 cm a o délce 41 cm. Trubice se pak vloží do trubkové pece a zahřeje se na žádanou teplotu a vede se jí promývací plyn obsahující objemově 2,6 % vodní páry a helium směrem dolů zkoušenou vrstvou rychlostí 10 cm³/min. Po jednohodinovém promývání se vzorkem směrem dolů vede syntetický plyn obsahující objemově 0,10 % kysličníku siřičitého, 2,9 % kyslíku, 2,6 % vodní páry a jako zbytek helium rychlostí 10 cm³/min. Po průchodu

vrstvou vzorku se periodicky odebírá vzorek plynu a obsah kysličníku siřičitého se stanoví plynovou chromatografií.

Výsledky pro částice krakovacího katalyzátoru CBZ-1 (společnosti Davison Chemical Division, W. R. Grace & Co.), obsahujícího 29,1 % kysličníku hlinitého, 0,46 % kysličníku sodného a 0,11 % železa a zeolit Y jsou uvedeny v tabulce 3 jakožto zkouška A. Výsledky pro směs krakovacího katalyzátoru CBZ-1 se hmotnostně 1 % částic přísady, připravené způsobem podle příkladů 13 a 14 jsou uvedeny v tabulce 3 jakožto zkoušky B a C. Konečně výsledky pro čistou přísadu, připravenou způsobem podle příkladu 15, jsou uvedeny v tabulce 3 jakožto zkouška D. Použité vzorky pro zkoušky A, B a C se zpracovávají párou o teplotě 760 °C (100% pára za atmosférického tlaku) 5 hodin před použitím.

Příklad 17

Plynový olej o obsahu síry hmotnostně 1,67 procenta se krakuje v téže provozní jednotce a za použití stejného krakovacího katalyzátoru a za stejných podmínek, jako je popsáno v příkladu 11. Do procesního cyklu se však zavádí fluidizovatelné částice přísady obsahující hmotnostně 15 % hořčíku na amorfním nosiči z kysličníku křemičitého a z kysličníku hlinitého přidáním do regenerátoru dostatečného množství, aby směs krakovacího katalyzátoru a přísady obsahovala hmotnostně 0,5 % hořčíku. Pak se periodicky přidává malé množství přísady k udržení koncentrace hořčíku na hmotnostně 0,5 % ve směsi pevných částic, které cirkulují krakovací jednotkou. Analýzou plynu, odváděného z regenerační zóny, zjištěn obsah kysličníků síry nižší než 50 % množství vzniklého při způsobu podle příkladu 11, kdy se přísady hořčíku nepoužívá.

TABULKA 3

	Z k o u š k a			
	A	B	C	D
Krakovací katalyzátor	CBZ-1	CBZ-1	CBZ-1	—
Přísada podle příkladu	—	13	14	15
Složení přísady	—	Ca/Al ₂ O ₃	Mg/Al ₂ O ₃	Ba/Al ₂ O ₃
Hmotnostní poměr přísady ke krakovacímu katalyzátoru	—	1 : 99	1 : 99	—
Teplota, °C	677	677	677	749
Objemové procento kysličníku siřičitého v plynu po				
5 min.	100	100	100	100
10 min.	100	100	100	100
20 min.	53	56	100	100
40 min.	22	33	100	100
60 min.	14	23	asi 100	52
80 min.			92	28
96 min.			85	24

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob cyklického fluidního katalytického krakování, popřípadě katalytického krakování ve fluidizované, popřípadě ve zvířené fázi uhlovodíkových materiálů s obsahem hmotnostně 0,2 až 6 % síry, při kterém se nástřik krakuje v reakční zóně s fluidizovanými, popřípadě zvířenými pevnými částicemi krakovacího katalyzátoru typu molekulárního síta, částice katalyzátoru deaktivované nánosy obsahujícími síru a uhlík se z produktu reakční zóny oddělují a zavádějí se do stripovací zóny, kde se těkavé nánosy z deaktivovaného katalyzátoru odlučují stripovacím plynem, stripované částice katalyzátoru se oddělují z produktu odváděného ze stripovací zóny a převádějí se do regenerační zóny a spalováním neodehnaných 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 molekulárního síta nechávají probíhat cyklem spolu s kovovou reakční složkou, přičemž kovovu reakční složku tvoří alespoň jeden kov ve volné formě nebo ve formě sloučeniny ze souboru zahrnujícího hořčík, vápník, stroncium a baryum, přičemž množství kovové reakční složky je dostatečné k absorpci alespoň 50 % kysličníků síry, které se vyvíjejí při spalování nánosů obsahujících síru a uhlík v regenerační zóně a přičemž se kovová reakční složka do krakovacího cyklu zavádí v kapalně formě nebo ve formě částic pevné hmoty odlišné od krakovacího katalyzátoru typu molekulárního síta, nástřik se krakuje v přítomnosti cirkulujících částic při teplotě 454 až 649 °C, těkavé produkty odloučené z cirkulujících částic se stripují při teplotě 454 až 649 °C stripovacím plynem obsahujícím

páru za hmotnostního poměru páry ke krakovacímu katalyzátoru 0,0005 až 0,025 za jednotku času, síru a uhlík obsahující nános se ze stripovaných 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 se jakožto materiál obsahující síru odvádějí v těkavých podílech z reakční a/nebo ze stripovací zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se používá kovového reakčního činidla sestávajícího alespoň z jednoho kovu ve volné formě nebo ve formě sloučeniny ze souboru zahrnujícího hořčík a vápník.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se kovového reakčního činidla používá v množství, přepočteném na kov, hmotnostně 0,1 až 0,5 %, vztaženo na směs částic.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z regenerační zóny odvádí odpadní plyn obsahující alespoň objemově 0,01 % molekulárního kyslíku.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se z regenerační zóny odvádí plyn obsahující méně než objemově 600 ppm kysličníků síry.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se kovové reakční činidlo zavádí do krakovacího cyklu ve formě částic pevné látky, která obsahuje kovové reakční činidlo na nosiči, přičemž nosič je volen ze souboru zahrnujícího amorfní krakovací katalyzátory a pevné látky inertní ke krakovací reakci.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačený tím, že je nosič volen ze souboru zahrnujícího kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, kysličníky thoria a kysličníky boru.

