

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114157

※申請日期：92年05月26日

※IPC分類： $B_{01J}^{29/00}$ ,  $(C_{10G}^{11/08})$

## 壹、發明名稱：

(中) 增進F C C (流體催化裂解) 觸媒的活性之方法

(外) Method of enhancing the activity of FCC catalysts

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 恩格哈特有限公司

(外) Engelhard Corporation

代表人：(中) 1. 蓋斯·哈皮洛斯

(外) 1. Hampilos, Gus T.

地 址：(中) 美國新澤西州艾斯林第七七〇信箱木街一〇一號

(外) 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 麥可·赫利

(外) Hurley, Michael T.

地 址：(中) 美國德州休斯頓奧克地一八〇號

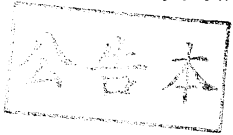
(外) 180 Oak Place, Houston, TX 77006, USA

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/05/31 ; 10/158,107 ☒ 有主張優先權



# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92114157

※申請日期：92 年 05 月 26 日

※IPC 分類：B01J<sup>29</sup>/<sub>00</sub>, C10G<sup>11</sup>/<sub>08</sub>

## 壹、發明名稱：

(中) 增進 F C C (流體催化裂解) 觸媒的活性之方法

(外) Method of enhancing the activity of FCC catalysts

## 貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 恩格哈特有限公司

(外) Engelhard Corporation

代表人：(中) 1. 蓋斯·哈皮洛斯

(外) 1. Hampilos, Gus T.

地 址：(中) 美國新澤西州艾斯林第七七〇信箱木街一〇一號

(外) 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770, USA

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

## 參、發明人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 麥可·赫利

(外) Hurley, Michael T.

地 址：(中) 美國德州休斯頓奧克地一八〇號

(外) 180 Oak Place, Houston, TX 77006, USA

## 肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2002/05/31 ; 10/158,107 ☒ 有主張優先權

(1)

## 玖、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎流體催化裂解觸媒，其包括含有 Y 一八面沸石具有異常高的活性和其他合意特性；有關製造此等觸媒的方法及此等觸媒作為裂解石油燃料所用活性增進性添加劑之用途。

### 【先前技術】

自 1960 年代之後，大部份的商業流體催化裂解觸媒都含有沸石作為活性成分。此等觸媒都採取小粒子之形式，稱為微球體者，其中含有活性沸石成分和非沸石成分兩者。經常地，稱該非沸石成分為該觸媒所含沸石成分的基質（matrix）。該非沸石成分係已知會實施許多重要功能，關聯合於觸媒的催化性質和物質性質兩者。Oblad 曾說明此等功能如下：

“基質據稱係作為鈉在篩中的壑（sink）因而添加穩定性給基質觸媒中的沸石粒子。該基質具有下列額外功能：稀釋該沸石；針對熱和蒸汽及機械研磨將其穩定化；提供高孔洞率使得沸石可以用到其最大容量且可以使其容易再生；及最後，其可提供針對於大規模催化裂解中的再生和裂解及熱貯存過程中之熱傳具有重要性之大塊性質”。

A. G. Oblad Molecular Sieve Cracking Catalysts, The Oil And Gas Journal, 70, 84 (March 27, 1972)。

於先前技藝流體催化裂解觸媒中，活性沸石成分係利

用兩種通用技術摻加到觸媒的微球體之中。於一技術中，係將沸石成分結晶化後，於一分開步驟中摻加到該微球體內。於第二種技術，原位（in-suit）技術中，係先形成微球體，然後在微球體本身內將沸石成分結晶化以提供含有沸石成分和非沸石成分兩者之微球體。

長久以來公認者，流體催化裂解觸媒要在商業上成分，其必須具備商業上可接受之活性，選擇率，和穩定性等特性。其必須具充分的活性以得到具經濟吸引力之產率，其必須具備針對合意的製造產品而不是對非合意的製造產品之良好選擇率，且其必須具有足夠的水熱穩定性和耐研磨性以具有商業上有用的壽命。

在商業催化裂解程序中有兩種特別不宜的產品為煤焦和氫氣。相對於汽油產率而言，此等產物的產率即使有小幅增加也可能造成明顯的實際問題。例如，煤焦產量的增加可能造成觸媒高度放熱性再生中經由燒掉煤焦所產生的熱量之未合宜增加。相反地，不足量的煤焦產生也可能扭曲裂解程序的熱平衡。此外，於商業煉油廠中，要用到昂貴的壓縮機來處置高體積的氣體，例如氫氣。所以，氫氣的產生體積之增加可能實質上加添煉油廠的資本費用。

美國專利第 4,493,902 號（其內容以引用方式併於本文）揭示出新穎流體裂解觸媒，其包括耐研磨性、高沸石含量，含有高於約 40 重量%，較佳者 50—70 重量% Y—八面沸石之催化活性微球體；及製造此等觸媒的方法，包括在孔洞型微球體中結晶化超過約 40% 的 Y 沸石鈉，

(3)

該多孔型微球體係由兩種不同形式的化學反應性煅燒黏土所構成者，亦即偏高嶺土（經煅燒到進行與脫羥基化相關聯的強放熱反應之高嶺土）與在比將高嶺土轉化為偏高嶺土所用者更嚴厲的條件煅燒過之高嶺土黏土，亦即經煅燒到進行特性高嶺土放熱反應的高嶺土黏土，有時候稱為尖晶石形式的煅燒高嶺土。於一較佳具體實例中，係將含有兩種形式的煅燒高嶺土黏土之微球體浸沒在鹼性的酸鈉溶液內，將其加熱，較佳者直到在該微球體中有結晶出最大可得量的 Y 八面沸石為止。

於 902 技術的實作中，於其內部將沸石結晶化的該孔洞型微球體較佳者係經由形成粉化原料（水合）高嶺土黏土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 2\text{H}_2\text{O}$ ）和粉化經進行過放熱反應的煅燒高嶺土黏土及作為該漿液的流化劑之少量矽酸鈉的水漿液，再將該漿液給到一噴霧乾燥機內形成微球體且於其後對該經噴霧乾燥的微球體所含諸成分提供物理整體性而製備的。然後將該經噴霧乾燥，含有水合高嶺土黏土和經煅燒以進行放熱的高嶺土之混合物的微球體在控制條件下煅燒（該條件比促成高嶺土進行放熱反應所需者較不嚴厲）以使該微球體的水合高嶺土黏土部份脫水並促成其轉化為偏高嶺土，如此導致該微球體含有所欲的含偏高嶺土，經煅燒以進行的放熱的高嶺土和矽酸鈉黏合劑之混合物。

於實施 902 專利中所述發明之中，由經煅燒到進行放熱的高嶺土和偏高嶺土所構成的微球體會與富鹼性矽酸鈉溶液在結晶起始劑（晶體）存在中反應而將微球體內的

氧化矽和氧化鋁轉化成合成八面沸石鈉（沸石 Y 鈉鹽）。將該微球體從矽酸鈉母液中分離出，與稀土元素離子、鉍離子或兩者進行離子交換形成觸媒的稀土元素形式或各種已知的經穩定化形式。`902 專利的技術提供手段以達到高沸石含量及相關聯的高活性，良好選擇率和熱穩定性，以及耐研磨性之合意且獨特的組合。

前述技術已達到廣布的商業成功性。因為也具耐研磨性的高沸石含量微球體之可取得性，如今煉油廠已可取得具有特定性能目標的經訂製設計的觸媒，例如具有改良的活性及／或選擇率而不必加以昂貴的機械再設計。目前供應給國內和國外煉油廠的 FCC 觸媒中有明顯的部份係根據此技術。其 FCC 單元會受到最大可耐受再生器溫度或受到空氣鼓風機容量所限制的煉油廠都尋求選擇率的改良以導致煤焦製造量的減低，同時氣體壓縮機限制也促成可減少氣體製造量的觸媒受到高度的需求。煤焦的少量減少似乎可代表對於受到空氣鼓風機或再生器溫度等限制的 FCC 單位之操作一項明顯的經濟效益。

裂解觸媒的裂解活性和汽油選擇率之改良不一定可同時達到。例如，裂解觸媒可能具有突出的高裂解活性，不過若該活性會在消耗汽油之下導致高水平一變成煤焦及／或氣體之轉化，則該觸媒的用處有限。在今日的 FCC 觸媒中所含的催化裂解活性可歸功於沸石和非沸石（如，基質）兩種成分。沸石裂解作用傾向於具汽油選擇性。基質裂解作用傾向於較低的汽油選擇性。在用稀土元素陽離子

進行恰當的離子交換處理之後，以 902 專利中所述原位程序製成的高沸石含量微球體同時具有高活性和高汽油選擇性。隨著此等未經摻合微球體的沸石含量之增加，其活性和選擇率兩者都會增加。此點可由隨著沸石含量的增加的致基質含量的減少及非選擇性基質裂解的遞減明顯性作用來解釋。例如，高沸石含量微球體所含沸石含量的增加業經報導為高度合宜者。

由 902 專利的方法所形成的觸媒所具活性和選擇性特性雖則都可達到，不過，整體而言，該等觸媒因為是經由將沸石內容物滲加到基質之內，所以在構成流體催化裂解觸媒時，該等觸媒具有相當低的總孔洞率。特別者，於某些情況中，此等觸媒的微球體具有小於約 0.15 立方公分／克的總孔洞率，或甚至會小於約 0.10 立方公分／克。一般而言，902 專利的微球體具有小於 0.30 立方公分／克的總孔洞率。如本文中所用者，“總孔洞率”意指具有在 35—20,000 Å 範圍內的直徑的孔洞之體積，如由汞孔洞測定技術所測定者。該 902 專利提及令人訝異者，具有小於約 0.15 立方公分／克的總孔洞率之微球體展現出所測得之活性和選擇率特性。例如，此等結果相異於先前技藝揭示內容所謂低孔洞體積，可能導致因擴散限制所致選擇率減損。

由於 902 專利的微球體相對於該專利當時所用的典型 FCC 處理條件而言不受到擴散限制，因此據信該 902 專利中形成的觸媒微球體所具相當低的孔洞率不會不利地

影響活性和選擇性特性。特別者，觸媒與要裂解的進料之接觸時間典型地為 5 秒或更長。如此，雖然經由將沸石以機械方式摻加到基質內所形成的典型 FCC 觸媒可能具有更多的孔洞率，但先前技術 FCC 上舉器在活性或選擇率上並沒有產生任何優點處。此種結果促成下列結論：FCC 觸媒中傳輸程序根本不具限制性，至少在沸石構造之外為如此。對相反說法的主張都不能與事實相一致且很容易被以“為己利”而打發掉。重要者，根據 902 專利製備的微球體所具耐研磨性都優於其中將結晶化沸石觸媒成分以物理方式摻加到非沸石基質內所得傳統 FCC 觸媒。

不過，於最近，FCC 製備已有發展到使得觸媒與要裂解的進料之間的接觸時間大幅地減短。傳統上，反應器為一種上舉器（riser），於其中觸媒和烴進料係從 riser 的底部進入並傳輸經過該上舉器。在通過上舉器之過程中，熱觸媒會促成烴的裂解且在從該上舉器排放出之後，裂觸產物即從觸媒分離開。然後將觸媒輸送到再生器於該處移除掉煤焦，由是將觸媒清潔且同時提供觸媒在上舉反應器中所需的熱。較新式的上舉反應器可用較短的滯留時間及較高的操作溫度操作以減低煤焦選擇率及  $\Delta$  煤焦（delta coke）。有數種設計甚至於不採用上舉器即可將接觸時間進一步縮短到一秒鐘以下。汽油和無水氣體選擇率可以因硬體改變的結果而改良。此等 FCC 單元修改係以獨立於所購觸媒的類別之外的有用物品形式銷售，蘊意著先前技藝觸媒技術中不含有系統性問題。



FCC 類型程序中逐增的更重質進料之處理及此等進料增高煤焦生產及產生非合意產物之傾向也都導致進料與觸媒的新接觸方法。以非常短接觸時間接觸 FCC 觸媒的方法已變得特別受關注。例如，在上舉器中小於 3 秒的短接觸時間，及 1 秒或更短的超短接觸時間都顯示出針對汽油的選擇性上之改良，同時又可減少煤焦和無水氣體的產生。不過，在較老式的 FCC 單元中有更長的接觸時間者較為普遍，於其中該等時間可能長達 7 秒鐘，不過更典型者為 5 秒。

爲了抗衡 FCC 處理中觸媒對油的接觸時間之持續減短，使用中的“平衡”觸媒已傾向於變得更活躍。因此，有需要達到觸媒總表面積的增加以及，將加到觸媒中的稀土氧化物促進劑增加。再者，也將裂解溫度提昇以彌補轉化率的減低。可惜地，經發現在短接觸時間（SCT）中形成的底料（bottoms）所具 API 比重在一單位換修之後常會增加，導致某些人推測煙進料的最重質部份需較長的時間來裂解。另外，雖然觸媒的高總表面積係有用者，不過 FCC 程序仍然看重耐研磨性。因此之故，雖然對於參與此技藝者仍不清楚，不過已逐增可能地要對目前所用新式短接觸時間和超短接觸時間加工所用 FCC 觸媒予以最優化。

目前推論，在煙的短接觸時間加工之下，可以經由消除掉現行觸媒中仍存在的擴散限制而獲得進一步的改良。此點在此等材料即使於應用時表現優越也有此論。在理論

上認為此等觸媒的改良可以經由將經由所謂摻入法製成的觸媒中所具觸媒孔洞率最優化及消除活性部位的閉塞以及黏合劑相的擴散限制而產生。

雖然本案受讓人曾透過增加噴霧乾燥微球體沸石先質所具巨孔洞率而製成具有增加的沸石含量和增加的活性之沸石微球體，不過其所形成的沸石微球體觸媒所具孔洞率在先前則因為在先前 FCC 加工技術下沒有發現有擴散限制而不被認為有問題。例如，給 Speronello 的經共同讓渡之美國專利第 4,965,233 號揭示出經由形成高孔洞率先質微球體，使增加量的沸石在孔洞型基質內成長而增加原位 (in-suit) 觸媒所具沸石含量。該高孔洞率先質微球體係經由將含水高嶺土黏土的漿液噴霧乾燥而形成，其特徵在於含有主要量的大型（大於 2 微米），高嶺土堆疊物加土尖晶石型煅燒黏土。於噴霧乾燥時，該粗型含水高嶺土會導致具有合意高含量，可讓沸石 Y 在其內部成長之巨孔洞。同樣地，給 Dight et al., 共同讓渡的美國專利第 5,023,220 號也經由將含水黏土，偏高嶺土和尖晶石的混合物噴霧乾燥而增加先質微球體的巨孔洞率。此等觸媒微球體具有實質水平的沸石且都具有非常高的活性及選擇率。另外，該等觸媒的高氯化鋁、氧化矽－氧化鋁基質部份也時常被原位形成的沸石所完全包圍使得該基質在此只讓人知道在短接觸時間型 FCC 條件下可提供減低水平的底裂解物。

## 【發明內容】

根據本發明，形成新穎的沸石微球體，其為巨孔洞型者，具有足量水平的沸石而成為非常活性者且具有獨特的形態學以達到即使在 SCT FCC 加工下，將烴變成經解汽油產物的有效轉化率，加工改良底裂解物。本發明新穎沸石微球體特別可用為對任何其他 FCC 觸媒的添加劑以增強和控制將氣體油裂解成駐留 (resid) 進料所用平衡觸媒所具活性。在後文稱為“活性增強性添加劑”、“催化性添加劑”或添加劑的本發明觸媒從其高活性和減低的煤焦製造性質之觀點來看都是特別有用者。例如，將該活性增強性添加劑以少於給到裂解裝置內的新鮮觸媒的 100% 之量使用時，可以用來控制，及，特別者，增強其他沸石／基質型 FCC 觸媒所具活性而不會像其他活性增強方法，例如增加觸媒的沸石表面積或增加稀土金屬含量者一般，會不當地影響反應器的熱平衡及／或煤焦製造。

本發明活性增強性添加劑係以新穎處理法製造的，該處理法為美國專利第 4,493,902 號中所述技術的修改法。經發現者，若該添加劑的非一沸石型、富氧化鋁基質係從含水高嶺土來源製得，該高嶺土源具有一粒度使得 90 重量%的該含水高嶺土粒子係小於 2 微米，且經粉碎及透過放熱反應煅燒過者，之時，可以製成巨孔洞型沸石微球體。更概括言之，可用於本發明中以達到合意的巨孔洞性中的添加劑基質係衍生自氧化鋁來源，例如透過放熱反應煅燒過的高嶺土，其具有所載明的水孔洞體積，而有別於典

型地用來形成 FCC 觸媒所含基質的先前技藝煅燒高嶺土。該水孔洞體積係導自初漿點 (Incipient Slurry Point) (ISP) 檢驗，如下文所述者。

所形成的微球體添加劑之形態學相對於先前形成的原位微球體觸媒係獨特者。透過放熱反應煅燒過的粉化超細含水高嶺土之使用產生具有巨孔洞型構造的原位沸石微球體，其中該構造的巨孔洞顯然地被隨後會結晶化的沸石所塗覆或襯裡。如本文中所定義的巨孔洞率意指該添加劑於  $600 - 20,000 \text{ \AA}$  孔洞範圍內具有至少  $0.07 \text{ 立方公分 / 克}$  汞浸入率下之巨孔洞體積。本發明活性增強性添加劑也應該具有小於  $500 \text{ 平方米 / 克}$  的 BET 表面積。本發明添加劑最適用於 FCC 加工，包括短接觸時間加工，其中烴進料與觸媒的接觸時間為約 3 秒或更短者且其在只用為繪入的新鮮觸媒之一部份時也會增強任何沸石 / 基質型 FCC 觸媒所具活性。

於最廣意義而言，本發明不限於具有僅衍生自高嶺土的非沸石型基質之巨孔洞型添加劑。例如，可以使用在沸石合成中具有孔洞率和反應率的恰當組合且可產生合意的巨孔洞率和形態學之任何氧化鋁來源。合意的形態學包括在整個添加劑內有良好分散的基質，且該基質的巨孔洞壁有被沸石所襯裡並實質上不含黏合劑塗層。因此之故，不僅該添加劑的大幅孔洞表面積會相對於先前觸媒有鉅幅地改良，而且加上分散在整個微球體內部的活性基質，使得沸石晶體可被烴進料所輕易地接近。雖然不希望受到任何

操作理論所約束，不過顯然地，經由物理混合將沸石摻加到基質內並用粘合劑膠合所得先前觸媒雖具有充足的巨孔洞率，不過，該黏合劑會塗覆活性沸石觸媒，由是阻斷對其的可接近性。本發明微球體添加劑所具形態學可因基質的巨孔洞率和增強的分散而促成快速地擴散到催化性添加劑內部，且只要沸石自由地塗覆在孔洞壁上，即可進一步提供對沸石的最高可接近性。術語“自由地”(freely)意指該沸石相係存在於基質的表面上且不被任何黏合劑相所閉塞。

#### 【實施方式】

本發明添加劑微球體系以在共同讓渡的美國專利第 4,493,902 號中所揭示的通用方法製成者。重要者，本發明添加劑所含非沸石型富氧化鋁基質較佳者係衍生自含水高嶺土來源，該高嶺土來源係呈其中有至少 90 重量 % 的粒子為小於 2.0 微米，較佳者至少 90 重量 % 小於 1 微米之超細粉末。該超細含水高嶺土係經粉碎且透過放熱反應煅燒過者。典型的沸石微球體系用自具有大於本發明所用的尺寸且經至少實質上通過其特性放熱反應煅燒過的高嶺土所衍生的富氧化鋁基質形成的。Satintone<sup>®</sup> No.1 (一種市售高嶺土，其經煅燒通過其特性放熱而沒有實質上形成任何富鋁紅桂石 (mullite) 為一種最初用來以商業基礎形成富氧化鋁基質之材料。Satintone<sup>®</sup> No.1 係從其中有 70 % 粒子小於 2 微米的含水高嶺土衍生的。用來形成富氧

化鋁基質的其他來源包括經煅燒至少實質上通過其特性放熱反應之細分含水高嶺土（例如，ASP<sup>®</sup> 600，一種在 Engelhard Technical Bulletin No. TI-1004，標題為“Aluminum Silicate Pigments”（EC-1167）中述及的市售含水高嶺土）。該小頁狀黏土經發現有最廣布的商業用途且在全世界滿足極高的成功性。在本發明之前，此等較大的黏土粒子代表形成 FCC 觸媒微球體所含富氧化鋁基質的技藝狀態且沒有可覺察出的缺陷。

雖然基本上採用在美國專利第 4,493,092 號中所述形成原位沸石微球體型觸媒之程序，不過，其富氧化鋁基質係衍生自超細含水高嶺土。“超細”粉末的意義為至少 90 重量 % 的該含水高嶺土粒子必須在用 Sedigraph<sup>™</sup>（或沈著法）測定時小於 2 微米直徑，較佳者小於 1 微米。經發現，使用在粉碎且煅燒通過特性放熱反應後具有此種粒度分布的含水高嶺土顏料會在即使在沸石結晶後的觸媒添加劑微球體中導致較大量的巨孔洞率。經煅燒過的超細高嶺土所經發現之鬆散堆集可能類似於“卡片屋”（house of cards），於其中個別粒狀物係相對於毗連粒子以非平行方式隨機地並列。再者，經煅燒的超細高嶺土係以具有“卡片屋”形態學的孔洞型聚集體形式存在，不僅提供一孔洞型聚集體，而且也提供在聚集體之間的加添孔洞型部位。超細含水高嶺土需要粉化以提供個別高嶺土小板的無規堆集。

高嶺土黏土或顏料為具有近似式子

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ，其中 X 常為 2，之天然發生性水合矽酸鋁類。陶土（Kaolinite）、珍珠陶土（nacre）、狄克石（dickite）和高嶺土（halloysite）皆為高嶺土組中的礦物質物種。為人所熟知者，當高嶺土受到加熱時，第一個轉換係發生在與吸熱反應性脫羥化反應相關聯的約  $550^\circ\text{C}$  處。所得材料通常稱為偏高嶺土。偏高嶺土會持續存在到材料經加熱到約  $975^\circ\text{C}$  並開始進行放熱性反應為止。此材料常被稱為高嶺土，其為進行過特性放熱反應者。某些權威人士稱此材料為缺陷型鋁－矽尖晶石或為  $\gamma$ －氧化鋁相。參看 John Willey and Sons, 1974 年所出版的 Donald W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, 第 314－315 頁。在繼續加熱到約  $1,050^\circ\text{C}$  時，開始形成高溫相，包括富鋁紅柱石。變成富鋁紅柱石的轉化程度決定於時間－溫度關係及礦化劑（mineralizers）的存在，如技藝中所熟知者。

於本發明較佳具體實例中，用來衍生富氧化鋁基質的粉化超細含水高嶺土係經煅燒通過其特性放熱反應而有或無富鋁紅柱石之形成。一特別較佳的用於本發明中以形成巨孔洞型沸石微球體之基質來源為 Ansilex<sup>®</sup> 93。

Ansilex<sup>®</sup> 93 係用硬質高嶺土厚石的細尺寸部份經由噴霧乾燥、粉碎和煅燒以製備低磨蝕性顏料而製成者，如在給 Fanselow 等的美國專利第 3,586,523 號中所述者，該專利的整體內容以引用方式併於本文。將超細含水基質來源噴霧乾燥、粉碎及後煅燒通過其放熱反應，視需要變成富鋁

紅柱石。前文所提美國專利第 4,930,902 號揭示出將高嶺土黏土煅燒到富鋁紅柱石直到 X-射線繞射強度可相比於完全結晶態參比標準品為止。雖然在本發明範圍內包括如 902 專利所揭示者將高嶺土煅燒到超越放熱峰使得其 X-射線繞射強度可相比於完全結晶態參比標準品，不過較佳者為將該高嶺土煅燒超越其特性放熱峰以使高嶺土轉化成小的結晶粒型富鋁紅柱石。該小結晶粒型富鋁紅柱石具有恰當的繞射譜線及完全結晶態富鋁紅柱石標準品的瀝濾化學組成，不過因結晶粒較小之故，其繞射譜線較為弱。繞射強度／譜線寬度與結晶粒尺寸之間的關係係熟知者。較佳者為將高嶺土煅燒超越放熱峰到小的晶粒型富鋁紅柱石基質，係因為將高嶺土完全煅燒成為富鋁紅柱石在實作上需要超量的時間和溫度之故。再者，將高嶺土煅燒到超越其放熱峰到完全結晶態富鋁紅柱石可能導致因為繞結而使巨孔洞率減損。另外，將高嶺土煅燒到完全結晶態富鋁紅柱石之後的 ISP 和體密度可能會有實質上增加。因此，較佳者為經煅燒超過放熱峰的超細高嶺土具有含完全結晶化富鋁紅柱石的高嶺土參比樣品所具積分 X-射線繞射峰面積的 20-80%。更佳者，該超細高嶺土係經煅燒過共放熱峰到使得其具有完全結晶化富鋁紅柱石所具積分 X-射線繞射峰面積的 50-70%。

使用 Ansilex<sup>®</sup> 材料的異常之處在於其係衍生自硬質高嶺土黏土者。硬質高嶺土黏土典型地具有灰色調或有著色，因為也稱為“灰黏土”。此等硬質高嶺土的進一步特



徵在於會破裂成不規則形狀具有粗糙表面的片段。硬質高嶺土黏土也含有顯著的鐵含量，典型者約 0.6 至 1 重量 % 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。硬質高嶺土黏土載於 Grim's "Applied Clay Mineralology", 1962, McGraw Hill Book Company, pp. 394-398 之中，其揭示內容以引用方式併於本文。使用此等材料來形成原位 FCC 微球體觸媒所用富氧化鋁基質之舉在本發明以前尚屬未知，雖則彼等在摻加途徑中的用途已完全建立。硬質高嶺土黏土有時候也用為原位微球體所用的偏高嶺土來源，但不具優點。於不希望受任何理論所拘束之下，顯然地，煅燒灰黏土在基質中的先前用途會受到下列所排斥，（a）其高鐵含量及因此可能導致煤焦和氣體產生的可能性，及（b）從其所形成的漿液所具膨脹本質，導致程序時間的明顯無意義浪費且會增加製造高黏度漿液（其以低固體含量噴霧乾燥）所花的成本。我們如今認為此等膨脹性問題及孔洞性效益都是內稟地且基本上相關聯者。對於前一點，由於 Haden 的原有配方會製造煤焦且氣體，其產量係與彼等配方的超異常性高水平非晶態基質活性相稱，因此減低煤焦和氣體為原位觸媒的特別追求目的。此點導致在後續發明中愈來愈低的鐵和尖晶石水平。我們已作出令人訝異的發現，亦即在鐵與煤焦和氣體選擇率之間根本不具相關性。

富氧化鋁基質可從含氧化鋁材料衍生出，該等材料的更一般特徵為其在堆集煅燒材料的過程中會提供孔洞性，已有發展出一項檢驗以測定到最後形成本發明添加劑基質

所用煅燒含氧化鋁材料的孔洞體積。該檢驗係經由判定從一固體樣品製造一漿液所需最低水量而鑑定該煅燒含氧化鋁材料的水孔洞體積。於該檢驗中，係將粉末樣品與含有分散劑例如，Colloid 211, Viking Industries., Atlanta, GA, 的水在一杯子內使用攪拌棒或調刀混合。將剛好足夠的水加到乾樣品中使乾粉末轉換成在其本身重量下剛好要開始流動之單一膨脹劑泥物團。從樣品和水的使用重量計算初漿點（ISP）。初漿點可計算如下：
$$ISP = \left[ \left( \text{乾樣品克數} \right) / \left( \text{乾樣品克數} + \text{添加水的克數} \right) \right] \times 100$$
。其為無單位者且以固體百分比報告出。

此水量大於樣品的（內部）水孔洞體積，不過與水孔洞體積有明確相關性。較低的初漿點百分固體值顯示出樣品的較高吸水容量或較高的孔洞體積。要根據本發明的衍生出高－氧化鋁基質所用的煅燒含氧化鋁材料具有低於57%固體，較佳者48－52%固體的初漿點。此點可比擬Satintone<sup>®</sup> No.1，其在初漿點檢驗中得到超過58%固體之值。

綜上所述，不僅超細含水高嶺土可用為含氧化鋁材料以衍生出觸媒添加劑微球體的基質，而且該基質也可從脫層高嶺土，小板氧化鋁和預沈澱氧化鋁衍生而得。將高嶺土（小頁）或堆疊予以脫層所用手段皆為技藝中熟知者。較佳者為使用粒狀研磨介質例如砂，或玻璃微球等之方法，如所熟知者。於脫層之後，即將小板粉碎以衍生無規堆集或“卡片屋”形態學。

含水高嶺土的粉碎－煅燒－粉碎處理對於製造本發明基質先質係較佳者，因為顯然地，當採用前述，以含水高嶺土作為偏高嶺土源以形成反應性先質微球體時，可在高孔洞體積之下得到優良的耐研磨性。雖為較次較佳者，也可以將基質先質溫磨以使該先質進一步脫黏聚（de-agglomerate）。該研磨顯然可縮減微球體孔洞體積，所有其他方面則保持固定。一種減小微球體孔洞體積的方法可用於使用預煅燒偏高嶺土粉末來形成該反應性先質微球體之時，Dight 曾揭示出，採用偏高嶺土粉末可增加先質微球體孔洞體積，不過可能需要超量水平的沸石和表面積來使此等微球體具有可接受的耐研磨性。雖然有助於調減所需沸石含量且也可能改良該研磨基質在微球體內的分散，不過該脫黏聚顯然具有打斷強鍵結的作用，該等強鍵結在沒有被打斷時會強化最後觸媒添加劑，因此脫黏聚不是較佳者。

本發明範圍也包括從經化學合成的尖晶石及／或富鋁紅桂石來衍生基質。例如，Okata 等，"Characterization of spinel phase from  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  xerogels and the formation process of mullite", Journal of the American Ceramic Society, 69 [9] 652-656 (1986)，（其整個揭示內容以引用方式併於本文）揭示出經由將溶解在乙醇中的四乙氧基矽烷和硝酸鋁九水合物予以緩慢和快速水解可以製備兩類型的乾凝膠（xerogels）。慢水解方法包括將上述混合物置於 60°C 烘箱內膠凝一至兩週，而快速水解

方法包括於該混合物中添加氫氧化銨溶液及在空氣中乾燥。以慢水解法製成的乾凝膠在煅燒時會直接從非晶態結晶化富鋁紅柱石，而以快水解法形成的乾凝膠會在富鋁紅柱石形成之前結晶出尖晶石相。只要此等經煅燒的合成型材料具有在本發明範圍內的水孔洞體積，此等材料就可以用來衍生本發明活性增進性添加劑的高一氧化鋁基質。

較佳者，本發明經結晶化沸石微球體（其係使用以ISP檢驗測定得到的高水孔洞體積含氧化鋁材料來形成添加劑基質予以形成的）的孔洞體積在40—20,000 Å直徑範圍內要大於0.27立方公分／克，較佳者大於0.30立方公分／克Hg。更特別者，本發明添加劑在具有600至20,000 Å尺寸範圍的孔洞內，具有至0.07立方公分／克Hg，且較佳者至少0.10立方公分／克Hg之巨孔洞體積。雖然傳統摻加沸石型觸媒具有與本發明觸媒添加劑可相比的巨孔洞率，不過該等摻加型觸媒不具有新穎的沸石在基質上（zeolite-on-matrix）的形態學，而且也不具有本發明添加劑的性質。本發明觸媒添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積，較佳者小於475平方米／克且最佳者在約300—450平方米／克範圍內的BET表面積。本發明添加劑的中等表面積配上其巨孔洞率可達到對汽油的合意活性和選擇率，同時減少氣體和煤焦產率。

諳於此技者都可輕易地了解，真正重要者為經蒸汽熟化過的表面積和活性，且其必須針對可用到的孔洞體積予以平衡。所引述的對成品（新鮮）觸媒添加劑的較佳表面

積都是經過選擇使得在 1500°F，1 大氣壓蒸汽壓力下蒸汽處理 4 小時之後的表面積通常為低於 300 平方米／克。

經進一步發現者，本發明活性增進性添加劑的巨孔洞率都可以保持住，即使該基質的一部份係衍生自並不符合依 ISP 檢驗測定出的本發明所需水孔洞體積之粗含氧化鋁材料也一樣。例如，經發現者，小頁型高嶺土黏土和經煅燒超過放熱峰的超細高嶺土黏土之摻合物可製得具有高孔洞體積，寬巨孔洞但具有較低沸石含量之觸媒添加劑，此種添加劑可用於異常嚴厲的裂解環境。

製造本發明 FCC 微球體所用的通用程序係技藝中熟知者且可採用在美國專利 4,493,902 號中所揭示的程序。如其中所揭示者，先製備含有反應性細分含水高嶺土及／或偏高嶺土及形成基質的含氧化鋁材料例如經煅燒超過其特性放熱峰的超細高嶺土，之水漿液。然後將該水漿液噴霧乾燥而得包括含下列的混合物之微球體：含水高嶺土及／或偏高嶺土及經煅燒到至少實質超過其特性放熱峰以形成高－氧化鋁基質所用的高嶺土。較佳者，在噴霧乾燥之前，於該水漿液中加入中等量的矽酸鈉。於噴霧乾燥之中與之後，該矽酸鈉係作為高嶺土粒子之間的黏合劑。

要形成微球體的漿液所含反應性高嶺土可由水含高嶺土或煅燒含水高嶺土（偏高嶺土）或彼等的混合物來形成。該進料漿液所含含水高嶺土可適當者為 ASP<sup>®</sup> 600 或 ASP<sup>®</sup> 400 高嶺土（衍生自粗粒白色高嶺土原體）中任一者或彼等的混合物。也可以使用有更細粒度的含水高嶺

土，包括衍生自灰黏土澱積物者，例如 LHT 顏料。得自 Middle Georgia，經純化且經水處理過的高嶺土黏土業經成功地使用過。此等含水高嶺土的煅燒產物可用為進料漿液的偏高嶺土成分。使用偏高嶺土所得較高的孔洞體積可經由將基質先質予以濕磨而抵消。用為黏合劑之矽酸鹽較佳者係由  $\text{SiO}_2$  對  $\text{Na}_2\text{O}$  比例為 1.5 至 3.5，且將則較佳者為 2.88 至 3.22 的比例之矽酸鈉所提供。

在該水漿液經噴霧乾燥之前也可以於其中加入一量（例如，該高嶺土重量的 3 至 30%）的沸石起始劑。如本文中所用者，術語“沸石起始劑”應包括可促成在沒有該起始劑中不會發生的沸石結晶化程序或可明顯縮短在沒有該起始劑中會發生的沸石結晶化程序之含氧化矽和氧化鋁的任何材料。此等材料也稱為“沸石種晶”（zeolite Seeds）。沸石起始劑可能會或不會展現出以 Y-射線繞射可偵檢出之結晶度。

在高嶺土的水漿液噴霧乾燥成為微球體之前，於其中添加沸石起始劑之舉於本文中稱為“內部種晶”（internal Seeding）。或者，可以在高嶺土微球體形成之後及開始結晶化程序之前，將沸石起始劑與高嶺土微球體混合，一種於本文中稱為“外部種晶”（external Seeding）之技術。

本發明所用沸石起始劑可從許多來源提供。例如，該沸石起始劑可包括在結晶程序本身中產生的回收細粉（fines）。可以使用的其他沸石起始劑包括在另一沸石產物

的結晶化程序中產生的細粉或非晶態沸石起始劑在矽酸鈉溶液中者。如本文所用者，“非晶態沸石起始劑”係意指以 X-射線繞射法沒有展現出可偵檢的結晶度之沸石起始劑。

該晶種可按 4,493,902 中所揭示者予以製備。特別較佳的晶種為 4,631,262 中所揭示者。

於噴霧乾燥之後，可將微球體直接煅燒，或者在結晶後予以酸中和以進一步增強觸媒添加劑的離子交換。酸中和法包括將未煅燒，經噴霧乾燥的微球體和礦酸共同給到處於控制 pH 下的攪拌漿液中。固體和酸的添加速率都經調整到維持 pH 值在約 2 至 7，最佳者約 2.5 至 4.5，目標為約 pH 3。矽酸鈉黏合劑會膠凝成為氧化矽和可溶性鈉鹽，其即隨後過濾並從微球體洗除。然後將氧化矽凝膠一黏合的微球體煅燒。於任一情況中，係在足以將微球體所含任何水合高嶺土成分轉化成偏高嶺土，使先前煅燒過的微球體高嶺土成分基本上保持不變之溫度和時間條件下完成煅燒。所得經煅燒的多孔型微球體包括偏高嶺土和經煅燒通過其特性放熱峰的高嶺土黏土之混合物，其中兩類型的煅燒高嶺土都存在於相同的微球體之內。或者可用任何恰當的經煅燒高嶺土取代如前所述煅燒超越放熱峰的高嶺土。一般而言，偏高嶺土對煅燒氧化鋁的重量比例應為約 1：0.66 至 1：4，較佳者為 1：1.5 至 1：3。因此，煅燒過的微球體通常應該包括約 25—60 重量%的偏高嶺土及約 40—75 重量%的經煅燒通過其特性放熱峰的高嶺土。

較佳者為提供 30—40 重量 % 的偏高嶺土和 60—70 重量 % 經煅燒通過放熱峰的高嶺土。此外也含有從矽酸鈉衍生的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$ 。

經由將經煅燒過的高嶺土微球體與恰當量的其他組成分（包括至少矽酸鈉和水）混合，如下面要詳細討論者，然後將所得漿液加熱到足以使 Y—八面沸石在微球體內結晶化之溫度一段時間（例如，加熱到  $200^\circ - 215^\circ\text{F}$ ，10—24 小時）以使 Y—八面沸石結晶化。可以採用 4,493,902 所撰寫的藥方。不過，下面提出等效，重構成的配方。

我們採用的結晶配方係根據一組假設與某些原料。晶種為 4,631,262 所述者且較佳者為以外部方式使用。偏高嶺土的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、和  $\text{Na}_2\text{O}$  等成分，晶種、矽酸鈉溶液、煅燒矽酸鈉黏合劑、和氧化矽凝膠都假設為 100% 反應性者。在煅燒通過放熱峰成為尖晶石形式的高嶺土中所含氧化鋁和氧化矽分別假設為具有 1% 和 90% 反應性。雖然使用此兩值，彼等並不被認為是正確者。經煅燒通過放熱峰到富鋁紅柱石形式的高嶺土所含氧化鋁和氧化矽經假設分別具 0% 和 67% 反應性。此兩種值經認為是正確者，代表 3:2 富鋁紅柱石在結晶中的惰性及自由氧化矽相的完全溶解性。由於偏高嶺土氧化鋁為合成中的限制性劑且沸石的體積遠大於對應的偏高嶺土體積，因此重要者為針對所給微球體孔洞體積恰當地限制沸石產率。否則，在結晶之後會導致很少或沒有殘餘孔洞體積。此為先前技藝的情況。另一方面，若微球體內有不足取用的限制性藥劑來



(23)

生長足量的沸石以恰當地硬化觸媒添加劑，則可將補加的滋養氧化鋁以偏高嶺土微球體形式加入，如技藝中所熟知者。如此可促成對孔洞體積和研磨的緊密程序控制。

使用此等假設，於整個結晶配方中使用下面對反應性成分的重量比例。除了晶種劑量的情況中以外，惰性成分不包括在該等比例之中，該晶種劑量係經定義的晶種  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的克數對微球體總克數的比例。

| 重量比     | $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ | 晶種<br>$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MS}$ |
|---------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 廣泛者     | 2.50-3.1                           | 4.5-15                               | 5-15                                     | .01-0.0001                              |
| 較佳者     | 2.55-2.95                          | 5.5-8                                | 5.5-8                                    | 0.006-0.001                             |
| 典型者     |                                    | 7.0                                  | 7.0                                      | 0.004                                   |
| (富鋁紅柱石) | 2.575                              |                                      |                                          |                                         |
| (尖晶石)   | 2.75                               |                                      |                                          |                                         |
| (酸中和劑)  | 2.9                                |                                      |                                          |                                         |

矽酸鈉和氫氧化鈉等反應劑可從多種來源加到結晶反應器中。例如，該等反應劑可以用 N<sup>®</sup> Brand 矽酸鈉和氫氧化鈉的水性混合物之形式提供。就另一例子而言，至少部份該矽酸鈉可由另一含沸石產物的結晶中所產生的母液予以提供。

於結晶程序終止後，即從至少實質部份的彼等之母液分離，例如，經由過濾，出含 Y-八面沸石的微球體。可

能需要經由將彼等與水，在過濾步驟之中或之後，接觸而洗滌該微球體。該洗滌步驟的目的為將母液移出，否則母液會夾帶在微球體之內。

可以實施“氧化矽持留”(Silica Retention)。美國專利第 4,493,902 號在第 12 欄，3-31 行中有關氧化矽持留的講述以引用方式併於本文。

過濾後的微球體含有呈鈉形式的 Y-八面沸石。典型地，該等微球體含有超過約 8 重量%的  $\text{Na}_2\text{O}$ 。要製備本發明微球體時，係將微球體中一實質部份的鈉離子更換成鉍離子或稀土元素離子或兩者。

離子交換可由許多種不同的離子交換方法來執行。較佳者，先將該微球體與硝酸鉍溶液在約 3-4 的 pH 值下交換一或更多次。與鉍離子的離子交換較佳者為接以與稀土離子在約 3-4 的 pH 下之離子交換。該稀土元素可用單一稀土物質的形式或多稀土物質的混合物之形式提供。較佳者，該稀土元素係以硝酸鹽或氯化物的形式提供。本發明微球體係經離子交換成含有介於 0 至 12 重量%之間的 REO，較佳者 0.5 至 8 重量%的 REO，最佳者介於 3 至 6 重量%的 REO 且少於約 0.5%，更佳者少於約 0.4%，且最佳者約 0.2%以重量計之  $\text{Na}_2\text{O}$ 。如所熟知者，可能需要施以中間煅燒以達到此等蘇打(Soda)水平。

離子交換完成之後，即將微球體過濾和乾燥。上文所述對本發明 FCC 微球體觸媒添加劑進行的離子交換程序皆為熟知者，因此，此等程序本身並不形成本發明的基礎

。本發明微球體系用為添加劑以增強其他 FCC 沸石／基質觸媒的活性。典型地，本發明添加劑的用量為相對於給到反應器的新鮮觸媒之 1 至低於 100 重量％。較佳者，該添加劑的用量為新鮮觸媒進料重量的 1 至 50％，且，最佳者，該活性增進性添加劑係以 10 至 30 重量％的量提供。`新鮮觸媒進料`之意為加到正在 FCC 系統內循環的觸媒中之觸媒。典型地，新鮮觸媒進料係稱為`補充`觸媒且為添加到正在 FCC 系統中循環的觸媒（`平衡觸媒`）以維持住 FCC 觸媒存量者。本發明添加劑的使用不可視同與觸媒完全改換相等，後者係將新的觸媒加到反應器中以更換先前在反應器中運轉過的 FCC 觸媒。於觸媒完全改換的情況中，100％新鮮或補充觸媒都是新的觸媒。如上面所述者，本發明添加劑係以相對於新鮮觸媒進料低於 100％的百分比添加到反應器內，用以控制活性者。該添加劑不是用於更換平衡觸媒之目的，而是只作為添加劑，其可逐增量地增加活性。諳於此技者都知道活性可以由數項因素來測量例如對汽油轉化率的增加，更合意的循環油產率，及其他此等正面的產物選擇率效益。另外，增加的活性可以用於其他操作應用中以增加彈性及改良煉油利益。

本發明觸媒添加劑較佳者係從不同於新鮮或補充觸媒，供給源的供給源直接添加劑到 FCC 反應器內的觸媒存貨中。或者可將該觸媒添加劑與來自分開的來源之補充觸媒

混合之後才進入催化反應器內。於任一方式中，摻加到反應器觸媒存貨中的添加劑之量可以廣泛地變異以提供合意量的活性增強。雖然可以將添加劑與補充觸媒預混合並從單一來源提供該經預混合的新鮮觸媒，不過此種方法會減低程序的可變性且減弱逐量增加平衡觸媒所具活性之能力。

雖然本發明特別有關具有本文所記述的物理及／或化學性質之觸媒添加劑，不過於其最廣方面中，本發明係有關對於新鮮沸石／基質型觸媒的 FCC 觸媒添加劑，該添加劑含有沸石和非沸石性基質成分且其較佳地具有增強的活性而不會過度地製造無水氣體和煤焦。添加本身包括沸石和非沸石基質粒狀物的活性增強性添加劑據於較優於其他增強活性手段例如經由增加平衡觸媒或補充觸媒所含稀土元素含量或增加在平衡觸媒或補充觸媒上的沸石所具表面積或經由添加個別的沸石粒子。沸石／基質粒狀添加劑具有與 FCC 觸媒存貨均勻混合之能力。使用含有沸石和非沸石基質的觸媒添加劑來增強平衡觸媒所具活性之一項效益為可以用成本效用性與彈性方式維持 FCC 系統的熱平衡。另外，經由使用該添加劑，可以透過使用該增加的活性來影響其他產物的產率和選擇率而達到額外的操作彈性。

較佳的本發明觸媒添加劑含有以剛結晶成的八面沸石鈉形式為基礎至少 40 重量 % 且較佳者 50 至 65 重量 % Y-八面沸石之微球體。如本文所用者，術語“Y-八面沸

石”係包括合成的八面沸石型沸石，其鈉形式應展現出在 Breck, Zeolite Molecular Sieves, p. 369, Table 4.90 (1974) 中所述類型的 X-射線繞射圖樣，且於鈉形式（在從沸石洗掉任何結晶化母液之後）中，具有依 ASTM 標準檢驗方法“八面沸石型”沸石所具單胞大小尺寸的測定（Determination of the Unit Cell Size Dimension of a Faujasite Type Zeolite）（編號 D 3942-80）中所述技術或等效技術所測定的小於約 24.75 Å 之單晶胞大小。術語“Y-八面沸石”涵蓋呈其鈉形式以及呈已知的改質形式之沸石，包括例如經稀土元素和銨交換過的形式及經穩定化的形式。Y-八面沸石型沸石在微球體中的百分比係在沸石呈鈉形式（於其經洗滌以移除包含在微球體內的結晶化母液之後）之時，以 ASTM 標準檢驗方法“相對沸石繞射強度”（Relative Zeolite Diffraction Intensities）（編號 D 3906-80）中所述技術或等效技術測定的。重要者為在進行 X-射線評估之前小心地將微球體平衡，係因為平衡可能對結果有明顯影響之故。

圖 1 闡示出從使用獨特含氧化鋁材料衍生出的添加劑基質可達到之本發明觸媒添加劑所具獨特形態。本發明添加劑微球體具有與先前 FCC 觸媒微球體實質不同的形態學，尤其是針對增加的孔洞體積，基質上面的沸石形態，及中等表面積而言。此等添加劑具有良好的耐研磨性且可以有效地用於 SCT FCC 加工條件中。

如從圖 1 可以看出者，本發明活性增強性添加劑包括

巨孔洞無基質，於其中從多孔型基質平面結構的隨機構組形成該基質的巨孔洞，而該結構物係襯底於具有沸石晶體的平面之相異表面上。如此，該添加劑的巨孔洞都有活性沸石晶體所襯著。於圖 1 中，該巨孔洞型基質平面係從富鋁紅柱石粒子形成的。該添加劑的巨孔洞性可促使烴類自由地進入且其增加的巨孔洞表面積使得此等烴得以接觸觸媒表面。重要者，該烴類可以接觸到不受堵塞的沸石，使得該觸媒添加劑成為對汽油非常活性且具選擇性。雖然傳統於其中有沸石晶體摻加到黏合劑及／或基質內部的摻加型沸石觸媒具有一高度孔洞型基質，不過其中含有至少一部份黏合劑會塗覆或以其他方式地阻塞沸石晶體。於本發明微球體型添加劑中，不需要另外的物理黏合劑來膠合沸石到基質表面上，除了可能在沸石結晶化之後可能殘留的任何微量矽酸鹽之外。據信根據本發明方法所形成的微球體添加劑會產生對任何沸石／基質觸媒所含沸石的最高可接近性。

業經發現者，本發明微球體型添加劑可經由相對於市面上所有的先前 FCC 觸媒之低煤焦選擇率和對汽油的較高選擇率而提供高轉化率。令人訝異者本發明添加劑可以一致地在使用上超過具有相似或甚至更高孔洞率和較低表面積的傳統摻加型觸媒。此點證明單靠增加的孔洞率係不夠的。如今相信同時具有巨孔洞性且在巨孔洞壁上襯著沸石並在該沸石層後面實質上襯有中孔洞型或微孔洞型基質之新穎構造觸媒添加劑才是該添加劑在汽油，LCO 和煤焦

選擇率上有優良表面之原因。本發明添加劑足以裂解更重質的烴類且改良底份的 API 比重，尤其是在矩接觸時間型加工之中者。

下面的實施例係用以示範說明本發明添加劑的製造。此等實施例都載於 2001 年 11 月 20 日提出申請的正申請中，共同讓渡之美國專利申請序號 09/956,259 之中。

#### 實施例 1

製備含有下列成分的微球體：30 份的偏高嶺土（MK），20 份濕介質研磨過的 Ansilex 93™，20 份的經介質研磨的經煅燒超過 1,050°C 之 HiOpaque™ 顏料，與 30 份經直接煅燒超過 1,050°C，粉碎及流體能研磨過之 NuSurf™ 顏料。於此煅燒高嶺土混合物中添加 15 份來自 N-brand® 矽酸鈉的 SiO<sub>2</sub>。此微球體未經酸中和。偏高嶺土來源為 Metamax™，一種經粉碎的粉末，在自來水中用 3 毫升膠體 211 界面活性劑（Viking Industries, Atlanta, GA）每公斤煅燒高嶺土調製到 55% 固體。於批式程序中使用一空氣驅動的 Cowles 混合器，於此將乾高嶺土添加到已含有界面活性劑的水中。隨著混合物的增稠將高嶺土更緩慢地加到水中。形成非常膨脹性的漿液，但要繼續混合以減低黏度。在 45 分鐘或更久之內的逐漸添加高嶺土及持續混合可導致經由偶而檢查不再看到明顯膨脹性之漿液。

經介質研磨的 Ansilex 93™ 顏料係衍生自商業上製造

的有 50% 和 60% 固體含量的漿液之混合物。將約 7 加侖的此等漿液放置於 4 - 升攪動過的介質磨機 (Premier Mill Corp, Reading PA) 的攪拌進料槽之內。以約 4 分鐘的滯留時間通過磨機三次，每次都在 51% 固體含量下產生以雷射散射 (Horiba) 測得有 90% 小於 1.66 微米之結果。

HiOpague™ 為一種衍生自脫層高嶺土的煅燒顏料。將商業上製造的顏料使用堇青石托盤和在 2350°F 預先加熱過的高溫電爐進一步加熱 4 小時以得到最大產率的良好結晶化富鋁紅柱石。然後將爐產物粉碎形成粉末，依上述於四通中予以調稀及濕介質研磨。最後產物經雷射散射測量有 90% < 3.24 微米且以比重測量有 37% 固體。兩種濕研磨漿液都有非常低的黏度。

NuSurf™ 為脫層含水高嶺土的粗部份。將此產物置於堇青石托盤中在 2,350°F 下煅燒 4 小時以得到最大產率的良好結晶化富鋁紅柱石，粉碎，然後用空氣施以流體能量研磨 (Micron Master Jet Pulverizer, Jet Pulverizer Co., Palmyra, NY) 到 90% < 8.51 微米粒度。此材料可以使用自來水和 3 毫升 Colloid 211 每公斤乾高嶺土在一 Cowles 混合器中容易地調到 50% 固體而形成非膨脹性漿液。調稀的容易性可推測該顏料在煅燒之前沒有受到最佳地粉化或流體能量研磨有壓縮到聚集物。

每一份該四成分漿液都經由在密封的細頸瓶中滾動以維持在懸浮液內直到要摻合為止。



要噴霧乾燥的漿液係經由將四種成分漿液以 30 : 20 : 20 : 30 的比例在 4 公斤整體乾重基礎上，如上文所述者，在一 Cowles 混合器內混合。於此漿液中直接加入 2.14 公斤的 N-brand<sup>®</sup> 矽酸鈉以形成 45.7% 固體的混合物，該混合物具足夠流性可泵取和噴霧乾燥。該物質係使用 0.6 毫米單流體噴嘴於 700 psi 的壓力下噴霧乾燥。

剛噴好的物質具有 0.71 克／毫升的 ABD（表觀體密度）且分析得到 3.9%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，或 13.1% 以  $\text{SiO}_2$  計算的黏合劑。將此產物直接置於 1500°F 下煅燒，其中係使用開放堇青石托盤在預先加熱過的爐內煅燒 2 小時。以汞孔率測定法測得該產物在 40—20,000 Å 直徑範圍內有 0.356 立方公分／克之孔洞體積，有 76 微米之 APS 及 14.2 重量% 的酸可溶物（美國專利第 5,023,220 號；第 18 欄，第 59 行）和 0.71 克／立方公分的 ABD。

## 實施例 2

製備含有下列成分的微球體：30 份 MK，20 份經濕磨的 Ansilex 93<sup>™</sup>，20 份經球磨過的，經煅燒超過 1,050°C 之 NuSurf<sup>™</sup> 顏料，和 30 份經由將含水顏料粉化再煅燒超過 1,050°C 所製備成的 NuSurf<sup>™</sup> 富鋁紅柱石聚集物，加上 15 份從 N-brand<sup>®</sup> 矽酸鈉加入  $\text{SiO}_2$ 。將此微球體予以酸中和。

MK 來源為用（211 分散劑調稀到 55% 固體的第二批 Metamax<sup>™</sup>。經介質磨過的 Ansilex 93<sup>™</sup> 為實施例 1 中所

製的相同漿液。

球磨 NuSurf™ 富鋁紅柱石係經由將含水脫層顏料置於堇青石托盤中在預熱爐內 2,350°F 下煅燒 4 小時而製備成者。將此材料碎裂，粉化，接著於 46% 固體下濕磨。最後產物為以雷射散射測得有 90% < 2 微米之低黏度漿液。

於此實施例中的 NuSurf™ 富鋁紅柱石係經製備成確保形成具有卡屋結構的高孔洞體積聚集體者。將 NuSurf™ 脫層含水顏料用水和分散劑攪和，噴霧乾燥成密堆集微球體，且於隨後粉化得到低密度粉末。將此含水粉末放在一堇青石托盤內在 2,350°C 下煅燒 4 小時以形成良好結晶的富鋁紅柱石。將產物碎裂和粉化成粉末，然後使用 4 毫升 C211 每公斤煅燒高嶺土以 Cowles 混合器調到 50% 固體。此漿液於初始時非常膨脹性且難以調稀。繼續混合直到不再有明顯的膨脹性為止。雷射散射測得粒度為 90% < 14.25 微米。

每一該四種成分漿液都在細頸瓶內輓動以維持在懸浮液內到要摻合為止。

噴霧乾燥所用漿液係經由將四種成分漿液於 3.93 公斤整體乾燥基礎上以 30 : 20 : 30 : 30 比例在 Cowles 混合器內按上述混合而形成的。於此漿液中直接加入 2.11 公斤的 N-brand® 矽酸鈉以形成 48% 固體的混合物，其具有足夠的流體性以泵取和噴霧乾燥。將該物質使用 0.6 毫米單一流體噴嘴在 700 psi 下噴霧乾燥。

剛噴過的材料具有 0.72 克／毫升的 ABD 且分析出有 4.01% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ，或 13.5% 的  $\text{SiO}_2$  黏合劑。經由將該剛噴霧乾燥過的微球體給到一桶涼的攪拌自來水中，同時一起給入足量的 40 重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  以使該漿液的 pH 保持在約 2.5 與 4 之間而將此產物酸中和。於所有的固體都加入之後，監測 pH 並控制 10 分鐘，再予以過濾並用約 2 加侖自來水每公斤微球體予以洗滌，再置於約 350°F 下乾燥整夜。

將經酸中和的微球體直接置於 1,500°F 下煅燒，其中係使用開放的堇青石托盤在預熱過的爐子內進行 3 小時。產物具有以汞孔率測定法測定在 40—20,000 Å 範圍內為 0.402 立方公分／克的孔洞體積，77 微米的 APS 和 14.4 重量% 的酸可溶物及 0.66 克／立方公分的 ABD。

### 實施例 3

使用下列成分製備具有異常高孔洞體積和不尋常地寬巨孔洞之微球體：30 份的 MK 和 70 份的 NuSurf™ 富鋁紅柱石聚集體；後者係經由粉化後煅燒超過 1,050°C 而製備成者。將煅燒高嶺土混合物與 15 份來自 N-brand® 矽酸鈉的  $\text{SiO}_2$  一起噴霧乾燥。將此微球體予以酸中和。

該 MK 來源為實施例 2 中所調的相同批 Metamax™。該 NuSurf™ 富鋁紅柱石（聚集物）也為實施例 2 調成的相同批料。將此兩漿液置於密封細頸瓶內輾轉保持在懸浮液中直到需要摻合為止。

噴霧乾燥所用漿液係經由在 4.00 公斤整體乾燥基礎之上以 30 : 70 比例在一 Cowles 混合器中混合該兩成分漿液而形成的。於此漿液中加入 2.14 公斤 N-brand<sup>®</sup> 矽酸鈉以形成 48% 固體的混合物，其具有足夠的流體性以供泵取和噴霧乾燥。將該材料使用 0.6 毫米單流體噴嘴在 700 psi 下噴霧乾燥。

剛噴霧的材料具有 0.56 克／毫升的 ABD 且分析出 3.92% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ，或 13.1%  $\text{SiO}_2$  黏合劑。按實施例 2 的程序將此產物酸中和與乾燥。將經酸中和的微球體使用開放堇青石托盤在一預熱爐內於 1,500°F 直接煅燒 3 小時。該產物具有以汞孔率測定法測得在 40 – 20,000 Å 直徑範圍內為 0.407 立方公分／克的孔洞體積及在 20,000 至 40,000 Å 直徑範圍內為 0.156 立方公分／克的孔洞體積，0.86 微米的 APS 及 10.6 重量 % 的酸可溶物，和 0.53 克／立方公分的 ABD。

#### 實施例 4 – 6

將實施例 1 – 3 的微球體以習用程序 (4, 493, 902, 和 5, 395, 809) 結晶 23 小時以形成具有下列結果之沸石 Y。晶種為 4, 631, 262 所述者。

表 1

|                         |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| 結晶化                     | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 |
| 微球體                     | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 |
| 結晶法                     |       |       |       |
| 克 MS                    | 245.0 | 225.0 | 230.0 |
| 晶種克                     | 171.9 | 157.9 | 161.4 |
| N-BRAND, 克              | 403.0 | 414.4 | 415.0 |
| 50%NaOH, 克              | 66.8  | 90.6  | 87.6  |
| H <sub>2</sub> O, 克     | 462.0 | 435.9 | 429.6 |
| 鈉型性質                    |       |       |       |
| UCS, Å                  | 24.62 | 24.62 | 24.63 |
| BET, 平方米/克              | 446   | 447   | 420   |
| MSA, 平方米/克              | 66    | 69    | 54    |
| ZSA, 平方米/克              | 380   | 379   | 366   |
| Hg, TPV, 40-20K, 立方公分/克 | 0.283 | 0.328 | 0.508 |
| 滾筒, 重量%/小時              | 26    | 36    | 128   |

此等材料的汞孔洞體積顯著地高於以原位結晶化先前技藝所提供者。然後按下述將鈉形式觸媒予以離子交換為成品。將鈉形式觸媒加到 180°F，pH 2.8—3.2 的 27 重量 % 硝酸銨溶液中，同時予以攪拌並滴加 50% HNO<sub>3</sub> 以控制 pH。於所有觸媒都加入之後，攪拌該漿液 15 分鐘，過濾，並用兩倍乾觸媒重量的去離子水洗濾餅兩次。進行此種交換二次，其中觸媒對 27 重量 % 硝酸銨的重量比例為

1 : 2。然後在 180°F，pH 4 之下將樣品用稀土元素交換而得在觸媒上約 3% 之 REO。於此點上的 Na<sub>2</sub>O 含量為 1.8 至 1.9 重量%，顯著地低於先前技藝調配物。

將經部份交換的材料乾燥後在有蓋氧化的托盤中，以 25 重量% 的初始含水量，在 1,150°F 預熱爐內煅燒 2 小時。於煅燒之後，重複銨交換程序 5 次（實施例 4）或三次（實施例 5、6），然後以 25% 含水量在 1,150°F 下再煅燒而形成成品。其結果如下：

表 2

|                                       | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| UCS, Å                                | 24.52 | 24.51 | 24.48 |
| 滾筒, 重量 %/小時                           | 20    | 47    |       |
| ABD VF, 克/立方公分                        | 0.600 | 0.569 | 0.463 |
| Hg 孔洞體積, 直徑 (Å)                       |       |       |       |
| 400-200 Å                             | 0.076 | 0.090 | 0.069 |
| 200-2,000 Å                           | 0.186 | 0.166 | 0.125 |
| 2000-20,000 Å                         | 0.068 | 0.098 | 0.317 |
| 40-20,000 Å                           | 0.329 | 0.353 | 0.511 |
| BET, 平方米/克                            | 383   | 361   | 299   |
| MSA, 平方米/克                            | 71    | 76    | 57    |
| ZSA, 平方米/克                            | 312   | 285   | 242   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 重量 % | 41.8  | 43.8  | 43.5  |
| SiO <sub>2</sub> , 重量 %               | 52.8  | 50.8  | 51.2  |
| Na <sub>2</sub> O, 重量 %               | 0.1   | 0.1   | 0.21  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 重量 % | 0.54  | 0.47  | 0.4   |
| TiO <sub>2</sub> , 重量 %               | 0.85  | 0.83  | 0.79  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 重量 %  | 400   | 300   | 300   |
| REO, 重量 %                             | 2.92  | 2.41  | 2.58  |

可以看出增量經恰當預粉化含水脫層高嶺土的使用會導致更大的孔洞體積和更寬的巨孔洞。圖 1 顯示出實施例 6 產物的 SEM 影像。黑色部位為巨孔洞，其顯然係由

從脫層顏料衍生的基質片之無規或“卡片屋”構型所形成者。夾置於較大沸石晶體之間的較小粒子業經毫無疑問地鑑定為富鋁紅柱石晶體。覆蓋或以其他方式襯著該富鋁紅柱石基質的較大晶體經無疑問地鑑定為沸石 Y。

富鋁紅柱石和尖晶石兩者的涵蓋其內導致三峰性孔洞尺寸分布。於汞孔洞尺寸數據中可以看出尖晶石相和富鋁紅柱石相所固有的孔率，顯示出此等中孔洞型基質並未被在彼等之上生長出的沸石所堵塞。此點可以在將成品置於 1,500°F，100% 蒸汽中蒸汽處理 4 小時所得氮氣滯後迴路（nitrogen hysteresis loops）（圖 2）內減低的體積予以確證。其中顯示出來自美國專利第 5,395,809 號的兩比較例。

#### 實施例 7

本實施例述及粗和細基質高嶺土的摻合物對於可保留寬的巨孔洞和優良催化性能的較低表面積調配物之用途。

進行一系列在用天然氣直接燃燒的生產規模旋轉煅燒器上將高嶺土轉化為富鋁紅柱石和氧化矽之短期試驗運作。於一情況中，係製造小頁型黏土（NOKARB™），其經煅燒以形成美國專利第 4,493,902 和 5,395,809 號中所述的 FCC 觸媒所用基質，且於該操作結束時，將煅燒器的激烈性提昇以使富鋁紅柱石的產率最大化。收集產物供領試噴霧乾燥操作所用。之後，要製造 Ansilex 93™（A93）顏料。A93 係用具有 90%。比 1 微米更細的灰黏土以



沈著法製成的。該分段分離過的含水高嶺土係經噴霧乾燥後，粉化成低密度粉末者。就在 A93 製造運作之前，增加煅燒器的激烈性以將超始產物的富鋁紅柱石含量提昇到最大可能的程度，且於此產物（“M93”）採取一樣品。長久之後其經定出，此材料事實上是衍生自小頁型黏土和超細含水高嶺土的混合物。該混合物的正確比例不能定出，不過  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，SEM 和水孔洞體積等結果可確定其中確實有發生交互混合。由 X-射線繞射得知該 M93 有約 58% 轉化成完全結晶化富鋁紅柱石。

由該 M93 混合煅燒高嶺土產物製造微球體，其中包括將 33.3 份（乾基礎）的 LHT 含水顏料漿液用水在 Cowles 混合器中稀釋，然後以批次程序加入 66.7 份的乾 M93 與足量的分散劑以製成流體混合物。該混合物含有 50% 固體但展現出某些殘留膨脹性。將該漿液給到一噴霧乾燥機內，該機具有一有單列圓形開孔的輪式噴霧器。於配置在剛好在該噴霧器上游處的線內靜型混合物之入口注射 4.1 份（以  $\text{SiO}_2$  計）具有  $2.88 \text{ SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  的矽酸鈉黏合劑溶液於該漿液中。

將該微球體煅燒以使該含水高嶺土轉化成偏高嶺土但不到達特性放熱峰。 $\text{Na}_2\text{O}$  含量為 1.40 重量%，酸可溶物為 14.72 重量%，APS 為 91 微米，ABD 為 0.6 克／立方公分，且介於 40 與 20,000 Å 直徑之間的 Hg 孔洞體積為 0.520 克／立方公分。

## 實施例 8

將實施例 7 微球體以習用程序（美國專利第 4,49,902；5,395,809 號）結晶化 22 小時以形成沸石 Y，其結果如表 3 中所示。

表 3

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 結晶化                 | 實施例 8 |
| 微球體                 | 實施例 7 |
| 結晶法                 |       |
| 克 MS                | 170.0 |
| 晶種克                 | 109.7 |
| N-BRAND, 克          | 398.3 |
| 50% NaOH, 克         | 76.5  |
| H <sub>2</sub> O, 克 | 418.3 |
| 反應產物性質              |       |
| UCS, Å              | 24.62 |
| BET, 平方米/克          | 464   |
| MSA, 平方米/克          | 82    |
| ZSA, 平方米/克          | 382   |
| 滾筒, 重量%/小時          | 12    |

將鈉形式觸媒按上述離子交換到成為 1.75 重量 % Na<sub>2</sub>O 和 3.14 重量 % REO，按上述煅燒，且隨後按上述進行鉍交換到 0.23 重量 % Na<sub>2</sub>O，之後按上文所述煅燒

而得成品。將該成品在開放石英管中於 1,500°F，1 大氣壓蒸汽中蒸汽處理 4 小時。其性質列於表 4 之中。

## 實施例 9

此為一比較例。得到實質以美國專利第 5,395,809 號方法製得之商業製就觸媒，再予以分析和檢驗。

## 實施例 10

此為一比較例。對名為“GOD”的 FCC 觸媒樣品進行分析和檢驗。其製造方法並未具體知悉，不過其經假設此為代表用鋁氯醇（aluminum chlorohydrol）黏合劑製造且用於加添的粒狀鋁調配成用於底料裂解之摻加型觸媒。

表 4

|                                     | 實施例 8 | 實施例 9 | 實施例 10 |
|-------------------------------------|-------|-------|--------|
| UCS, Å                              | 24.47 | 24.53 | 24.57  |
| 滾筒,重量%/小時                           | 14    | 5     |        |
| ABD VF,克/立方公分                       | 0.59  | 0.75  | 0.70   |
| 40-100 Å HgPV                       | 0.061 | 0.074 | 0.061  |
| 100-600 Å HgPV                      | 0.139 | 0.024 | 0.073  |
| 600-20,000 Å HgPV                   | 0.168 | 0.030 | 0.067  |
| 40-20,000 Å HgPV                    | 0.368 | 0.129 | 0.201  |
| BET,平方米/克                           | 377   | 402   | 222    |
| MSA,平方米/克                           | 90    | 108   | 85     |
| ZSA,平方米/克                           | 287   | 294   | 137    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,重量% | 40.30 | 31.9  | 50.7   |
| SiO <sub>2</sub> ,重量%               | 53.70 | 61.5  | 44.7   |
| NaO <sub>2</sub> ,重量%               | 0.23  | 0.28  | 0.14   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,重量% | 0.69  | 0.27  | 0.62   |
| TiO <sub>2</sub> ,重量%               | 1.46  | 1.25  | 0.87   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,     | 0.03  | .08   | 0.1    |
| REO,重量%                             | 2.85  | 3.00  | 1.96   |
| 1500°F,100%蒸汽中蒸汽處理 4 小時後的性質         |       |       |        |
| BET,平方米/克                           | 249   | 241   | 133    |
| MSA,平方米/克                           | 73.4  | 76    | 50     |
| ZSA,平方米/克                           | 175.6 | 165   | 83     |
| UCS, Å                              | 24.34 | 24.33 | 24.29  |

## 實施例 11

按美國專利第 3, 586, 523 號中所揭示者，將經分部分離（ $90\% < 1$  微米，沈著法）過的衍生自灰黏土沈積層之含水高嶺土之漿液噴霧乾燥並粉化。然後於較高激烈性下煅燒該材料以轉化 50% 至 80% 該材料成為良好結晶化的富鋁紅柱石，如以 X-射線繞射譜線強度相對於 902 專利實施例 4 中經完全轉化的高嶺土測量所得者。此材料也經命名為 M93，其典型性質，與比較材料所具值一併列於表 5 之中。

因為 FCC 觸媒基質先質的較佳煅燒高嶺土具有低於約 57%，更佳者，低於 55% 固體，且最佳者在 48—52% 固體範圍內之 ISP 固體%。換句話說，具有比先前技藝中所用先質更高的水孔洞體積。就雷射粒度而言，我們看重於 90% 小於約 10 微米，以使適當的微球體得以形成。可接受性的最簡單檢驗為壓緊體密度（tamped bulk density），且此值應該小於約 0.45 克／立方公分，更佳者小於 0.40 克／立方公分。壓緊體密度，鬆體密度，永體積和 ISP 固體含量全部都彼此有相關聯。

以高嶺土為基質的材料可具有任何富鋁紅柱石指數值，只要彼等符合前述諸要求即可，不過彼等必須實質上通過放熱峰以產生殘留的中孔洞型或微孔洞型基質。所得基質表面積和峰型孔洞直徑會隨著相對富鋁紅柱石晶粒尺寸的變異而順暢地變異。

表 5

## 煅燒產物的典型性質

| 性質                                           | ISP    | 雷射散射粒度    | Hg 孔洞體積,<br>40-20,000 Å 直徑 | 壓緊裝填密度 |
|----------------------------------------------|--------|-----------|----------------------------|--------|
| 單位                                           | %固體    | 90%<,微米   | 立方公分/克                     | 立方公分/克 |
| M93,實施例 11                                   | 48-52% | 9 至 10 微米 | 1.4 至 1.5                  | 0.38   |
| M93,實施例 9                                    | 55%    | 7.89 微米   | 1.13                       | 0.45   |
| A93 尖晶石                                      | 48-52% | 5 至 7 微米  | 1.45                       | 0.3    |
| Satintone 1                                  | 58%    |           |                            |        |
| 得自 MAKARB <sup>®</sup> 的尖<br>晶石,實施例 8        | 66%    | 19 微米     | 0.73                       | 0.69   |
| 富鋁紅柱石得自<br>Satintone 2,'902 實施例 4<br>方法的     | 58.76% | 10.66 微米  | 0.93                       | 0.55   |
| 富 鋁 紅 柱 石 得 自<br>A93,'902 方法;2200 °F,7<br>小時 | 51.38% | 9.66      | 1.159                      | 0.53   |
| CE Minerals 富鋁紅柱石                            | 77%    | 117       | 非孔洞型                       | 1.66   |

本實施例 M93 與 C211 分散劑一起係以連續基礎添加到使用階段型 Cowles 系統的 LHT 顏料在水中的分散漿液。添加速率係經控制以使經摻合的漿液含有 33 份 LHT 含水顏料對 67 份 M93 煅燒基質先質，且具有 48 至 50% 固體。然後將該混合物噴霧乾燥以形成微球體。視需要加入

補加的水以控制膨脹性及改良霧化。將該漿液給到有輪式噴霧器的噴霧乾燥機中。在配置在剛好該霧化器上游處的線內靜型混合器之入口處，將 4 份（以  $\text{SiO}_2$  計）具有  $2.88 \text{ SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  的矽酸鈉黏合劑溶液注射到該漿液中。將所得微球體在一直接燃燒式旋轉煅燒器內煅燒以使混合物中的含水高嶺土轉化成偏高嶺土但不到達特性放熱峰。

$\text{Na}_2\text{O}$  含量為 1.73 重量%，酸可溶物為 16.23 重量%，APS 為 82 微米，ABD 為 0.47 克／立方公分，且在 40 與 20,000 Å 直徑之間的 Hg 孔洞體積為 0.679 克／立方公分。

在工廠規模反應器內，使用 8.612 加侖 30 重量% 回收且濃縮過的二矽酸鈉，600 加侖的 19%  $\text{NaOH}$ ，938 加侖的水，23,897 加侖的上述微球體，及加添的 3,259 磅偏高嶺土微球體，此等後述微球體係實質上按美國專利第 3,647,718 號中所述製備的。偏高嶺土微球體的用量係經選擇以將成品的孔洞率和滾筒研磨性緊密地控制到規範值。此等第二微球體的殘餘物經認為已由離心分離裝置大部份移除掉。

將結晶產物過濾，洗滌移除過多的母液，離子交換到約 2.5%  $\text{Na}_2\text{O}$  和 3%  $\text{REO}$ ，在旋轉煅燒器內煅燒以移掉鈉但不會實質上縮減單位晶胞尺寸，再度鉍交換到約 0.2%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，然後再煅燒以減低沸石的單位晶胞尺寸。此等觸媒收拾處理程序都是先前已知者且不再修改地採用於本操作中。

## 實施例 12

採用傳統 FCC 觸媒的用法將實施例 11 觸媒供給到一 FCC 單位。該單位裝有現代進料噴嘴及上舉器終止裝置且具有 2.0 至 2.5 秒的上舉器接觸時間。於導入實施例 11 觸媒之後，該單位的轉化率經觀察到，於固定煤焦之下，增加 3 LV%。汽油產率隨著增加的輕質烯烴而同時增加，且最有意義者，底料 API 比重減低到前所未觀察到之水平。底料裂解之改良係顯著者，因其發生並非損及無水氣體產率或△煤焦。

在上述揭示之下，對於熟煉技術員都可明白許多其他特徵，修飾，和改良。所以，此等其他特徵，修飾，和改良都要視為是本發明的一部份，而本發明範圍係決定於下面的申請專利範圍。

## 【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例 6 所製備的本發明沸石微球體之 SEM 照片。

圖 2 為一圖解，顯示出本發明觸媒添加劑和比較觸媒的氮氣滯後迴圈。



伍、中文發明摘要

發明名稱：增進 FCC（流體催化裂解）觸媒的活性之方法

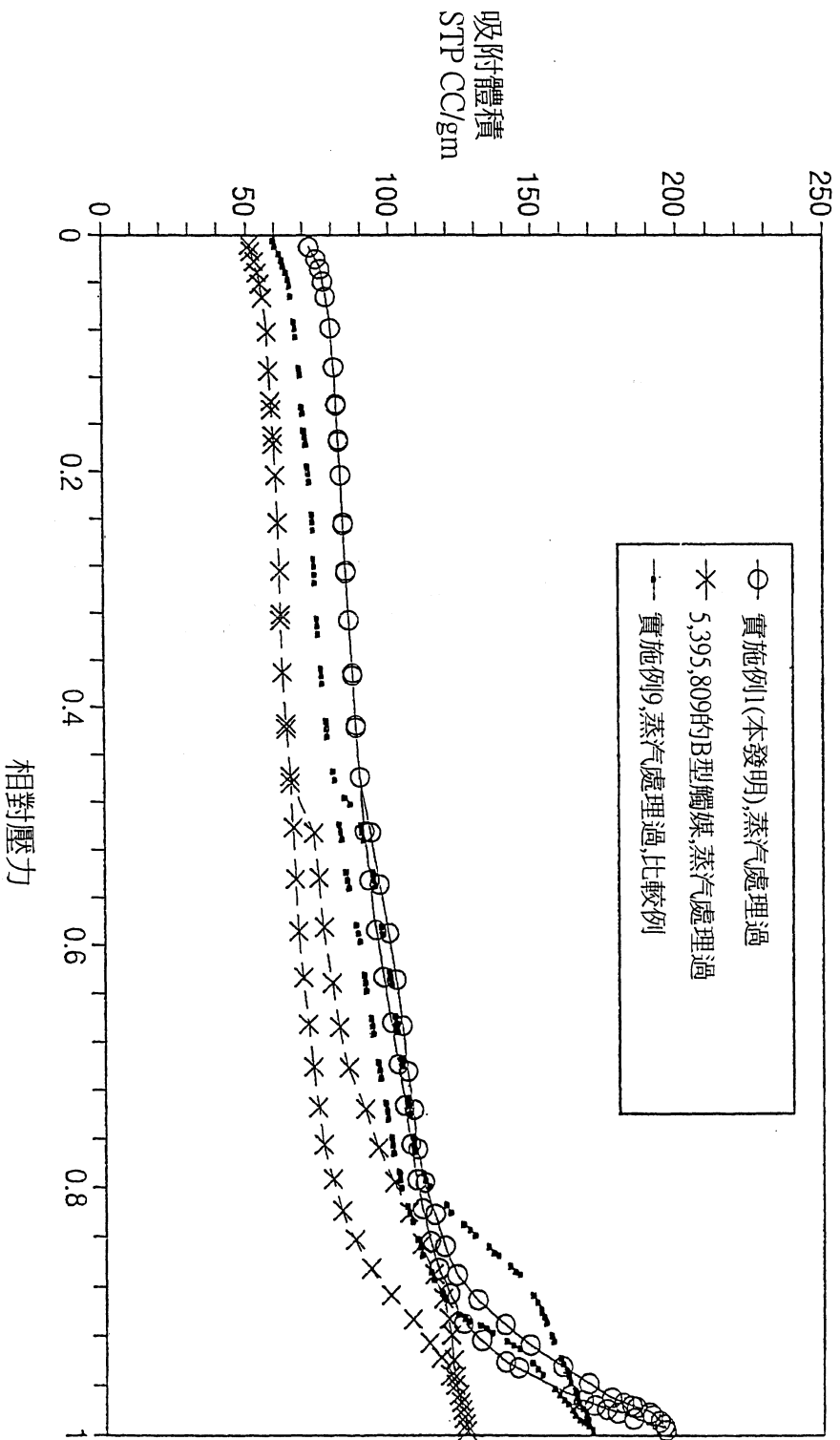
一種增進含沸石和基質成分的 FCC 觸媒的活性之添加劑包括具有新穎形態學的沸石微球體，該沸石微球體包括一巨孔洞型基質及自由地塗覆該基質孔洞壁之結晶化沸石。該添加劑係由含有偏高嶺土和經煅燒超過其放熱峰的高嶺土，後述煅燒過的高嶺土係衍生自具有高孔洞體積的高嶺土。具有高孔洞體積的高嶺土可為經粉碎的超細高嶺土或經粉碎到具有少於 57% 固體的初漿點（incipient slurry point）者。

陸、英文發明摘要

發明名稱：Method of enhancing the activity of FCC catalysts

An additive to enhance the activity of an FCC catalyst containing zeolite and matrix components comprises zeolite microspheres having a novel morphology comprising a macroporous matrix and crystallized zeolite freely coating the walls of the pores of the matrix. The additives formed from microspheres containing a metakaolin and kaolin calcined through its exotherm, the latter calcined kaolin being derived from a kaolin having a high pore volume. Kaolin having a high pore volume can be a pulverized ultrafine kaolin or a kaolin which has been pulverized to have an incipient slurry point less than 57% solids.

第2圖



- 柒、（一）、本案指定代表圖為：無  
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

拾、申請專利範圍

附件 2A：第 92114157 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 96 年 1 月 30 日修正

1. 一種在 FCC 條件下裂解烴進料之方法，其中係將一含再生使用的觸媒和新鮮觸媒的觸媒進料混合物與該烴進料接觸，且該新鮮觸媒包括一含沸石和基質的粒狀混合物，該方法的改良處包括：該新鮮觸媒含有至少 1 重量 % 的添加劑，該添加劑包括在一孔洞型含鋁基質的表面上原位 (in-situ) 結晶成一層的沸石，該含沸石層的基質係排列成一構型以提供巨孔洞，於該巨孔洞中該沸石層係置於該等巨孔洞的壁上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑的基質係衍生自煨燒超過放熱峰的高嶺土。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該添加劑的基質係衍生自煨燒超過放熱峰自沒有實質上形成富鋁紅柱石的高嶺土。

4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該添加劑的基質係由煨燒超過放熱峰到超過 1,050℃ 之高嶺土所形成的。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑的結晶化沸石為沸石 Y。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該添加劑對於 40 - 20,000 Å 直徑的孔洞具有大於 0.27 立方公分 / 克的汞孔洞率。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑對於40—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.30立方公分／克的汞孔洞率。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑的該孔洞型基質係呈具有相對表面的平面結構之組態，該沸石係經置於加裝在每一該相對表面上呈一層的形式。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑係實質上不含加添的黏合劑。

10. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該添加劑的該基質具有20-80%之完全結晶態富鋁紅柱石的X—射線繞射峰積分面積。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑對於600—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.07立方公分／克的汞孔洞率。

12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該添加劑對於600—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.07立方公分／克的汞孔洞率。

13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑對於600—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.10立方公分／克的汞孔洞率。

14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑具有小於475平方米／克的BET表面積。

16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑具

有約300－450平方米／克的BET表面積。

17. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積。

18. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積。

19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該烴進料和該觸媒進料混合物係接觸一段不超過7秒之時間。

20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒進料混合物和該烴進料係接觸一段不超過3秒之時間。

21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該新鮮觸媒包括1至50重量％的該添加劑。

22. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該新鮮觸媒包括10至30重量％的該添加劑。

23. 一種在FCC條件下裂解烴進料之方法，其中係將一含再生使用的觸媒和新鮮觸媒的觸媒進料混合物與該烴進料接觸，且該新鮮觸媒包括一含沸石和基質的粒狀混合物，該方法的改良處包括：該新鮮觸媒含有至少1重量％的添加劑，該添加劑包括含有經原位結晶化的Y－八面沸石之微球體，和一非沸石基質，該添加劑對於具有在40－20,000Å範圍內的直徑之孔洞具有大於約0.27立方公分／克的汞孔洞率。

24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該微球體包括一從煅燒超過特性放熱峰的高嶺土衍生之非沸石型氧化鋁基質，該煅燒過的高嶺土係從經粉碎過的超細高嶺土衍生，其中該超細高嶺土有90重量％為具有小於2微米直徑

的粒子。

25. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑具有在 $40 - 20,000\text{\AA}$ 範圍內的直徑之孔洞具有至少約0.30立方公分／克的汞孔洞率。

26. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該高嶺土係經煅燒超過其特性放熱峰且有或沒有形成富鋁紅柱石。

27. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該經煅燒超過其特性放熱峰的高嶺土具有20-80%之完全結晶富鋁紅柱石的X-射線繞射峰積分面積。

28. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑含有0.5-12重量%的稀土氧化物。

29. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑對於 $600 - 20,000\text{\AA}$ 直徑的孔洞具有至少0.07立方公分／克的汞孔洞率。

30. 如申請專利範圍第27項之方法，其中該添加劑對於 $600 - 20,000\text{\AA}$ 直徑的孔洞具有至少0.07立方公分／克的汞孔洞率。

31. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑對於 $600 - 20,000\text{\AA}$ 直徑的孔洞具有至少0.10立方公分／克的汞孔洞率。

32. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積。

33. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑具有小於475平方米／克的BET表面積。

34. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑具

有在約300—450平方米／克的範圍內的BET表面積。

35. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克的BET表面積。

36. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑含有約0.5—12重量％的量之稀土氧化物。

37. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該添加劑含有3至6重量％的稀土氧化物。

38. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該添加劑含有3至6重量％的稀土氧化物。

39. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該烴進料和該觸媒進料混合物係接觸一段不超過7秒之時間。

40. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該觸媒進料混合物和該烴進料係接觸一段不超過3秒之時間。

41. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該新鮮觸媒包括1至50重量％的該添加劑。

42. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該新鮮觸媒包括10至30重量％的該添加劑。

43. 一種在FCC條件下裂解烴進料之方法，其中係將一含再生使用的觸媒和新鮮觸媒的觸媒進料混合物與該烴進料接觸，且該新鮮觸媒包括一含沸石和基質的粒狀混合物，該方法的改良處包括：該新鮮觸媒含有至少1重量％的添加劑，該添加劑包括含有經原位結晶化的Y—八面沸石之微球體，該添加劑對具有在40—20,000Å範圍內的直徑之孔洞具有大於約0.27立方公分／克的汞孔洞率，該活性微球體包括：



一從煅燒過的氧化鋁衍生的非沸石型氧化鋁基質，該煅燒過的氧化鋁具有低於57%固體的初漿點。

44. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該煅燒過的氧化鋁具有不超過52%固體的初漿點。

45. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該煅燒過的氧化鋁係從含有至少約0.6重量%氧化鐵的粉化灰高嶺土衍生的。

46. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該煅燒過的氧化鋁為經過粉碎且煅燒過的脫層高嶺土。

47. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑對於40—20,000Å範圍內的直徑之孔洞具有大於0.30立方公分／克的汞孔洞率。

48. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該煅燒過的氧化鋁係經煅燒超過其特性放熱峰且有或沒有形成富鋁紅柱石的高嶺土。

49. 如申請專利範圍第48項之方法，其中該經煅燒超過其特性放熱峰的高嶺土具有20-80%之完全結晶富鋁紅柱石的X—射線繞射峰積分面積。

50. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑含有0.5—12重量%的量之稀土氧化物。

51. 如申請專利範圍第50項之方法，其中該添加劑含有3至6重量%的稀土氧化物。

52. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑對於600—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.07立方公分／克的汞孔洞率。

53. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑對於600—20,000Å直徑的孔洞具有至少0.10立方公分／克的汞孔洞率。

54. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑具有小於500平方米／克BET表面積。

55. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑具有小於475平方米／克BET表面積。

56. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該添加劑具有約300—450平方米／克範圍內的BET表面積。

57. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該氧化鋁基質係進一步從具有大於57%的初漿點之粗氧化鋁來源衍生的。

58. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該烴進料和該觸媒進料混合物係接觸一段不超過7秒之時間。

59. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該觸媒進料混合物和該烴進料係接觸一段不超過3秒之時間。

60. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該新鮮觸媒包括1至50重量%的該添加劑。

61. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該新鮮觸媒包括10至30重量%的該添加劑。