



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102553633 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 02

(21) 申请号 201110399564. 3

(22) 申请日 2006. 03. 23

(30) 优先权数据

60/694945 2005. 06. 29 US

(62) 分案原申请数据

200680023862. X 2006. 03. 23

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 郑武正 R·库马

M·S·克里什纳穆尔蒂

M·S·齐巴思 P·S·戴茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 周齐宏 林毅斌

(51) Int. Cl.

B01J 29/46(2006. 01)

C10G 11/05(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1611299 A, 2005. 05. 04,

CN 1057408 A, 1992. 01. 01,

EP 0034727 B1, 1984. 11. 14,

US 2005020867 A1, 2005. 01. 27,

DE 10061959 A1, 2002. 06. 20,

DE 10022852 A1, 2000. 11. 16,

徐文旸等. 含硼(磷、铁)杂原子的 ZSM-35 沸石的合成及特性研究.《石油学报(石油加工)》. 1989, 第 5 卷(第 02 期), 23-29.

审查员 赖国栋

权利要求书1页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

在流化催化装置中用于轻质烯烃的五元环高硅沸石催化剂

(57) 摘要

本发明的催化剂能够在可流化催化裂化(FCC)过程中提高轻质烯烃例如丙烯的收率。该催化剂包含(a)五元环高硅沸石、(b)至少5重量%的磷(P_2O_5)，基于含五元环高硅沸石的颗粒，和至少约1重量%的氧化铁，按 Fe_2O_3 计，其位于五元环高硅沸石骨架的外面。该催化剂是可流化的并且其平均粒度为约20-约200微米。所述催化剂组合物可进一步包含适于在FCC过程中裂化烃的另外的沸石。相比于其它催化剂，该催化剂已经显示出高活性，并且显示出对于在FCC过程中所生产的丙烯的高选择性。

1. 一种可流化颗粒催化剂组合物,其包含:

- (a) 五元环高硅沸石,其具有二氧化硅/氧化铝骨架,
- (b) 8-24 重量%的磷,按 P_2O_5 计,
- (c) 1-10 重量%的氧化铁,按 Fe_2O_3 计,其存在于五元环高硅沸石骨架的外面,和
- (d) 基质,

其中上述的磷和氧化铁的数量基于含五元环高硅沸石、磷、氧化铁和基质的颗粒的数量,并且该组合物的平均粒度为 20-200 微米,

其中该可流化颗粒催化剂组合物是通过下述方式制备的,将铁源与五元环高硅沸石和任选的组分同时结合,其中铁源是相对不溶的氧化铁,

进一步地其中将氧化铁以足够产生这样的催化剂的数量添加到五元环高硅沸石,所述这样的催化剂包含 1-10 重量%的氧化铁,按 Fe_2O_3 计,其存在于五元环高硅沸石骨架的外面。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物,其包含至少 10 重量%的磷。

3. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中在基质中存在着磷酸铁。

4. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述五元环高硅沸石是 ZSM-5 或 ZSM-11。

5. 权利要求 1 的催化剂组合物,进一步包含适于在流化催化裂化过程中裂化烃的另外的沸石。

6. 权利要求 5 的催化剂组合物,其中所述另外的沸石是八面沸石。

7. 权利要求 5 的催化剂组合物,其中所述另外的沸石选自 Y 沸石、REY、REUSY 和其混合物。

8. 权利要求 5 的催化剂组合物,其中所述另外的沸石存在于与含五元环高硅沸石、磷、氧化铁和基质的颗粒分开的颗粒中。

9. 权利要求 7 的催化剂组合物,其中所述五元环高硅沸石是 ZSM-5 或 ZSM-11。

10. 权利要求 9 的催化剂组合物,其中该催化剂组合物包含至少 15 重量%的 Y 沸石,所述 Y 沸石的数量基于总催化剂组合物。

11. 权利要求 9 的催化剂组合物,其中该催化剂组合物包含至少 15 重量% -60 重量%的 Y 沸石,所述 Y 沸石的数量基于总催化剂组合物。

12. 权利要求 9 的催化剂组合物,其中该催化剂组合物包含至少 25 重量% -40 重量%的 Y 沸石,所述 Y 沸石的数量基于总催化剂组合物。

13. 权利要求 8 的催化剂组合物,其中所述含五元环高硅沸石的颗粒包含至少 10 重量%的磷。

14. 权利要求 8 的催化剂组合物,其中在基质中存在着磷酸铁。

在流化催化装置中用于轻质烯烃的五元环高硅沸石催化剂

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 3 月 23 日申请号为 PCT/US2006/010721 的发明专利申请的分案申请,原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为 200680023862. X。

技术领域

[0002] 本发明涉及使用催化剂来提高在流化催化裂化 (FCC) 过程中所产生的轻质烯烃和液化石油气 (LPG) 的收率。

背景技术

[0003] 有关使用 ZSM-5 型催化剂以在 FCC 过程中提高烯烃收率的讨论见于美国专利 5,997,728 中。以下背景技术的描述基于该讨论。

[0004] 用于 FCC 过程的催化剂是颗粒形式,通常其平均粒度为 20-200 微米,在 FCC 装置 (“FCCU”) 中的裂化反应器和催化剂再生器之间循环。在反应器中,烃进料接触热的再生催化剂,该再生催化剂使得进料在约 400°C -700°C,通常在 500°C - 约 550°C 汽化并且裂化。裂化反应将含碳烃或焦炭沉积在催化剂上,由此使催化剂失活。将裂化产物与焦结的催化剂分离。焦结催化剂在催化剂汽提塔中通常用蒸汽汽提掉挥发物,然后进行再生。该催化剂再生器使用含氧气体,通常是空气,使催化剂的焦炭燃烧,由此恢复催化剂活性并且将催化剂加热到例如 500°C -900°C,通常为 600°C -750°C。热的再生催化剂循环到裂化反应器以裂化更多的新鲜进料。再生器的烟道气可被处理以除去颗粒物或者转化 CO,并然后排到大气中。FCC 过程和其进展描述于下述文献中:FluidCatalytic Cracking Report, Amos A. Avidan, Michael Edwards 和 HartleyOwen, the Oil & Gas Journal (1990 年 1 月 8 日版)。

[0005] 目前 FCC 过程的产品分布包括若干组分,而对于大多数炼油厂来说,主要感兴趣的是汽油。在 FCC 产物中也发现了轻质烯烃和 LPG,由于这些产物价值变得更高,炼油厂对其的兴趣愈加提高。所生成的轻质烯烃可被用于多种目的,例如,它们经过硫或 HF 烷基化而提质得到高质量烷基化物。LPG 用于烹饪和 / 或加热目的。因此,FCC 装置的操作员可以改变其产物的内容物,这取决于它们所供应的市场以及发现于 FCC 产品中的每一组分相关的价值。

[0006] 丙烯是特别的高度需要的轻质烯烃。其在许多世界上极大量和极快速增长的合成材料和热塑性塑料中用作原料。随着操作员寻找时机以使利润最大化,炼油厂越来越依赖其 FCC 装置来满足对丙烯需要的增长,因而将传统的 FCC 装置的焦点从运输燃料方面移离,并且更加超向石油化工原料的生产方面。

[0007] 如果炼油厂不能扩大其现有装置,FCC 操作员具有相当有限的增加轻质烯烃生产的选择。所报道的选择包括:

[0008] a. 使用 ZSM-5 和大孔沸石的 FCC 过程,所述 ZSM-5 和大孔沸石共用基质,即一体化催化剂。

[0009] b. 使用另外的 ZSM-5 催化剂的 FCC 过程。

[0010] c. 在五元环高硅沸石上以高裂化强度由瓦斯油生产裂化气体。

[0011] 如果炼油厂对汽油（其是主要产品）不感兴趣，炼油厂可以很好地选择属于上述选项（c）的过程。在这种情况下，炼油厂一般增加反应器温度和该过程的剂油比以便使进料过度裂化成小烯烃。然而，在这种情况下，炼油厂通常被迫降低常规催化剂例如 Y 沸石的数量，相比于典型的 FCC 汽油过程来说，并且用提高数量的五元环高硅沸石代替 Y 沸石。在很大程度上这是由于 Y 沸石的氢传递性能，以及在 Y 沸石存在下提高的烯烃饱和的可能性。在 Y 沸石存在下在更严格的条件下进行该过程还增加了焦炭的形成以及与此相关的问题。然而，减少常规催化剂的数量以解决这些问题意味着有效地将进料裂化成汽油范围的分子的更少的催化剂，因此，当选择更严格的条件的选项以提高烯烃收率，炼油厂一般必须牺牲汽油收率。参见 US2005/0020867。

[0012] 就对最小化其 FCC 装置的汽油生产的损失感兴趣的以及还对最优化其轻质烯烃的生产以获得与上述丙烯需求有关的价值感兴趣的炼油厂来说，炼油厂常常采取选项（b）以与其常规大孔 FCC 催化剂相结合。参见美国专利 5,997,728，其中 ZSM-5 与常规 Y 沸石裂化催化剂以某种水平相结合使用来最大化轻质烯烃的生产，同时保持汽油生产。一般而言，这种尝试一般地是指添加更多的 ZSM-5 型添加剂以提高例如丙烯的生产。然而，这种尝试具有有限的影响，因为加工更多丙烯的典型 FCC 装置的能力受到存在于装置中的用于加工该装置所产生的 LPG 的湿气压缩机的限制或者由其来确定。因此，炼油厂将仅增加（催化剂）物料（inventory）的 ZSM-5 含量至恰到好处，使得 LPG 生产的预期数量没有超过炼油厂湿气压缩机的容量限度。

[0013] 因此，对于运转 FCC 装置以产生轻质烯烃的那些炼油厂，特别是还对从其 FCC 装置产生汽油作为主要产品感兴趣的那些炼油厂来说，将期望获得一种提高烯烃选择性（例如丙烯选择性）的催化剂，基于单位 LPG，相对于现有的五元环高硅沸石催化剂的选择性而言。

发明内容

[0014] 一种可流化催化剂组合物，其在 FCC 过程中生产汽油，以及相比于其它市售可得

的催化剂增加烯烃收率，该组合物包含：

[0015] (a) 五元环高硅沸石，其具有二氧化硅 / 氧化铝骨架，

[0016] (b) 至少 5 重量%磷（按 P_2O_5 计），和

[0017] (c) 至少约 1% 氧化铁（按 Fe_2O_3 计），其存在于五元环高硅沸石骨架的外面，

[0018] 其中磷和氧化铁的百分比基于含五元环高硅沸石的颗粒的数量，并且该组合物的平均粒度为约 20- 约 200 微米。本发明的催化剂组合物优选地包含至少约 8 重量%的磷，和更优选地至少约 10 重量%的磷。优选地，氧化铁的数量为约 1% - 约 10%。已经发现含上述数量的磷以及位于五元环高硅沸石骨架外的氧化铁（例如所添加的铁位于催化剂颗粒基质中）的催化剂，使得在 FCC 中烯烃的收率提高，以及获得了 FCC 过程的可接受的汽油收率，特别是当本发明与含另外的沸石如 Y 沸石的催化剂结合时，优选地，所述另外的沸石的含量为约 15% 或更多。

[0019] 因此，本发明还包括发明的催化裂化方法，其中该方法包括：

[0020] (a) 将烃原料引入催化裂化装置的反应区，所述催化裂化装置由反应区、汽提区和

再生区构成,所述原料的特征为初馏点约 120℃,而终馏点高达约 850℃;

[0021] (b) 通过使原料与可流化裂化催化剂接触,在约 400℃ – 约 700℃,在所述反应区中,催化裂化所述原料,所述可流化裂化催化剂包含:

[0022] (i) 五元环高硅沸石,其具有二氧化硅 / 氧化铝骨架,

[0023] (ii) 至少 5 重量%磷 (按 P_2O_5 计),和

[0024] (iii) 至少约 1%氧化铁 (Fe_2O_3),其存在于五元环高硅沸石骨架的外面;

[0025] 其中磷和氧化铁的百分比基于含五元环高硅沸石的颗粒的数量;

[0026] (c) 在汽提区中,用汽提流体汽提被回收的用过的催化剂颗粒,以便从其中除去一些含烃物质;

[0027] (d) 回收来自汽提区的被汽提的含烃物质并且使被汽提的用过的催化剂颗粒循环

[0028] (e) 至再生器或再生区;以及通过燃烧掉所述催化剂上的显著数量的焦炭,在再生区中使所述裂化催化剂再生,并且使用任何被添加的燃料组分以便将再生催化剂保持在如下温度,该温度将使得催化裂化反应器保持在约 400℃ – 约 700℃;和

[0029] (f) 所述再生的热的催化剂再循环至反应区。

[0030] 当上述的五元环高硅沸石与另外的含沸石的裂化催化剂结合时,上述裂化方法在典型的 FCC 条件下提高了丙烯收率,以及丙烯选择性,其定义为每单位 LPG 的丙烯收率,大于使用其它五元环高硅沸石型催化剂的方法的选择性。

附图说明

[0031] 图 1 显示了相对于转化率的本发明 (催化剂 R) 的丙烯收率与具有小于 1 重量%氧化铁的含 ZSM-5 的催化剂 (催化剂 Q) 的收率的比较。

[0032] 图 2 显示了在恒定转化率下本发明 (催化剂 R) 的丙烯选择性与具有小于 1 重量%氧化铁的含 ZSM-5 的催化剂 (催化剂 Q) 的选择性的比较,所述选择性定义为丙烯收率与 LPG 收率之比。

具体实施方式

[0033] 本发明应当处于能够保持在 FCCU 内的形式。FCC 催化剂一般地包含沸石,其是细孔粉末材料,由晶体骨架中的硅和铝的氧化物构成。在某些情况中,其它元素还可以以少量存在。沸石一般地被结合到基质和 / 或基料 (binder) 中并且颗粒化。当颗粒用气体鼓气时,颗粒化催化材料获得了类似流体的状态,这使得其行为类似于液体。这种性能允许催化剂提高与 FCCU 的烃原料的接触并且在反应器和整个过程的其它装置 (例如再生器) 间进行循环。因此,术语“流体 (流态或流化)”已被工业所采用以描述这种材料。

[0034] 五元环高硅沸石

[0035] 适用于本发明的五元环高硅沸石包括那些在结构骨架中具有五元环的沸石结构。该骨架包括四面体配位中的二氧化硅和氧化铝。在优选的实施方案中,本发明的催化剂组合物包含一种或多种具有 ZSM-5 或 ZSM-11 的 X 射线衍射图的五元环高硅沸石。合适的五元环高硅沸石包括描述于美国专利 5,380,690 中的那些,内容引入作为参考。市售可得的合成的择形沸石也是合适的。

[0036] 优选的五元环高硅沸石一般地具有 1-12 的约束指数 (Constraint Index)。约

束指数测试的细节描述于以下文献中:J. Catalysis, 67, 218-222 (1981) 和美国专利 4, 711, 710, 两者引入本文作为参考。这种五元环高硅沸石的实例是中孔沸石, 例如孔径为约 4- 约 7 埃的那些沸石。ZSM-5 (美国专利 3, 702, 886 和 Re. 29, 948) 和 ZSM-11 (美国专利 3, 709, 979) 是优选的。制备这些合成的五元环高硅沸石的方法在本领域中是众所周知的。五元环高硅沸石的优选的实施方案具有较低的二氧化硅 / 氧化铝摩尔比 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), 例如小于 100 : 1, 优选地小于 50 : 1。本发明优选的实施方案的二氧化硅 / 氧化铝比值小于 30 : 1。该五元环高硅沸石还可使用金属阳离子进行交换。合适的金属包括描述于 US 2004/011029 中的那些金属掺杂物, 其内容引入作为参考。简而言之, 这些金属可以是碱土金属、过渡金属、稀土金属、磷、硼、贵金属和其组合。

[0037] 通常, 五元环高硅沸石的存在量足以提高烯烃收率, 相比于不含这种五元环高硅沸石的常规裂化沸石型催化剂而言。通常, 本发明包含五元环高硅沸石, 其数量为催化剂组合物的约 0.1% - 约 70%。在某些实施方案中, 其中最大量丙烯是期望的, 优选地, 五元环高硅沸石含量使得五元环高硅沸石与所存在的任何常规裂化沸石型催化剂之比为至少 0.25。包含常规沸石催化剂和五元环高硅沸石二者为显著量的催化剂组合物可以提高烯烃收率, 特别是当催化剂还包含稀土和基质表面面积时。本发明的某些优选的实施方案包含约 0.25 重量% - 约 35 重量% 的五元环高硅沸石, 更典型地, 五元环高硅沸石含量是催化剂组合物的约 0.5 - 约 20 重量%。

[0038] 磷

[0039] 选择本发明中所用的磷以便使五元环高硅沸石稳定。其以 P_2O_5 计量。不束缚于特定的理论, 据信磷与五元环高硅沸石的氧化铝酸性位点反应, 由此相对于任何脱铝作用而使该位点稳定, 所述脱铝作用可以在典型的 FCC 条件下或者在更严格的条件下的使用期间发生。因此, 就转化汽油范围中的分子而言, 磷使得五元环高硅沸石的活性稳定并且由此提高了 FCC 过程中的烯烃收率。在形成含五元环高硅沸石的催化剂颗粒前, 可以将磷添加到五元环高硅沸石中。适于作为本发明磷源的含磷化合物包括磷酸 (H_3PO_4)、亚磷酸 (H_3PO_3)、磷酸盐、亚磷酸盐和其混合物。还可以使用铵盐如磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 、磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、亚磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_3$ 、亚磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 和其混合物。其它合适的磷化合物描述于 WO 98/41595 中, 其内容引入本文作为参考。那些化合物包括膦、膦酸、膦酸酯等。

[0040] 在本发明制备过程中, 所添加的磷的量是这样的, 使得基于含五元环高硅沸石的颗粒计, 磷的量可以为约 5-24 重量%, 优选地, 至少为 8 重量%, 和更优选至少为 10 重量%。

[0041] 氧化铁

[0042] 存在于本发明中的铁的数量为存在于本发明中的含五元环高硅沸石的至少 1 重量%。对于本发明的典型的应用来说, 优选地, 催化剂组合物包含约 1 - 约 10% 的氧化铁。

[0043] 上述的铁是五元环高硅沸石骨架之外的铁。“五元环高硅沸石骨架之外”是指在二氧化硅 / 氧化铝四面体结构的配位 (coordinate) 之外。换言之, 上述的铁与五元环高硅沸石的结构骨架内存在的任何的铁分开, 并且上述的铁是除五元环高硅沸石的结构骨架内存在的任何的铁之外的。然而, 本发明的铁可以包括与骨架的酸性位点相关的铁, 例如作为阳离子被交换到该位点中的。

[0044] 因此,本发明的铁通常存在于催化剂基质或基料中,以及存在于五元环高硅沸石的多孔结构的内部。实际上,所述铁通常是单独添加到用于制备本发明的其它原材料并且与所述其它原材料相结合的铁。虽然所述铁在本文中被描述为氧化铁(即 Fe_2O_3),还据信组合物中的铁可以以其它形式存在,例如磷酸铁。然而,实际的形式取决于铁是如何被引入到本发明的催化剂中。例如,在其中铁以不可溶的氧化铁形式添加的实施方案中,铁可以是氧化铁的形式。另一方面,当卤化铁被添加到含磷酸的喷雾干燥器进料混合物时,如果铁以水溶性盐的形式添加的,铁可以与阴离子反应以形成例如磷酸铁。尽管如此,已经选择氧化铁来反映本发明的铁的份额,在很大程度上因为通常用于工业中的测量铁及其它金属的含量的分析方法通常按照其氧化物来报道其结果。

[0045] 任选的组分

[0046] 催化剂组合物还优选地包含基质,其通常是无机氧化物,具有关于改变 FCC 过程的产物的活性,特别是生产汽油范围的烯烃分子(上述五元环高硅沸石可对其产生作用)的活性。适合作为基质的无机氧化物包括但不限于,非沸石的无机氧化物,如二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化硼(boria)、二氧化钛、氧化锆和其混合物。所述基质可以包括各种已知粘土如蒙脱土、高岭土、多水高岭土、膨润土、硅镁土等中的一种或多种。参见美国专利 3,867,308;美国专利 3,957,689 和美国专利 4,458,023。其它合适的粘土包括通过酸或碱沥滤以增加粘土的表面积的那些,例如将粘土的表面积增加到约 50-约 350 m^2/g ,如 BET 所测量的。参见美国专利 4,843,052(酸沥滤粘土)。基质组分可存在于催化剂中,其数量为 0-约 60 重量%。在某些实施方案中,使用了氧化铝并且氧化铝可以占总催化剂组合物的约 10-约 50 重量%。

[0047] 合适的基质还包括含铁粘土,有时称为硬质高岭土或“灰”粘土。有时使用后一术语,因为这些硬质高岭土具有灰色色调或颜色。参见美国专利 6,696,378。据报道硬质高岭土具有显著的铁含量,通常为约 0.6-约 1 重量%的 Fe_2O_3 。在含灰粘土的实施方案中,可以包括其中的铁内容物作为所用氧化铁的一部分以制备本发明。然而,给定通常用于本发明的铁的数量,以及事实为这些粘土中的铁的形式是不易反应的,当使用这种粘土时,优选使用另外的铁源以制备本发明。

[0048] 当将催化剂配制成颗粒时,通常提供基质并且将基质结合到催化剂中。当由含五元环高硅沸石的颗粒和另外的沸石如含 Y 型沸石的颗粒的共混物制备该组合物时,将基质添加到两组颗粒中的一组或二者中。优选选择基质,其提供至少为约 25 m^2/g ,优选为 45-130 m^2/g 的表面积。基于 ASTM 4365-95,使用 t-图分析,可以测量基质表面积。特别优选地,含另外的沸石的颗粒包括上述的高表面积基质。催化剂组合物的总表面积通常为至少约 130 m^2/g ,新鲜的或者在 100%蒸汽中于 816 $^{\circ}\text{C}$ [1500 $^{\circ}\text{F}$] 处理 4 小时的。可以使用 BET 来测量总表面积。

[0049] 对于任选的基料的合适的材料包括无机氧化物,如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、磷酸铝以及本领域已知的其它金属型磷酸盐。水合氯化铝(aluminum chlorohydrate)也可用作基料。当使用除磷酸铝以外的金属磷酸盐基料时,该金属可以选自 IIA 族金属、镧系金属,包括钪、钇、镧和过渡金属。在某些实施方案中,VIII 族金属磷酸盐是合适的。制备金属磷酸盐的方法是本领域那些技术人员已知的并且描述于未决的美国专利申请 10/817,069(2004 年 4 月 2 日提交)中,其内容引入作为参考。合适的磷酸铝基料

公开在美国专利 5,194,412 和 5,286,369 中。

[0050] 制备

[0051] 用于制备本发明的方法包括但不限于以下一般性过程。

[0052] (1) 用铁进行离子交换或浸渍所选的五元环高硅沸石,然后将离子交换后的或浸渍的沸石结合到上述任选的组分并且由此形成催化剂。

[0053] (2) 将铁源与五元环高硅沸石和任选的组分同时结合并且然后形成期望的催化剂。

[0054] (3) 以常规方式制造含五元环高硅沸石的催化剂,例如,形成含五元环高硅沸石和上述任选组分的五元环高硅沸石催化剂,然后使所形成的催化剂颗粒进行离子交换以含有铁。

[0055] (4) 制备如(3)中所提及的常规催化剂,不同之处在于用铁浸渍催化剂颗粒,例如通过早期润湿。

[0056] 喷雾干燥是可用于任何上述方法以形成催化剂的一种过程。例如,在水中使(1)交换后的五元环高硅沸石与任选的组分结合后,所得的浆液可以被喷雾干燥成颗粒,所述颗粒平均粒度为约 20-约 200 微米,优选为 20-约 100 微米,然后在常规条件下加工所得的催化剂颗粒。

[0057] 在任何上述方法中的铁源可以是铁盐的形式,包括但不限于铁(二价或三价或两者)的卤化物如氯化物、氟化物、溴化物和碘化物。铁的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐和乙酸盐也是合适的铁源。铁源优选是水性的,并且铁可以约 1-约 30% 的浓度在交换溶液中存在。当通过交换方法结合铁时,通常优选进行这种交换,使得在沸石上存在的交换位点的至少 15% 与铁阳离子进行了交换。铁还可以通过固态交换方法来结合。

[0058] 当使用方法(1)或方法(4)浸渍五元环高硅沸石或含五元环高硅沸石的催化剂时,铁源,通常在水溶液中,被添加到五元环高硅沸石粉末或催化剂颗粒中,直到早期润湿。典型的浸泡浴的铁的浓度为 0.5-20%。

[0059] 方法(1)和(2)的铁源还可以是铁如氧化铁(二价或三价)的形式,其中这种铁源不必是可溶的,和/或其溶解性取决于铁源所添加到的介质的 pH。如下文实施例中所示,即使如果使用相对不溶的氧化铁来制备本发明时,也获得了丙烯选择性益处。

[0060] 如上所述,上述任选的组分中的一种可以包含铁并且这种材料因此可以用作铁源,作为主要铁源或者辅助铁源。一种这样的材料是上述的含铁的高岭土。

[0061] 在包含基质和基料的情况中,这些材料以分散体、固体和/或溶液的形式被添加到五元环高硅沸石混合物中。合适的粘土基质包括高岭土。合适的可分散的溶胶包括本领域已知的氧化铝溶胶和二氧化硅溶胶。合适的氧化铝溶胶是通过使用强酸溶氧化铝而制备的那些。特别合适的二氧化硅溶胶包括 **Ludox®** 胶态二氧化硅,其可获自 W. R. Grace & Co. -Conn.。某些基料,例如由基料前体形成的那些,例如水合氯化铝,是这样制备的:将基料前体溶液引入混合器中,然后当喷雾干燥和/或进一步处理(例如煅烧)时形成基料。

[0062] 催化剂组合物优选具有适于承受 FCC 过程中通常存在的条件的耐磨耗性。制备催化剂以具有这种性能在本领域中是已知的,并且通常使用戴维逊磨损指数 (Davison Attrition Index) 进行这种性能的测量。为测定本发明的戴维逊磨损指数 (DI),筛选 7.0cc 的样品催化剂以除去 0-20 微米的颗粒。那些剩余的颗粒然后在硬化钢喷射杯中进

行接触,所述硬化钢喷射杯具有精密镗孔,通过该镗孔使湿润空气(60%)的空气射流以21升/分钟的速率通过达1小时。DI定义为相对于最初存在的大于20微米的材料在测试期间产生的0-20微米细粒的百分数,即下式:

[0063]

$$DI = \frac{\text{在测试期间形成的 0-20 微米材料的重量\%}}{\text{测试前最初的 20 微米或更大的材料的重量\%}}$$

[0064] DI数值越低,催化剂越耐磨。商业上可接受的耐磨耗性是指DI小于约20,优选地小于10,以及最优选地小于5。

[0065] 一旦制备了本发明的含五元环高硅沸石的催化剂,本发明可用于构成100%的催化剂物料(inventory),或者它可以添加到催化剂物料中作为添加剂,例如“烯烃添加剂”,或者它可以与另外的沸石型裂化催化剂相结合而形成初级裂化催化剂。通常,含五元环高硅沸石的催化剂颗粒可以占总催化剂物料的0.5-约80重量%,优选地约1-约60重量%和优选地约1-约30重量%。

[0066] 另外的沸石型裂化催化剂

[0067] 上述的另外的沸石型裂化催化剂可以是任何在烃转化过程中具有催化活性的沸石。适用于在FCC过程中裂化烃的沸石是特别优选的。典型地,沸石将具有大孔径,其特征为具有至少0.7nm的开孔的多孔结构。

[0068] 合适的大孔沸石包括晶态铝硅酸盐沸石如合成的八面沸石,即Y型沸石、X型沸石和β型沸石,以及其热处理(煅烧)和/或稀土交换的衍生物。特别合适的沸石包括煅烧的稀土交换的Y型沸石(CREY),其制备公开在美国专利3,402,996中,超稳Y型沸石(USY),如美国专利3,293,192中公开的,以及各种部分交换的Y型沸石,如美国专利3,607,043和3,676,368中公开的。其它合适的大孔沸石包括MgUSY、ZnUSY、MnUSY、HY、REY、CREUSY、REUSY沸石和其混合物。本发明的沸石还可与分子筛如美国专利4,764,269中公开的SAPO和ALPO,共混。

[0069] 标准的Y形沸石在商业上是通过硅酸钠和铝酸钠的结晶而制备的。这种沸石可通过脱铝作用转化为USY型沸石,其增加了母体标准Y沸石结构的硅/铝原子比。所述脱铝作用可以通过蒸汽煅烧或通过化学处理来实现。另外的沸石型裂化催化剂还可以由粘土微球形成,所述微球已原位被“沸石化”而形成Y沸石。简而言之,Y沸石由煅烧粘土微球通过在180°F(82°C)使微球接触到苛性碱溶液而形成:“Commercial Preparation and Characterization of FCC catalysts”, EluidCatalytic Cracking:Science and Technology, Studies in Surface Science andCatalysis,第76卷,p.120(1993)。

[0070] 可被用于本发明的稀土交换的沸石是通过离子交换制备的,在所述离子交换期间,沸石结构中存在的钠原子被其它阳离子替换,通常以稀土金属盐的混合物的形式,例如铈、镧、钕、自然存在的稀土元素和其混合物的那些盐类,以便分别提供REY和REUSY等级。这些沸石可通过煅烧而进一步处理,以便提供上述的CREY型和CREUSY型材料。MgUSY、ZnUSY和MnUSY沸石可以通过使用Mg、Zn或Mn或其混合物的金属盐以和上述关于形成REUSY的同样的方式来形成,区别在于使用镁、锌或锰的盐来代替用于形成REUSY的稀土金属盐。

[0071] 优选的新鲜的Y-沸石的晶胞尺寸为约24.35-24.7埃。沸石的晶胞尺寸(UCS)可

以通过 X 射线分析根据 ASTM D3942 程序来测量。通常在硅和铝原子在沸石中的相对数量和其晶胞尺寸之间具有直接的关系。这种关系详细描述于 D. W. Breck 的 Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use(1974), 第 94 页, 其教导全部引入本文作为参考。虽然沸石本身和流化裂化催化剂的基质二者通常都包含二氧化硅和氧化铝, 但是催化剂基质的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值不应当与沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比值相混淆。当平衡催化剂进行 X 射线分析时, 其仅仅测量了其中所含的晶态沸石的 UCS。

[0072] Y 沸石的晶胞尺寸值也降低了, 当其经受 FCC 再生器的环境时, 并且达到平衡, 因为从晶体结构中除去了铝原子。因而, 当使用 FCC(催化剂) 物料中的 Y 沸石时, 其骨架 Si/Al 原子比从约 3 : 1 增加到约 30 : 1。由于从晶胞结构中除去铝原子而引起的收缩, 晶胞尺寸相应地降低。优选的平衡 Y 沸石的晶胞尺寸为至少 24.22 埃, 优选地为 24.24-24.50 埃, 更优选地为 24.24-24.40 埃。

[0073] 通常, 另外的沸石型裂化催化剂的数量为足以生产出汽油范围内的分子的数量。例如, 本发明可以包括约 15-约 75 重量%的另外的沸石, 例如, Y 形沸石, 具体数量取决于所期望的活性数量。更典型的实施方案包括约 15-约 60%、更甚为典型的实施方案包括约 20-约 45%的另外的沸石型裂化催化剂。通常增加例如 Y 沸石的数量提高了汽油收率, 这又为五元环高硅沸石提供了转化成烯烃的分子。在某些实施方案中, 本发明包含另外的沸石, 其数量使得由另外的沸石所生产的汽油通过沸石被进一步裂化成烯烃。

[0074] 虽然不是优选的, 可以制备五元环高硅沸石和另外的沸石型裂化催化剂以在相同的颗粒中, 亦称一体化催化剂颗粒。为制备一体化催化剂, 可以将基质添加到五元环高硅沸石和 Y 形沸石的共混物中, 其浓度如前所述, 然后将基质 / 沸石混合物喷雾干燥以形成颗粒, 其中两种沸石已成为一体。另外的一体化实施方案可以包括将单独制备的五元环高硅沸石或 Y 形沸石颗粒为另一方而结合到喷雾干燥器进料中。通常, 一体化催化剂可以显示出降低的活性, 相比于单独制备的催化剂的结合而言, 因此通常不是优选的。

[0075] 当制备一体化颗粒时, 有时期望另外的沸石型催化剂与磷的接触最小化, 例如当另外的沸石是 Y 沸石时。Y 沸石, 例如, 当与提高水平的磷接触时, 可能失活。当制备这种实施方案时, 因此通常优选磷稳定五元环高硅沸石, 然后将其与另外的沸石型催化剂结合。在这种情况下, 可以使用较小数量的磷以制备最终的催化剂, 并且这种实施方案通常可以包含 0.01-不大于约 5 重量%的磷 (P_2O_5), 基于一体化催化剂的总重量。

[0076] FCC 过程

[0077] 本发明的催化剂特别适用于常规 FCC 过程, 其中烃原料被裂化为较低分子量的化合物, 例如汽油, 在没有添加氢的情况下。典型的 FCC 过程需要在裂化反应装置或反应段中在流化裂化催化剂颗粒存在下来裂化烃原料以生产液体和气体产物物流。取出产物物流, 随后使催化剂颗粒通过再生段, 其中该颗粒通过暴露于氧化气氛以便除去污染物而得到再生。被再生的颗粒然后循环回到裂化区以便催化进一步的烃裂化。如此, 催化剂颗粒的物料在整个裂化过程中在裂化段和再生段之间循环。

[0078] 本发明的催化剂可以添加到 FCCU, 而没有改变操作上述过程的方式。催化剂可直接添加到裂化段, 裂化设备的再生段或者在任何其它合适的点添加。催化剂可被添加到循环的催化剂颗粒物料中, 同时裂化过程在进行之中, 或者它们可以在 FCC 操作的启动时存在于(催化剂)物料中。例如, 当用新鲜催化剂替换现有的平衡催化剂物料时, 本发明的组

合物可被添加到 FCCU 中。通过新鲜催化剂替换平衡的沸石催化剂通常是基于成本 - 活性而进行的。炼油厂通常对向 (催化剂) 物料中引入新催化剂的成本和生产期望的烃产物馏分进行平衡。在 FCCU 反应器条件下, 碳阳离子反应的发生引起被引入反应器的石油烃原料的分子尺寸的减小。当新鲜催化剂在 FCCU 内平衡时, 其经历各种条件, 如在反应期间所产生的原料污染物的沉积和严格的再生操作条件。因而, 平衡催化剂可能包含高水平的金属污染物, 显示出略微较低的活性, 在沸石骨架中具有较低的铝原子含量以及具有不同于新鲜催化剂的物理性能。在正常操作期间, 炼油厂从再生器中取出少量的平衡催化剂并且用新鲜催化剂替换它从而控制循环催化剂物料的质量 (例如, 其活性和金属含量)。

[0079] 当使用本发明时, 可以使用常规条件来操作 FCC 装置, 其中反应温度为约 400° -700°C, 再生在约 500° -900°C 的温度进行。特定条件取决于被处理的石油原料, 所期望的产物物流及其它炼油厂众所周知的条件。例如, 较轻的原料可以在较低的温度进行裂化。催化剂 (即, 催化剂物料) 以连续方式在催化裂化反应和再生间在装置中循环, 同时保持平衡催化剂在反应器中。本发明的某些实施方案已经证明了在稍微严格的条件下进行装置操作是有效的。

[0080] 本发明可被用于使用含五元环高硅沸石的催化剂的其它裂化过程。虽然设计用于在常规条件下进行的 FCC 过程, 但是本发明有时可被用于其它更加严格的操作。这些过程包括通称为深度催化裂化 (DCC)、催化裂解过程 (CPP) 和超级催化裂化 (UCC) 的那些。这些过程的条件, 以及典型的 FCC 条件列于下表中。

[0081]

	FCC	DCC	CPP	UCC
温度, °C	500-550	505-575	560-650	550-570
剂油比	5-10	9-15	15-25	18-22
压力, 大气压	1-2	0.7-1.5	0.8	1-4
蒸汽稀释, 进料的重量%	1-5	10-30	30-50	20-35
WHSV	125-200	0.2-20	NR*	50-80

[0082] *NR = 未报道

[0083] 对于何时可以将这些过程用于本发明, 本领域普通技术人员是熟知的。当本发明用于这些过程时, 可能要求对本发明进行某些改变, 例如, 活性和磨损可以要求改变, 以便在这些过程中最优化组合物的效果。这些改变是本领域技术人员所熟知的。

[0084] 本发明可用于裂化各种烃原料。典型的原料, 全部或部分地包括, 瓦斯油 (例如轻、中或重瓦斯油), 其初馏点高于约 120° [250° F], 50% 馏点为至少约 315°C [600° F], 以及终馏点高达约 850°C [1562° F]。所述原料还可包括深拔瓦斯油、真空瓦斯油、热采原油 (thermal oil)、渣油、循环油料、全塔顶馏分原油 (whole top crude)、沥青砂油、页岩油、合成燃料、源自煤破坏加氢的重烃馏分、焦油、沥青、柏油、源自任何上述物质的加氢处理的原料等。如将会明了的, 在高于约 400°C 蒸馏较高沸点的石油馏分必须在真空条件下进行以免热裂化。本文中所用的沸点温度为了方便表示为校正到大气压力的沸点。即使高金属含量的渣油或者较深拔的瓦斯油, 其终馏点高达约 700°C, 可以使用本发明进行裂化。

[0085] 虽然丙烯收率的改进随着原料和 FCC 条件而变化, 在常规运行的 FCC 装置中使用本发明, 使用典型原料以及转化率为 75% 的条件下, 相比于使用不包含本发明的催化剂的

过程,可以导致基于原料的至少约 0.1%、优选至少 3%和最优选至少 7%的改善的丙烯收率。使用本发明的过程的 LPG 收率,相比于使用不包含本发明的催化剂的过程,可以高至少 0.1 重量%、优选至少 5 重量%、以及最优选至少约 12 重量%的原料。更出人意料地,本发明相比于其它催化剂,对丙烯的选择性更好。已经显示了本发明增加了丙烯的选择性,其定义为相对于不包含本发明的催化剂来说,每单位 LPG 丙烯收率提高至少 2%,由此使得炼油厂,在给定其湿气压缩机的 LPG 容量的情况下,可以选择增加丙烯生产,而无需添加另外的压缩机。这些收率因此可以在没有显著增加投资支出以改造常规 FCC 装置的情况下实现,其也不需要极严格的条件下运转装置。上述收率数据基于戴维逊循环提升管 (Davison CirculatingRiser) 上所运转的测试,其操作条件稍后描述于下文中。

[0086] 为进一步举例说明本发明和其优点,给出以下具体的实施例。这些实施例的给出仅仅是举例说明的目的,不意味对所附权利要求的限制。应当理解的是,本发明不局限于这些实施例中所阐述的细节。

[0087] 实施例以及说明书其余部分中的涉及固体组成或浓度的全部份数和百分数,是按照重量计的,除非另作说明。然而,实施例以及说明书其余部分中的涉及气体组成的全部份数和百分数是基于摩尔或体积的,除非另作说明。

[0088] 进一步地,说明书或权利要求中所述数值的任何范围,如表示特定一组的性能、测量装置、条件、物理状态或百分数,意图在字面上明确地在本文中引入作为参考或者结合了任何落入所述范围的数值,包括在任何所述范围内的数值的任何子集。

[0089] 以下是下文实施例中出现的缩写的定义列表

[0090] ABD 是指平均堆积密度。

[0091] wt 是指重量。

[0092] cc 是指立方厘米。

[0093] g 是指克。

[0094] APS 是指平均粒度。

[0095] DI 是指如上所定义的戴维逊指数。

[0096] LPG 是指液化石油气。

[0097] L 是指升。

[0098] min 是指分钟。

[0099] API 比重是指美国石油学会比重。

[0100] K 因子是指 UOP Watson K 因子。

[0101] RON 是指研究法辛烷值。

[0102] LCO 是指轻循环油。

[0103] MON 是指马达法辛烷值。

[0104] FBP 是指终馏点。

[0105] IBP 是指初馏点。

[0106] Re 是指稀土。

[0107] 实施例

[0108] 实施例 1(基础)

[0109] 如下制备 ZSM-5 催化剂。ZSM-5(4000g,干基)在 12,000g 的去离子水中打浆。

向该浆液中添加水合氯化铝(200 克, Al_2O_3 , 干基)、400g(干基)的 Catapal-BTM氧化铝、4200g(干基)的高岭土和 1200g 的 P_2O_5 (获自浓(85%) H_3PO_4)。在高剪切混合器中混合浆液,在 4L Drais 介质磨中以 1L/min 的速率进行研磨,然后喷雾干燥。在 400℃入口温度和 150℃出口温度下操作 Bowen 喷雾干燥器。在 593℃煅烧喷雾干燥的催化剂达 40 分钟。这种样品称为催化剂 A,其性能示于表 1 中。

[0110] 实施例 2(1% Fe_2O_3)

[0111] 如下制备含 1 重量% Fe_2O_3 的 ZSM-5 催化剂。 Fe_2O_3 粉末(50g)在 5430g 的去离子水中打浆。向该混合物中添加 600g 的 P_2O_5 (获自浓(85%) H_3PO_4)、2000g(干基)的 ZSM-5、100g 的 Al_2O_3 (干基,获自水合氯化铝)、200g(干基)的 Catapal B 氧化铝和 2050g(干基)的高岭土。在高剪切混合器中混合浆液,在 4L Drais 介质磨中以 1L/min 的速率进行研磨,然后喷雾干燥。在 400℃入口温度和 150℃出口温度下操作 Bowen 喷雾干燥器。在 593℃煅烧喷雾干燥的催化剂达 40 分钟。这种样品称为催化剂 B,其性能示于表 1 中。

[0112] 实施例 3(10% Fe_2O_3)

[0113] 催化剂 C,具有 10 重量% Fe_2O_3 ,以和实施例 2 同样的方法进行制备,区别在于使用 500 克的 Fe_2O_3 粉末并且将高岭土的量降低至 1600g。催化剂 C 的性能示于表 1 中。

[0114] 实施例 4

[0115] 在 ACE 装置中测试了实施例 1-3 中的催化剂以便测定其产生丙烯和 LPG 的相对活性。所述催化剂在 816℃、100%蒸汽的条件下蒸汽失活 24 小时,并且以 5 重量%水平与含 Y 沸石的 AuroraTM裂化催化剂(获自 W. R. Grace & Co. -Conn.)共混,后者已经单独地在 816℃ [1500° F]、100%蒸汽的条件下进行蒸汽处理达 4 小时。在 ACE 型 AP 流化床微反活性装置中在 527℃测试催化剂共混物。使用 3-10 的剂油比,对各个催化剂进行了若干次运行。通过改变催化剂重量并且保持进料重量恒定来改变剂油比。每次运行所使用的进料重量是 1.5g,进料射入速率是 3.0g/分钟。所述进料的性能示于表 4 中。在恒定转化率为 77%的条件下,催化剂共混物的内插丙烯和 LPG 收率示于表 1 中。可以看出,包含另加氧化铁的本发明(催化剂 B 和 C)提高了丙烯和 LPG 的生产,相比于基础催化剂 A 而言。

[0116] 表 1

分析	基础催化剂A	催化剂B	催化剂C
Al_2O_3 , wt%	25.2	25.2	22.2
Na_2O , wt%	0.1	0.17	0.12
P_2O_5 , wt%	12.15	11.87	11.93
Fe_2O_3 , wt%	0.66	1.6	10.12
[0117] APS, 微米	74	65	58
ABD, g/cc	0.68	0.70	0.72
DI	6	5	12
表面积, m^2/g	134	131	139
24 小时 816°C [1500°F] 100% 蒸汽			
转化率 = 77%			
Wt% 丙烯	7.28	7.44	8.30
Wt% LPG	21.43	21.58	23.23

[0118] 实施例 5 (基础催化剂)

[0119] ZSM-5 催化剂是这样制备的:将 1364 克 (1200 克,干基) 的 ZSM-5 和 171 克 (120 克,干基) 的 Catapal B 氧化铝在水中制成浆液,固体为 32 重量%。向浆液中添加 279 克 (60 克,干基) 的水合氯化铝、1482 克 (1260 克,干基) 的高岭土和 578 克的浓 H_3PO_4 。在 4- 升 Drais 介质磨中以 1.2 升 / 分钟的速率研磨浆液。并随后喷雾干燥。在 400°C 入口温度和 150°C 出口温度下操作 Bowen 喷雾干燥器。在 593°C 煅烧喷雾干燥的催化剂达 2 小时。催化剂 D 的性能示于表 2 中。

[0120] 实施例 6 (2% Fe_2O_3 , 获自 FeCl_2)

[0121] 催化剂 E, 具有 2 重量%另加的 Fe_2O_3 , 以和实施例 5 同样的方法制备, 区别在于向浆液添加 149 克的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60 克, Fe_2O_3 基) 并将高岭土的数量降低到 1412 克。催化剂 E 的性能示于表 2 中。

[0122] 实施例 7 (4% Fe_2O_3 , 获自 FeCl_2)

[0123] 催化剂 F, 具有 4 重量%另加的 Fe_2O_3 , 以和实施例 5 同样的方法制备, 区别在于向浆液添加 299 克的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (120 克, Fe_2O_3 基) 并将高岭土的数量降低到 1341 克。催化剂 F 的性能示于表 2 中。

[0124] 实施例 8

[0125] 在 ACE 装置中测试了实施例 5-7 中的催化剂以便测定其产生丙烯和 LPG 的相对活性。ZSM-5 催化剂在 816°C、100% 蒸汽的条件下蒸汽失活 24 小时, 并且以 5 重量% 水平与 AuroraTM 裂化催化剂 (获自 W. R. Grace & Co. -Conn) 共混, 后者已经单独地在 816°C [1500° F]、100% 蒸汽的条件下进行蒸汽处理达 4 小时。在 ACE 型 AP 流化床微反活性装置中在 527°C 测试催化剂共混物。使用 3-10 的剂油比, 对各个催化剂进行了若干次运行。通过改变催化剂重量并且保持进料重量恒定来改变剂油比。每次运行所使用的进料重量是 1.5g, 进料射入速率是 3.0g/ 分钟。进料的性能示于表 4 中。在恒定转化率为 77% 的条件下, 催化剂共混物的内插丙烯和 LPG 收率示于表 2 中。该数据表明, 具有另加的 Fe_2O_3 (获自 FeCl_2) 的催化剂提高了丙烯和 LPG 的生产, 相比于基础催化剂 D 而言。

[0126] 表 2

	分析	基础催化剂D		
		催化剂E (2% Fe ₂ O ₃)		催化剂F (4% Fe ₂ O ₃)
[0127]	Al ₂ O ₃ , wt%	25.85	24.90	24.15
	Na ₂ O, wt%	0.16	0.13	0.13
	P ₂ O ₅ , wt%	11.96	12.12	12.18
	Fe ₂ O ₃ , wt%	0.73	2.40	4.37
	DI	8	6	4
	ABD g/cc	0.68	0.71	0.74
	表面面积, m ² /g	136	140	144
	APS, 微米	86	75	81
24 小时 816°C(1500°F) 100% 蒸汽				
转化率 = 77%				
	Wt% 丙烯	7.29	7.85	7.76
	Wt% LPG	21.44	22.49	22.13

[0128] 实施例 9

[0129] 如下制备含 Fe 的 70% ZSM-5 催化剂。ZSM-5 (5820g, 干基) 在水中以 48 重量% 的固体水平打浆。向 ZSM-5 浆液, 添加 446g 的氯化亚铁四水合物。使该浆液良好混合, 并然后在 Bowen 喷雾干燥器中喷雾干燥。在 537°C 煅烧所得产物达 2 小时。该产物包含 2.8% 的 Fe₂O₃。煅烧的含 Fe₂O₃ 的 ZSM-5 (1444g, 干基) 在水中与 80g (干基) Catapal B 氧化铝、176g (干基) Natka 粘土、174g 水合氯化铝 (23% 固体) 和 494g 的浓磷酸打浆。使该浆液良好混合, 然后在 4L Drais 介质磨中以 1L/ 分钟的速率进行研磨。在 Bowen 喷雾干燥器中使浆液喷雾干燥。在 400°C 入口温度和 150°C 出口温度下操作 Bowen 喷雾干燥器。在 593°C 煅烧喷雾干燥的催化剂达 2 小时。这种催化剂称为催化剂 G。其性能示于表 3 中。

[0130] 表 3

	性能	催化剂 G
[0131]	表面面积	177 m ² /g
	表面面积-沸石	153 m ² /g
	表面面积-基质	25 m ² /g
	Al ₂ O ₃	13.651 wt%
	Fe ₂ O ₃	2.334 wt%
	Na ₂ O	0.133 wt%
	P ₂ O ₅	15 wt%

[0132] 实施例 10

[0133] 以与 AuroraTM 裂化催化剂 (一种市售可得的 FCC 催化剂, 获自 W. R. Grace & Co. -Conn.) 的共混物的形式在 ACE 型 AP 流化床微反活性装置在 527°C 测试催化剂 D 和 G。在 100% 蒸汽气氛中于 816°C 在流化床反应器中使催化剂 D 和 G 蒸汽失活达 24 小时, 然后以 1 重量% ZSM-5 水平与蒸汽失活的 Aurora 裂化催化剂共混。在恒定的 ZSM-5 水平, 测试催化剂得到催化剂 D 和 G 的活性的归一化测量值, 催化剂 D 和 G 包含不同水平的 ZSM-5。在 ACE 型 AP 流化床微反活性装置中在 527°C 测试催化剂共混物。使用 3-10 的剂油比, 对各个催化剂进行了若干次运行。通过改变催化剂重量并且保持进料重量恒定来改变剂油比。每次运行所使用的进料重量是 1.5g, 进料射入速率是 3.0g/ 分钟。ACE 烃收率内插至恒定的

转化率而比较催化剂。进料的性能示于表 4 中。

[0134] 表 4

API 比重	25.5
K 因子	11.94
硫	0.369
总氮	0.12
康拉逊残炭	0.68

[0135]

模拟蒸馏,	Vol. %
IBP	153°C [307°F]
10%	319°C [607°F]
30%	393°C [740°F]
50%	437°C [818°F]
70%	484°C [904°F]
90%	556°C [1034°F]
FBP	680°C [1257°F]

[0136] ACE 数据 (表 5) 表明催化剂 G, 其具有大于 1% 的另加的铁, 相比于催化剂 D, 多制备了 25% 的丙烯, 所述催化剂 D 不包含大于 1% 的另加的铁。

[0137] 表 5

	基础催化剂	催化剂 D	催化剂 G
转化率	76.00	76.00	76.00
剂油比	6.76	6.42	5.90
氢, wt%	0.10	0.09	0.09
总干气, wt%	4.28	4.01	4.01
丙烯, wt%	6.33	8.20	8.70
总 C3's, wt%	7.21	9.25	9.77
总 C4's, wt%	8.04	9.33	9.73
总 C4's, wt%	12.74	14.69	15.06
总湿气, wt%	24.23	27.95	28.85
C5+ 汽油, wt%	48.73	45.09	44.38
RON	92.56	93.96	93.87
MON	80.76	81.62	81.62
LCO, wt%	18.07	18.38	18.38
塔底, wt%	5.93	5.62	5.62
焦炭, wt%	3.04	2.96	2.77

[0138] 实施例 11

[0140] 制备了一系列具有铁和磷水平范围的含 ZSM-5 为 70 重量%的催化剂。催化剂全部是通过以下方法制备的。在水中, 以 40-45% 固体水平, 将 ZSM-5、水合氯化铝、Catapal B 氧化铝、Natka 粘土、氯化亚铁四水合物和磷酸在一起打浆。Catapal B 和水合氯化铝分别提供了总催化剂组合物的 4 重量% (干基) 和 2 重量% (干基)。使该浆液在 4L Drais 介质磨中以 1L/ 分钟的速率进行研磨, 然后在 Bowen 喷雾干燥器中喷雾干燥。在 400°C 入口温度和 150°C 出口温度下操作喷雾干燥器。在 537°C 煅烧产物达 2 小时。

[0141] 如此制备的催化剂的配方在下文中示出:

[0142] (a) 催化剂 H: 70% ZSM-5/1% Fe₂O₃/12.1% P₂O₅

[0143] (b) 催化剂 I: 70% ZSM-5/1% Fe₂O₃/13.1% P₂O₅

[0144] (c) 催化剂 J: 70% ZSM-5/1% Fe₂O₃/14.1% P₂O₅

[0145] (d) 催化剂 K: 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/12% P₂O₅

- [0146] (e) 催化剂 L : 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/13.5% P₂O₅
 [0147] (f) 催化剂 M : 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/15% P₂O₅
 [0148] (g) 催化剂 N : 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/13% P₂O₅
 [0149] (h) 催化剂 O : 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/14.5% P₂O₅
 [0150] (i) 催化剂 P : 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/16% P₂O₅
 [0151] 催化剂的性能示于表 6 中。

[0152]

表 6

性能	单位	催化剂 H	催化剂 I	催化剂 J	催化剂 K	催化剂 L	催化剂 M	催化剂 N	催化剂 O	催化剂 P
表面积	m ² /g	265	235	223	256	236	220	252	234	220
沸石	m ² /g	221	206	191	221	206	198	214	208	195
基质	m ² /g	44	29	32	35	30	22	38	27	25
Al ₂ O ₃	wt%	14.704	13.449	13.613	13.534	13.219	12.473	12.283	12.403	11.465
Fe ₂ O ₃	wt%	1.338	1.209	1.301	2.607	2.659	2.649	3.994	4.151	4.12
Na ₂ O	wt%	0.155	0.147	0.14	0.137	0.133	0.125	0.141	0.14	0.119
P ₂ O ₅	wt%	10.426	12.443	14.061	11.361	13.002	14.717	12.796	13.668	15.546

[0153] 实施例 12

[0154] 以与 AuroraTM (一种获自 W. R. Grace & Co. -Conn. 的催化剂) 的共混物的形式在 ACE 型 AP 流化床微反活性装置于 527℃ 测试催化剂 D 和 H-P。在 100% 蒸汽气氛中于 816℃ 在流化床反应器中使 ZSM-5 催化剂蒸汽失活达 24 小时, 然后它们以 2 重量% 的 ZSM-5 水平与蒸汽失活的 AuroraTM 催化剂共混。在恒定的 ZSM-5 水平, 测试催化剂得到催化剂 D 和催化剂 H-P 的活性的归一化测量值, 所述催化剂包含不同水平的 ZSM-5。如实施例 3 所述进行 ACE 运行。ACE 数据 (表 7) 表明催化剂 H-P, 其具有大于 1% 的另加的铁, 相比于催化剂 D 所产生的那些, 制备了较高水平的丙烯, 所述催化剂 D 不包含大于 1% 的另加的铁。

[0155]

表7

	催化剂 H	催化剂 I	催化剂 J	催化剂 K	催化剂 L	催化剂 M	催化剂 N	催化剂 O	催化剂 P	催化剂 D	基础 催化剂
转化率, wt%	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
剂油比	5.80	6.33	5.71	5.53	5.88	5.25	5.91	5.68	5.70	5.64	5.76
氢气, wt%	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
乙烯, wt%	0.62	0.77	0.68	0.65	0.75	0.80	0.70	0.67	0.88	0.61	0.49
总干气, wt%	1.51	1.72	1.54	1.51	1.62	1.66	1.56	1.52	1.74	1.47	1.41
丙烯, wt%	7.72	8.73	8.22	7.80	8.33	8.76	7.93	7.98	9.08	7.60	4.83
总 C3s, wt%	8.65	10.18	9.23	8.76	9.41	9.82	8.94	8.92	10.24	8.53	5.57
总 C4+s, wt%	9.42	9.71	9.36	9.18	9.29	9.43	8.99	9.27	9.51	9.15	7.31
总 C4s, wt%	14.58	15.56	14.70	14.33	14.85	14.77	14.35	14.27	15.20	14.24	11.76
LPG, wt%	23.23	25.74	23.93	23.09	24.26	24.59	23.29	23.19	25.44	22.77	17.33
总液化气, wt%	24.74	27.95	25.47	24.60	25.89	26.25	24.85	24.71	27.18	24.24	18.74
C5+汽油, wt%	45.26	41.65	44.50	45.57	43.80	43.76	45.09	44.79	43.05	46.00	51.45
RON	93.64	93.66	93.89	93.70	93.82	93.76	93.66	93.68	93.73	93.73	92.10
MON	80.88	80.22	81.09	80.92	81.17	80.99	81.03	80.85	81.08	81.00	79.96
LCO, wt%	20.76	20.78	20.52	20.60	20.55	20.41	20.48	20.57	20.38	20.45	20.63
塔底, wt%	6.24	6.22	6.48	6.40	6.45	6.59	6.52	6.43	6.62	6.55	6.37
焦炭, wt%	3.01	3.40	3.04	2.83	3.32	3.00	3.07	3.50	2.78	2.76	2.81

[0156] 实施例 13(催化剂 R)

[0157] Fe_2O_3 和 P_2O_5 稳定的 ZSM-5 催化剂如下进行制备。氧化铁 (250g) 混合到 5453g 的去离子水中。随后,添加 1218g 的浓 H_3PO_4 (85%溶液)、2000g(干基)的 ZSM-5、91g(干基)的水合氯化铝、200g(干基)的 Catapal BTM氧化铝和 1700g(干基)的高岭土以构成浆液。然后,在 4- 升 Drais 介质磨中以 1.2 升 / 分钟的速率研磨浆液并且在 Bowen 喷雾干燥器中

喷雾干燥。在 400℃入口温度和 150℃出口温度下操作喷雾干燥器。在 593℃煅烧产物达 2 小时。这种样品称为催化剂 R, 其性能示于表 8 中。

[0158] 在测试前, 以如下方式使基础 FCC 裂化催化剂和两种 ZSM-5 催化剂 (催化剂 R 和 OlefinsUltra™, 获自 W. R. Grace & Co. -Conn. 的含 40 重量%的 ZSM-5 的添加剂, 其包含小于 1%的铁, 称为催化剂 Q) 失活。所用的基础裂化催化剂是 Libra™裂化催化剂 (获自 W. R. Grace & Co. -Conn.), 其首先分别用 3%环烷酸钒 / 戊烷和 8%辛酸镍 / 戊烷的溶液浸渍以早期润湿, 目标是 1000ppm 的 Ni 和 1000ppm 的 V。在闭炉中预处理样品, 然后进行浸渍步骤, 在浸渍步骤后进行后处理以烧掉溶剂。所述预处理和后处理程序都包括干燥步骤 (204℃, 达 1 小时) 和煅烧步骤 (593℃, 达 3 小时)。然后, 使用环丙烯蒸汽方法 (CPS) 在 788℃使处理后的样品失活达 20 小时。CPS 方法的描述已经公开在以下文献中: L. T. Boock, T. F. Petti, and J. A. Rudesill, " Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of FluidCatalytic Cracking catalysts, " Deactivation and Testing of HydrocarbonProcessing catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6。催化剂 Q 和 R 分别在流化床汽锅中于 816℃热液失活达 24 小时, 而没有添加任何的 Ni 或 V。

[0159] 约 70 重量%的 CPS- 失活的 Libra 裂化催化剂与 30%的单独失活的 OlefinsUltra™催化剂共混。同样地, 分别使用 CPS- 失活的 Libra 裂化催化剂和单独失活的催化剂 R, 制备 70/30 共混物和 85/15 共混物。新鲜的和失活的 Libra 催化剂、OlefinsUltra™催化剂 (催化剂 Q) 和催化剂 R 的性能报道于表 8 中。

[0160] 表 8

		基础催化剂	催化剂 Q ¹	催化剂 R
<u>新鲜性能</u>				
	Al ₂ O ₃ (wt.%)	48.7	27.7	22.4
	SiO ₂ (wt.%)	48.0	60.5	56.8
	Re ₂ O ₃ (wt.%)	2.03	0.03	0.03
	Na ₂ O (wt.%)	0.32	0.27	0.12
	SO ₄ (wt.%)	0.10	0.10	<0.01
	TiO ₂ (wt.%)	0.49	0.78	0.74
	Fe ₂ O ₃ (wt.%)	0.41	0.60	5.46
	P ₂ O ₅ (wt.%)	0.04	10.92	15.01
<u>表面面积</u>				
[0161]	总 (m ² /g)	364	145	112
	沸石 (m ² /g)	278	123	100
<u>失活性能</u>				
		1000/1000 ppm Ni/V CPS 787°C [1450°F]	24小时/816°C [1500°F] 100% 蒸汽	24小时/816°C [1500°F] 100% 蒸汽
	镍 (Ni) ppm	838	21	50
	钒 (V) ppm	990	50	40
<u>表面面积</u>				
	总 (m ² /g)	229	130	125
	沸石 (m ² /g)	165	87	94
	晶胞尺寸 Å	24.29	-	-

[0162] ¹OlefinsUltra™, 为获自 W. R. Grace & Co. -Conn. 的含 40 重量%的 ZSM-5 的添加剂, 其包含少于 1% 的铁。

[0163] 通过使用戴维逊循环提升管 (DCR) 在 FCC 装置中进行上述蒸汽 - 失活的催化剂的性能评估。这种装置的描述和操作已经在以下出版物中详细地论述: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, " Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit, " National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; 和 2) G. W. Young, " Realistic Assessment of FCC catalyst Performance in the Laboratory, " in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8。

[0164] 具有表 9 中所示性能的两种商业 FCC 进料的共混物用于测试。在各个试验中, DCR 是在“完全燃烧”的再生条件下操作的, 其中“完全燃烧”定义为其中添加到再生器的空气的量足以将用过的 FCC 催化剂上的全部焦炭物种转化为 CO₂ 的条件。

[0165] DCR 最初装有约 2000g 的各种催化剂共混物。所用的条件是提升管顶部温度为 545°C, 再生器温度为 727°C, 在再生器中具有 1% 的过量的 O₂ (并且在完全燃烧方式中操作)。有用产物的转化率是通过在引入到装置前改变进料预热温度而改变的。对于全部催化剂, 在各转化率下测定稳态收率。

[0166] 如在表 10 和图 1 与 2 中能够观察到的,含 30% 催化剂 R 的催化剂,相比于含 30% 催化剂 Q 的 Libra 催化剂 (OlefinUltra™),显示出在恒定转化率下明显较高的 C3 轻质烯烃收率 (图 1) 以及较高的相对于 LPG 的丙烯收率 (图 2)。含 30% 催化剂 Q 的催化剂和含 15 重量% 催化剂 R 的催化剂,在恒定的 LPG 下显示出略微不同的丙烯收率,但是后一催化剂中所存在的 ZSM-5,少于前一催化剂中所存在的 ZSM-5 的 50%。这组数据表明,相比于未添加 Fe_2O_3 的 ZSM-5 催化剂 (催化剂 Q) 来说,含铁的 ZSM-5 催化剂 (催化剂 R) 具有好很多的丙烯活性并且获得了较高的丙烯:丁烯比值。

[0167] 表 9

API 比重	24.2
K 因子	11.95
硫	0.373
总氮	0.08
康拉逊残炭	0.91

[0168]

模拟蒸馏, Vol. %	
IBP	227°C [441°F]
10%	362°C [683°F]
30%	411°C [772°F]
50%	447°C [837°F]
70%	487°C [909°F]
90%	548°C [1018°F]
FBP	623°C [1154°F]

[0169] 表 10

	30% 催化剂 Q	30% 催化剂 R	15% 催化剂 R
转化率 78%			
H ₂ 收率 wt%	0.08	0.09	0.08
CH ₄ 收率 wt%	1.01	0.94	0.99
C2 wt%	0.64	0.60	0.62
C2= wt%	1.40	1.69	1.36
总 C3 wt%	12.64	14.14	12.30
C3= wt%	11.47	12.90	11.19
[0170] 总 C4 wt%	16.19	16.54	15.97
总 C4= wt%	11.90	12.28	11.89
C3=/总 C4=	0.96	1.05	0.94
LPG (wt.%)	28.83	30.68	28.27
汽油 wt%	41.93	39.72	42.53
研究法辛烷值	96.15	96.54	96.31
LCO wt%	16.01	15.87	16.05
塔底 wt%	5.99	6.13	5.95
焦炭 wt%	4.01	4.19	4.05

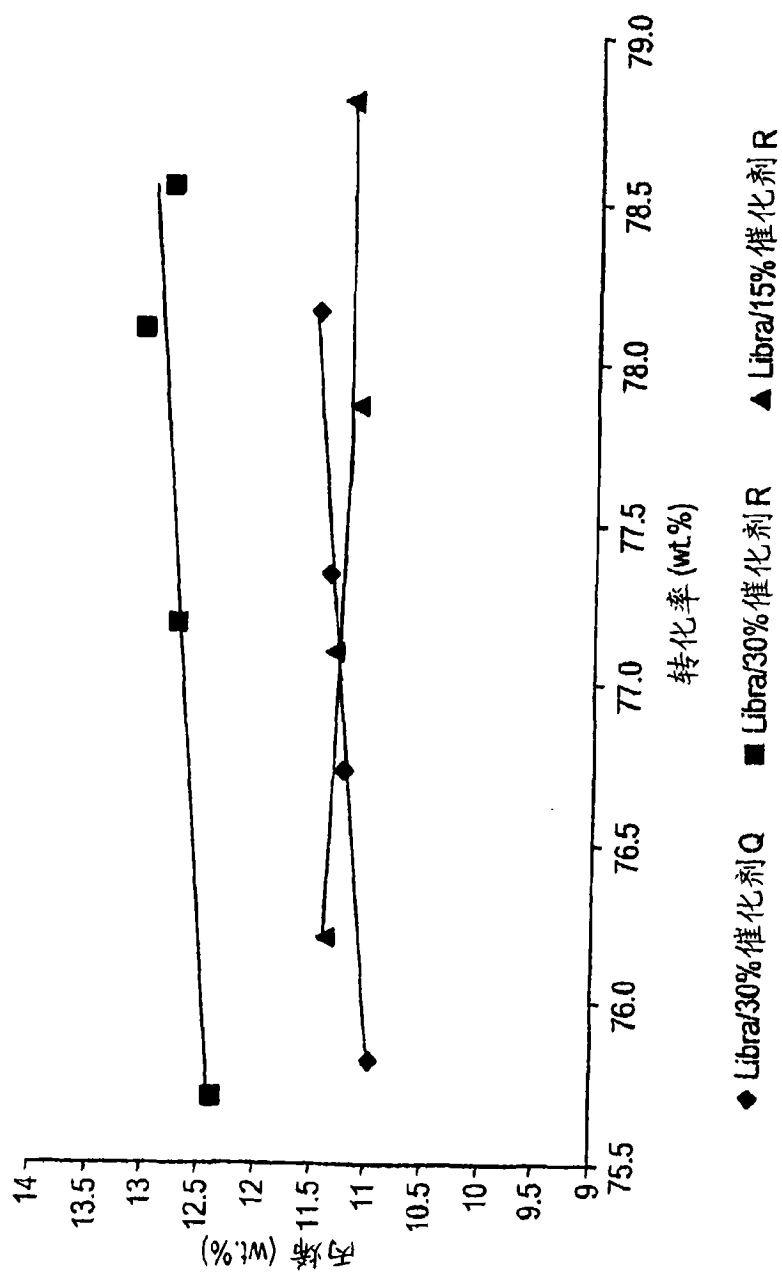


图 1

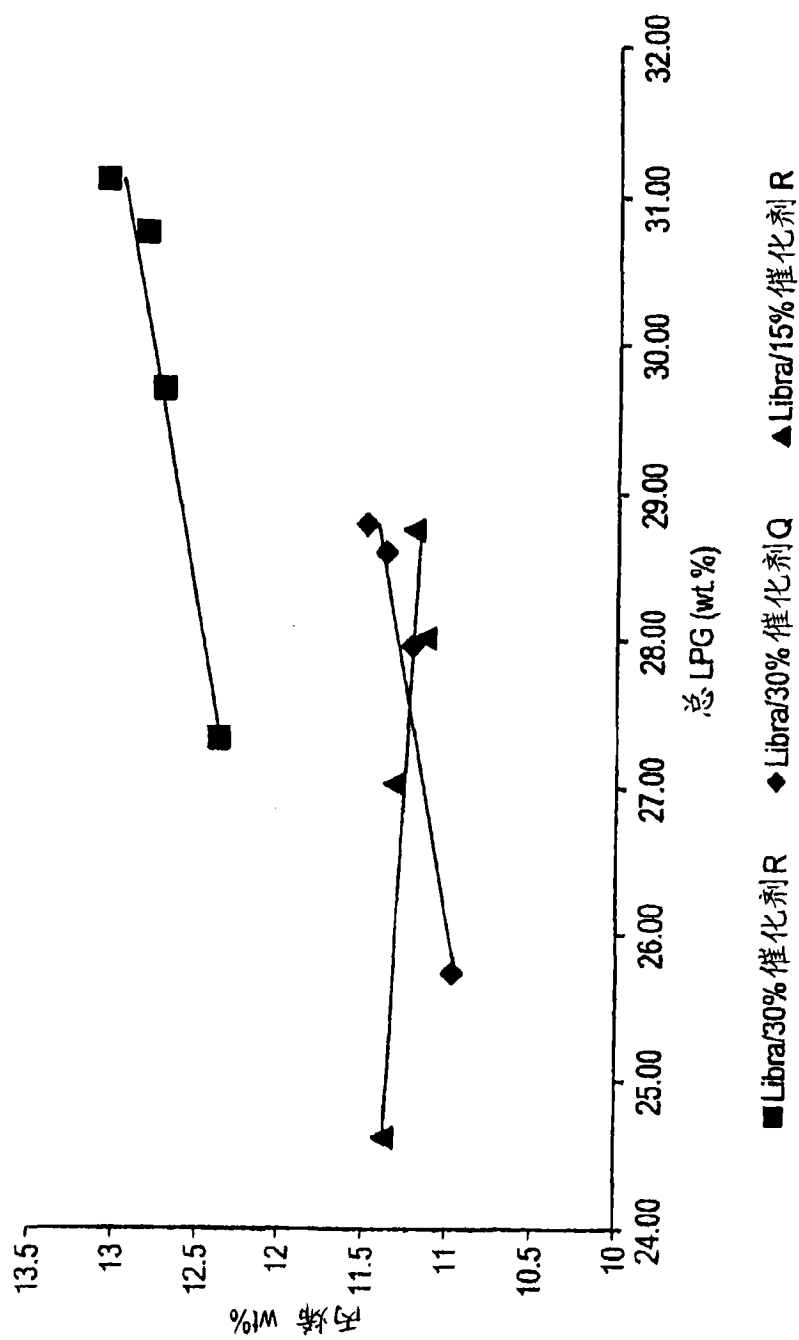


图 2