



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107626340 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201710839973.8

B01J 37/00(2006.01)

(22)申请日 2012.03.16

C10G 1/08(2006.01)

(30)优先权数据

C10G 3/00(2006.01)

61/465,390 2011.03.19 US

C10G 11/18(2006.01)

(62)分案原申请数据

201280024278.1 2012.03.16

(71)申请人 匡特科技有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 奥古斯托·R·基尼奥内斯

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司
42104

代理人 樊戎

(51)Int.Cl.

B01J 29/08(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

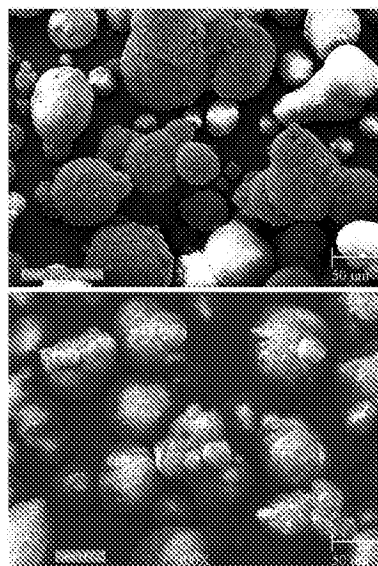
权利要求书2页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

通过去除和改变有害颗粒改进烃类转化催化剂配方的方法以及改变部分的重复利用

(57)摘要

一种改进的烃类转化催化剂,该催化剂通过采用不同方式去除和改变不利的大和/或小颗粒部分获得。这种改变后的部分可以在相同或相似的过程中重新使用。改进的催化剂有利于许多各种不同的烃类转化过程。



1. 一种制备改进的喷雾干燥流化烃类转化裂化催化剂的方法,包括:
提供喷雾干燥流化烃类转化裂化催化剂颗粒;
去除超过50%的大于阈值的颗粒,所述阈值为70微米,从而产生所述改进的喷雾干燥流化烃类转化裂化催化剂以及具有大于70微米的颗粒的催化剂部分,其中,大于所述阈值的所述催化剂部分被处理,使得其平均粒径减小至少10微米。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,大于所述阈值的所述催化剂部分被处理,使得其平均粒径减小至少10微米,并且被处理的所述催化剂与另一催化剂或催化剂组成重新混合。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述粒径的减小通过研磨操作实现,以生产研磨后的产物。
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,全部或部分研磨后的产物被重新分级,以去除小于最小值的颗粒,优选地,所述研磨后的产物中小于所述最小值的微粒被再次研磨至小于10微米,然后与其他催化剂组合物结合,形成平均粒径大于所述最小值的喷雾干燥产物。
5. 根据权利要求1所述的方法,还包括:所述方法通过去除超过50%的小于最小阈值的颗粒和超过50%的大于最大阈值的颗粒,所述最小阈值等于或小于41微米、优选31微米,所述最大阈值等于或大于70微米、优选大于89微米。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,大于所述阈值的颗粒按照权利要求2、3或4中的方式处理,优选地,粒径减小过程产生的微粒通过气筛、筛选或者类似过程去除。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所有的或部分所述微粒被再次研磨,以使它们能够被重新喷雾干燥成有用的产品。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂采用物理筛选过程分开。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述催化剂先通过气筛分离,然后通过物理筛选分离过程进一步分离为一个或多个部分。
10. 根据权利要求1所述的方法,应用于用来制备“原位”烃类加工催化剂的喷雾干燥催化剂前体,以获得改进的“原位”烃类转化催化剂。
11. 根据权利要求5所述的烃类转化裂化催化剂组合物,其特征在于,添加具有较小经济价值的微粒以提高配方的流化特性。
12. 根据权利要求11所述的催化剂组合物,其特征在于,所述最小阈值和所述最大阈值选自:
 - (i) 所述最小阈值为20-50微米,所述最大阈值为70-110微米;
 - (ii) 所述最小阈值为40微米,所述最大阈值为90微米;
 - (iii) 所述最小阈值有选为30微米,所述最大阈值优选为90微米;
 - (iv) 所述最小阈值优选为30微米,所述最大阈值优选为100微米。
13. 根据前述任一项权利要求所述的烃类转化裂化催化剂组合物,应用于用来制备改进的“原位”催化剂的喷雾干燥中间产品。
14. 一种使用前述任一项权利要求所述的改进的烃类转化裂化催化剂组合物的过程,其特征在于,所述过程选自:
 - (i) 烃类转化过程;

- (ii) 改进的硫化催化裂化过程；
- (iii) 深度催化裂化过程；
- (iv) 生物质转化过程；
- (v) 石脑油裂解过程。

通过去除和改变有害颗粒改进烃类转化催化剂配方的方法以及改变部分的重复利用

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求2011年3月19日提交的名称为“通过去除和改变原催化剂中的大颗粒而具有改进的性能的催化剂”的美国临时申请No. 61/465,390的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 通过去除烃类转化催化剂中粒径小于最小尺寸阈值和大于最大尺寸阈值的颗粒来对其进行改良,这样,增大的平均粒径能够使催化剂在转化反应中的可接近性或者扩散有所改进。

背景技术

[0004] 本发明涉及烃类转化催化剂。烃类转化催化剂是用来实现产量方面的更高效率和/或实现对提高烃类价值的化学反应的选择性的原料。使用这种催化剂的一个例子是炼油厂的FCC (Fluid Catalytic Cracking, 流化床催化裂化) 过程。在FCC过程中,沸点通常高于650°F的烃原料与粉状的催化剂反应,产生大量的高价值产物,包括汽油、轻循环油、重循环油、液化石油气和其他轻气体。与不使用催化剂的同样的反应相比,催化剂提高了产物的产率。

[0005] 本发明关注在业内被称为“流固”催化剂的烃类转化催化剂以及用作这种催化剂的组成的原料。这种催化剂是这样设计的,即使催化剂是固态的(固态颗粒),但是在足够的流化介质(例如水蒸气、空气)中其表现和液体一样。一般而言,烃类转化催化剂颗粒的平均粒径为60-90微米。这种催化剂的两个重要的参数是粒径小于20微米的总颗粒的重量百分数和粒径小于40微米的总颗粒的重量百分数。

[0006] 第一个参数(小于20微米)作为损失或有可能损失的象征十分重要,因为烃类转化系统通常被设计成在约20微米处效率会有一个分界,而小于20微米的颗粒难以防止其逸出到大气中,因此很可能出现环境问题。这种损失在经济方面和环境方面都是不利的。气旋系统或者旋风分离器、和空气分离器是业内用来分离具有不同物理性质的材料常用的装置。特别地,气旋可以分离具有不同粒径、密度、相对质量或者它们的任意结合的固体混合物。小于20微米的颗粒从空气气旋过程中快速遗失,被下游的高效系统捕获或者排放到大气中。第二个参数(0-40微米的含量)也很重要,因为20-40微米范围内的颗粒对烃类转化系统中的流化作用很重要。由小颗粒组成相对较低造成的流化作用差可能导致催化剂循环降低或流化床不稳定。

[0007] 烃类转化催化剂的化学性质是本领域技术人员熟知的。这种催化剂通常包含一种或多种形式的Y沸石(RE-Y, USY, RE-USY, CREY等等)作为其活性和选择性的主要来源。一些其他沸石,例如ZSM-5可以作为催化剂的固有成分或者作为独立的添加颗粒加入,以改变其选择性。有时候会加入具有不同属性的氧化铝或者二氧化硅氧化铝来增加催化剂转化重分

子的活性(底部残留物改质(bottoms upgrading))。粘土被用作辅助催化剂的化学和物理性质的填充物。粘结剂,一般为二氧化硅(硅溶胶)或者水合氯化铝(aluminum chlorhydrol)(铝溶胶)的低分子低聚物通常被添加到混合物中,采用或不采用后处理步骤来调整化学成分并设定期望的选择性,该混合物被喷雾干燥形成运去使用的颗粒。另一种市售烃类转化催化剂,所谓的“原位”技术,采用预先成型的喷雾干燥高岭土颗粒和其他材料(例如二氧化硅和氧化铝),并对它们进行化学处理,以形成基于Y沸石的烃类转化催化剂。

[0008] 固体烃类转化催化剂通常由包含所期望成分的混合物的喷雾干燥料浆制备,如上所述,这些成分包括Y沸石、粘土、氧化铝、以及基于硅溶胶、铝溶胶或者两者的混合物的粘结剂。在一种特定工艺中,易胶溶的氧化铝本身作为主粘结剂。在另一种工艺中,包含在特定条件下处理过的粘土的颗粒通过喷雾干燥形成,然后被进一步处理产生Y沸石。其它成分,例如二氧化硅或者氧化铝、或者两者,可以添加到粘土中,以获得特定的性质。

[0009] 通常,料浆被喷雾干燥形成差不多是球形的颗粒。喷雾干燥原料的粒径分布是随喷雾干燥条件以及料浆的性质和成分变化的。总的来说,期望的属性包括:(1) 0-20微米范围内的颗粒的量最小,(2) 20-40微米范围内的颗粒占10-20%,以及(3) 平均粒径分布在65-85微米。一般而言,烃类转化催化剂被制备成由料浆属性和喷雾干燥条件决定的连续的粒径以及成分。在一些情况下,可以采用空气分级器来去除较小的颗粒,达到一定的标准。通常,0-40微米颗粒的含量可以使用空气分级器控制,但是该操作成本很高,这是因为分级器的效率较低,并且,为了达到标准,有价值的催化剂常常在该操作中丢失。

[0010] 烃类转化过程中发生的化学反应可能是扩散受限的。一般而言,这些反应被定义为这样的反应,在该反应中,反应物到催化剂颗粒中的传质限制了反应效率。在工业化生产过程中,会发生许多反应,一些反应是扩散受限的,另一些不是扩散受限的。另一种定义这种反应的方式是反应量或者产物产率取决于固体催化剂的粒径。“扩散受限”的条件也是许多其他催化过程所共有的。例如,含镍的烃大量地并且主要在FCC催化剂颗粒的外表面上反应。这导致大多数镍沉积在颗粒表面。颗粒的总的外表面面积(颗粒的半径的函数)的分析显示,在这些例子中,由于较小的颗粒单位体积的外表面面积较大,所以镍将优先沉积在较小的颗粒上。扩散受限因而传质很关键的重要的烃类转化过程包括固-液/固-固反应,例如那些与固体催化剂颗粒接触的用于木头或纤维原料的生物质转化的反应。此外,接触时间很短的其他反应也可以被定义为扩散受限反应。

[0011] 正如镍沉积在烃类转化催化剂颗粒上是受粒径影响的一样,许多其他反应(一些是期望的,一些是不期望的)也取决于烃类转化催化剂的粒径。

[0012] 一般而言,烃类转化催化剂的催化剂成分具有相同的粒径。在其包含添加剂混合物时,这些添加剂可以在粒径分布上有细微差别。然而,烃类转化催化剂和到目前为止使用的添加剂的一个明显特征是具有连续的、平稳的粒径分布。

[0013] 在解释用来描述本发明的词时,需要重点考虑用来测量烃类转化催化剂的粒径分布的不同技术。当提到粒径分布时,本发明的讨论是指采用物理方法(例如筛网)测得的实际物理尺寸,在该物理方法中,在最小化结块或者摩擦之后,通过颗粒是否能够在除了重力和振动以外,不受大的外力作用的情况下穿过筛网来测量粒度级(fractions)。在本领域技术人员熟知的光散射方法中,根据实验的数学运算,粒径分布是连续的。这种连续是一种粗略估计,而这正是光散射技术的一个限制。

[0014] 总的来说,本发明的过程和产生的催化剂配方去除了两个主要的约束,因此提高了固体烃类转化催化剂的价值。在需要接触时间短来优化反应的化学反应中,大颗粒对最大分子的处理是不利的。大分子不能有效地转移到颗粒内部并从颗粒内部转移,并且大颗粒的总外表面面积基本上小于具有较小粒径的同量催化剂的总外表面面积。然而,去除大颗粒导致较小颗粒聚集。如果小于最佳最小阈值的颗粒的初始含量低于其最佳值,那么这种较小颗粒的聚集是有利的。然而,如果存在太多的催化剂微粒,因此这些颗粒不能被完全被设备挡住,那么较小颗粒的聚集也可能是有害的。因此,催化剂组合物可能也需要将较小颗粒去除,以优化其性能。在考虑催化剂的价值时,为了提高商业上的可行性,被去除的颗粒需要在其他或者相同的过程中重新使用。若去除的大颗粒能够减小尺寸而去除的较小颗粒能够通过重新喷雾干燥转变为较大的颗粒,则可以实现最大回收。

[0015] 这种关于控制粒径的改进是业内所不知道的,并且在此之前也没有被尝试过。通过气筛去除微粒以减小微粒的损失是本领域已知的。但是,与本发明不同的是,有助于控制过程中的物理损失的这种操作形成了大颗粒浓度较大的催化剂,该催化剂通常对系统的整个催化性能是不利的。分级的微粒作为流化辅助的用途也是业内公知的,但是,本发明的涉及到去除并再处理催化剂系统中的大颗粒的过程是现有技术所不知道的。相反,虽然本领域的专家承认扩散限制,但是到目前为止本领域进行的主要工作是在主要限制为分子级的假设下进行的,在该假设中,催化剂的孔结构就是该限制。本发明清楚显示了,与这种公众普遍接受的观点相反,在一些情况下,扩散限制是往返所述催化剂颗粒的传质现象。这种扩散限制是微米级的,而不是本领域普遍假设的分子级的。分子考虑暗示了扩散限制是纳米级或者埃级的。本发明清楚地证实了之前所不知道的并且不能预期的产量结构的改进。数十年来,现有技术关注的都是改进催化剂的孔结构,而不是本发明中较大等级的传质现象的改进。

发明内容

[0016] 本发明提供了一种制备用于烃类转化过程的喷雾干燥催化剂组合物的方法。该方法包括去除大于指定阈值的颗粒中的超过50%的颗粒和小于指定阈值的颗粒中的超过50%的颗粒,并重新处理被去除的颗粒以减小其粒径,以使其能够在相同或相似的过程中使用。喷雾干燥催化剂组合物可以是新鲜组合物、平衡组合物或者新鲜组合物和平衡组合物的组合。

[0017] 催化剂组合物中大于指定阈值的颗粒可以通过任何实用方法来去除,包括风筛或筛选,或者风筛和筛选的结合。指定阈值可以是110微米、100微米、90微米、80微米、70微米、60微米、50微米、40微米、30微米或者20微米。烃类转化过程的反应率或者产率取决于粒径。

[0018] 本发明还提供了一种用于依赖粒径的烃类转化过程的复合催化剂组合物。催化剂的大于阈值的部分可以通过研磨介质处理,以减小其粒径。特别有用的是允许控制研磨介质和催化剂的停留时间或者接触时间的粉碎机(mills)或研磨机(media mills)。在本发明的一个优选实施例中,与空气分级器连接的干燥研磨机被用来控制催化剂的研磨度。控制研磨度是为了最小化小于20微米的颗粒的形成。在本发明的另一实施例中,催化剂组合物中未使用的颗粒,特别是那些小于20微米的颗粒,通过任意的复合/附聚法,例如喷雾干燥、挤压成形和本领域已知的其他常用的附聚法,再形成成为较大的颗粒。

- [0019] 说明书附图
- [0020] 图1为未改变的新鲜FCC催化剂的照片。
- [0021] 图2为保留在95微米筛上的新鲜FCC催化剂的照片。
- [0022] 图3为通过95微米筛的没有较小的微粒的新鲜FCC催化剂的照片。
- [0023] 图4为大于95微米的部分研磨后的照片。
- [0024] 图5为通过气筛去除微粒后的最终的FCC催化剂产品的照片。
- [0025] 图6为研磨步骤产生的微粒的照片。
- [0026] 图7为采用ACE装置进行的测试的结果的曲线图。

具体实施方式

[0027] 一些工业过程中的大量反应依赖于催化剂的粒径。本发明特别重视的包括FCC(流化催化裂化)、DCC(深度催化裂化)、生物质催化转化(BIOMASS Catalytic Conversion)、石脑油裂化为石蜡、和其他烃类转化过程。在这种对粒径分布敏感的烃类催化转化过程中使用的催化剂的现有催化剂制造方法,对形成的大颗粒的数量没有一个好的控制。典型地,商用流化催化剂(通常由喷雾干燥机制备)包括占其重量大约20-40%的粒径大于100微米的大颗粒。这种大颗粒占有大比例对于该过程的高效运行是不利的,因此对于催化剂组成物而言不是最有利的。

[0028] 已经发现的是,大的催化剂颗粒不利于受限扩散反应。本发明通过提供一种采用去除大于指定阈值的颗粒来制备具有改良的性能的催化剂的方法解决了这个问题。还可以知道的是,虽然从催化和流化角度来说,20-40微米范围的微粒是合适的,但是许多商业反应器不能有效保留这些颗粒,这些微粒中的很大比例都在该过程中遗失,并且必须被捕获,以避免这种颗粒被排放到环境中。此外,下游装置,例如功率回收透平(power recovery turbines)对于影响它们的催化剂颗粒的总量十分敏感,当受到从该过程中损失的微粒的影响时,可能会产生负面影响。

[0029] 当使用新鲜催化剂时,丢掉产品的20-40%(例如前述大颗粒)在商业上是不可行的。本发明通过在最小化损失的情况下对大颗粒进行减小粒径的再处理来解决这个问题。本发明的这些催化剂组合物的应用包括对粒径敏感的任何烃类转化过程。

[0030] 本发明的适用范围非常广泛。本发明适用于人任何以及所有对粒径敏感的烃类转化过程,包括但不限于使用最优平均粒径在20微米到100微米之间的催化剂的烃类转化过程。这些过程包括但不限于流化催化裂化、生物质转化(尤其是那些以将固体生物质研磨成小颗粒开始的生物质转化)、石脑油裂解为低碳烯烃(light olefins)和聚合反应。

[0031] 本发明还发现,催化剂组合物还需要去除较小的颗粒,以优化其性能。特别是当催化剂的价值很高时,在本发明中,为了提高商业上的可行性,去除的颗粒可以在其它或者同样的过程中重复利用。在本发明中,如果减小去除的大颗粒的尺寸并通过重新喷雾干燥将较小的颗粒转变为较大的颗粒,即可实现最大限度的回收利用。

[0032] 在本发明的一个优选的实施例中,一个典型的流化烃类转化催化剂将通过以下方式改变:

[0033] a) 通过物理筛选、风筛或者两者的结合去除粒径大于最大阈值(通常为80-105微米)的大多数颗粒;

[0034] b) 通过物理筛选、风筛或者两者的结合去除粒径小于最小阈值(通常为20-40微米)的大多数颗粒;

[0035] c) 作为所述方法的一部分,在控制粒径小于限定的最小阈值的微粒的产生的情况下,减小去除的大颗粒的粒径以提高扩散特征。在最小化小于最小阈值(通常为20-40微米)的微粒的产生的同时,平均粒径应该减小至少10微米,优选为大于30微米。

[0036] d) 作为所述方法的另一部分,从粒径减小过程中产生的以及原始催化剂中的小于最小阈值的大多数颗粒将被收集并送去进一步研磨至平均粒径小于10微米,优选小于5微米,它们将与合适的粘结剂和其他典型的催化组成结合,以进行喷雾干燥。

[0037] e) 另外,被认为适用于相同的过程的研磨后的颗粒以及那些从微粒的干燥喷雾过程收集的颗粒可以与原始的或其他相似的催化剂混合以最大限度的回收利用。

[0038] 当然,上述描述仅为一个优选的实施例,本发明的其他优选实施例可以省略上述一个或多个处理步骤。

[0039] 在另一实施例中,起始物料可以不是已完成的催化剂,而是一种中间产品。例如,在催化剂工业中,尤其是在亚洲,某些供应商目前采用原位技术制备催化剂就属于这种情况。在这种情况下,在本发明中,在结晶和完成步骤之前,就对微球体进行了粒径选择。在这种情况下,通常无化学活性的微球体与完成的催化剂混合,最大化大于最小阈值的活性颗粒的含量具有重大的商业价值,而小于最小阈值的颗粒可能是无化学活性的粘土或者较便宜的配方,包括但不限于ECAT。下面的例子证明了本发明的两种应用。这些例子仅为本发明的说明,本发明并不限于应用在这些例子中。

[0040] 实施例1

[0041] 新鲜催化剂

[0042] 一种具有典型粒径分布(PSD, Particle Size Distribution)的新鲜催化剂被用作起始物料(starting material)(APS68微米)。然后,通过市售的具有95微米筛网的筛子分离催化剂的较粗的部分。这样会得到原始样本的约35%。在筛选之前,先对微粒进行气筛以加快筛选过程。

[0043] 然后,留在筛网上的原料被送至包含5加仑陶瓷球(直径为1.8-2.7mm)的与空气分级器连接的介质流体研磨机(media fluid mill)。该系统可以选择再循环被研磨产物,以控制催化剂在研磨机中的研磨程度(severity)或者停留时间。再循环倍率越高,研磨速度越低。在一个优选实施例中,小于20微米的颗粒的形成被降至最小。图1显示了分离前的起始物料。

[0044] 实施例2

[0045] 平衡催化剂

[0046] 采用95微米的筛网筛选平衡催化剂,以去除其较粗的部分。然后,较粗的部分被送进填充有陶瓷介质的UFG研磨机。产品在不同的速度下再循环,以改变研磨步骤的研磨程度。送到研磨机的起始物料的平均粒径为103微米。

[0047] 下表显示了测量微粒的产生和平均粒径的不同实验的结果。为了改变研磨程度,下面参数被改变:

[0048] UFG研磨机的转速在150-250rpm之间变化。

[0049] 給料速率为841b/hr-2201b/hr。

[0050] 平衡催化剂

[0051]

	初始	大于95 μm	测试1	测试2	测试3	测试4	测试5	产物
APS, μm	79	130	114	102	40	68	85	73
<20 μm	0	0	0	1.5	25	8	5	2
<40 μm	6	0	4	14	50	20	13	10
<95 μm	67	8	28	44	95	80	63	79

[0052] 该表中的粒径采用光散射测得。如上所述,这些实验并不能以绝对方式反应实际尺寸。这些实验代表该测量技术限制下的有效趋势。

[0053] 如图1所示,本发明改变的起点是催化剂的生产过程。在通过筛选去除大于95微米的颗粒后,大颗粒保留在筛网上,如图2所示。

[0054] 图3中显示了去除较小的微粒后的小于95微米的颗粒。在大于95微米的颗粒被研磨后,其外观如图4所示。

[0055] 通过气筛去除微粒后的最终产物催化剂如图5所示,研磨步骤产生的微粒如图6所示。

[0056] 图7用图表描述了从标准FCC催化剂中去除大于95微米颗粒的结果。三角形表示根据本发明的一个优选实施例的应用完成的催化剂。

[0057] 根据专利法,我描述了我的发明并公开了我目前认为最佳的实施例。权利要求中限定的发明都是可以实现的,并不是仅说明书中描述的发明可以实现。

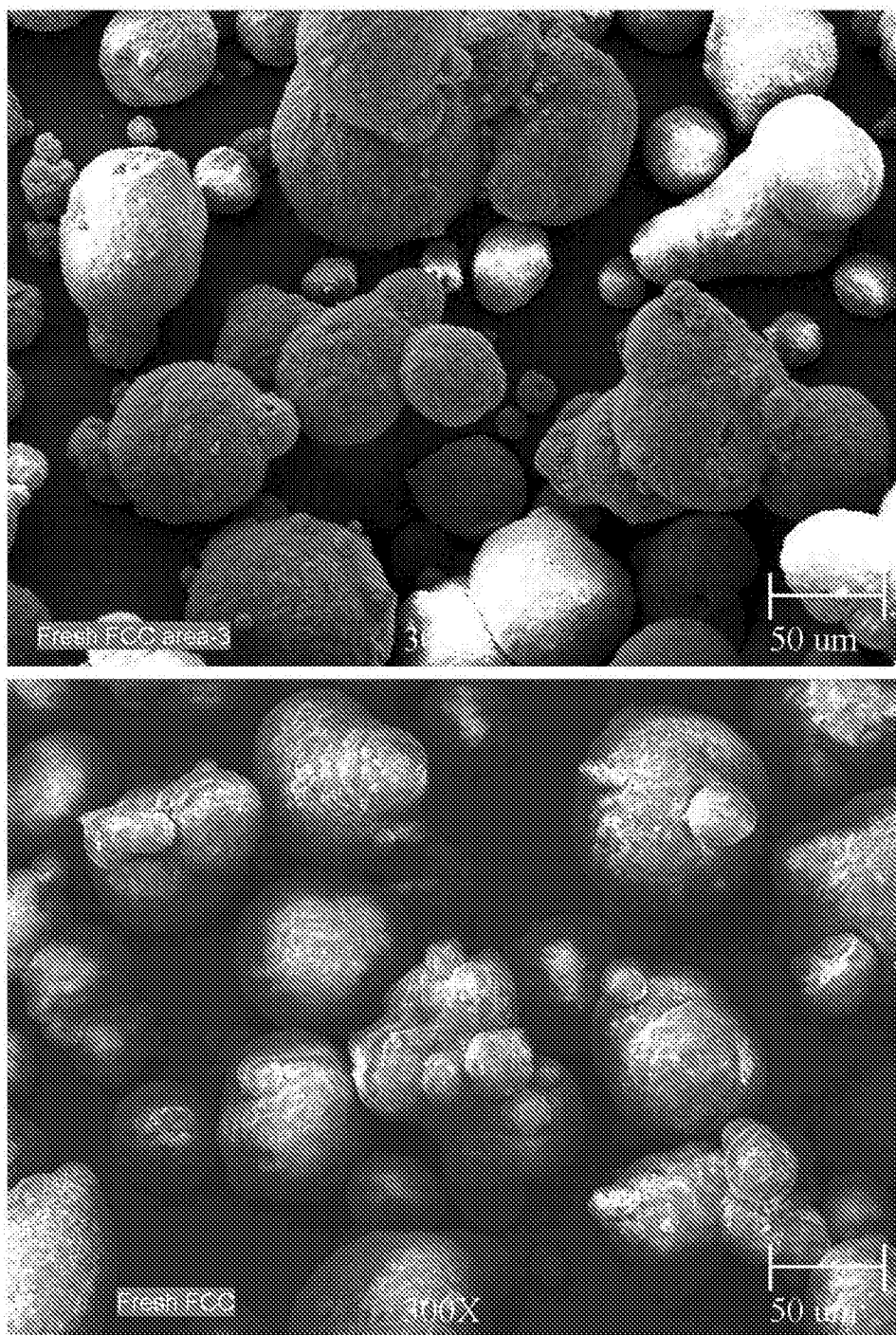


图1

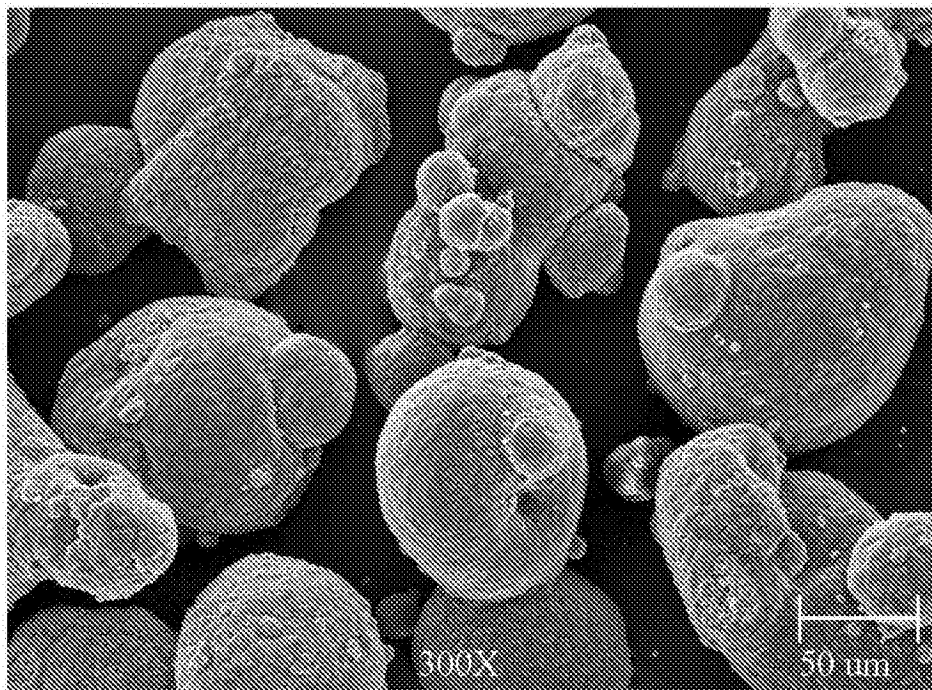


图2

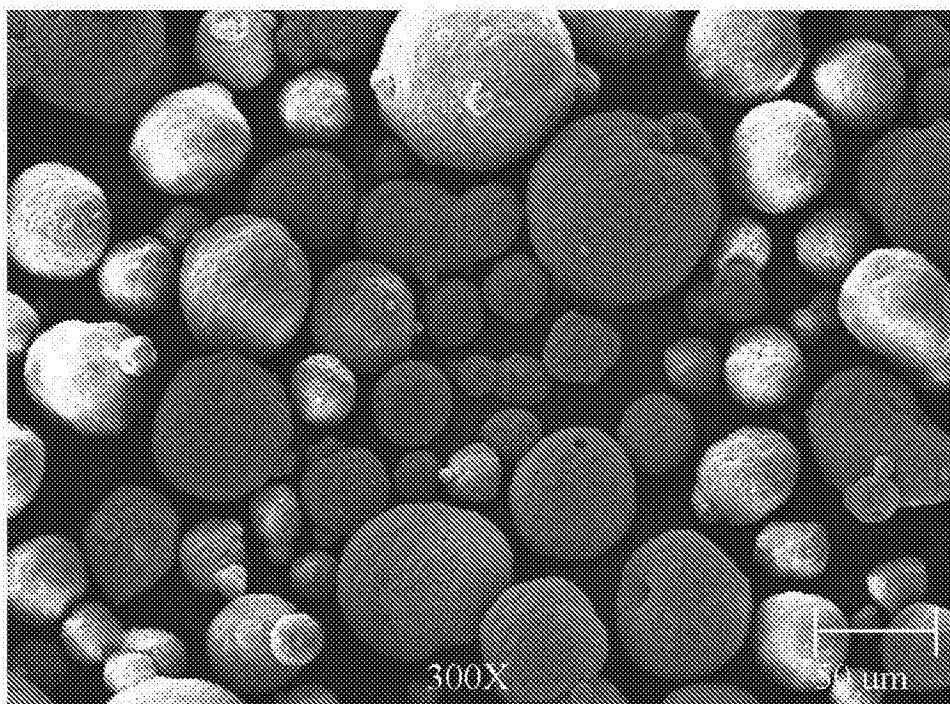


图3

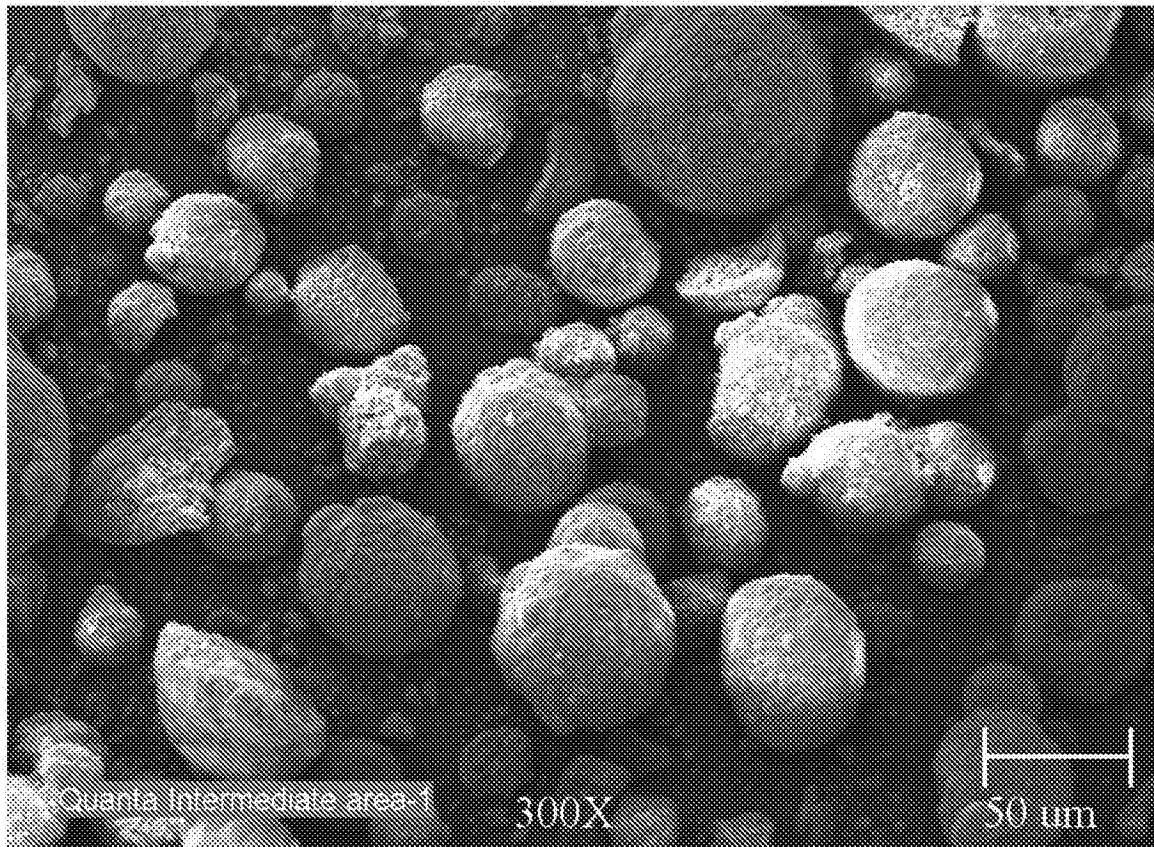


图4

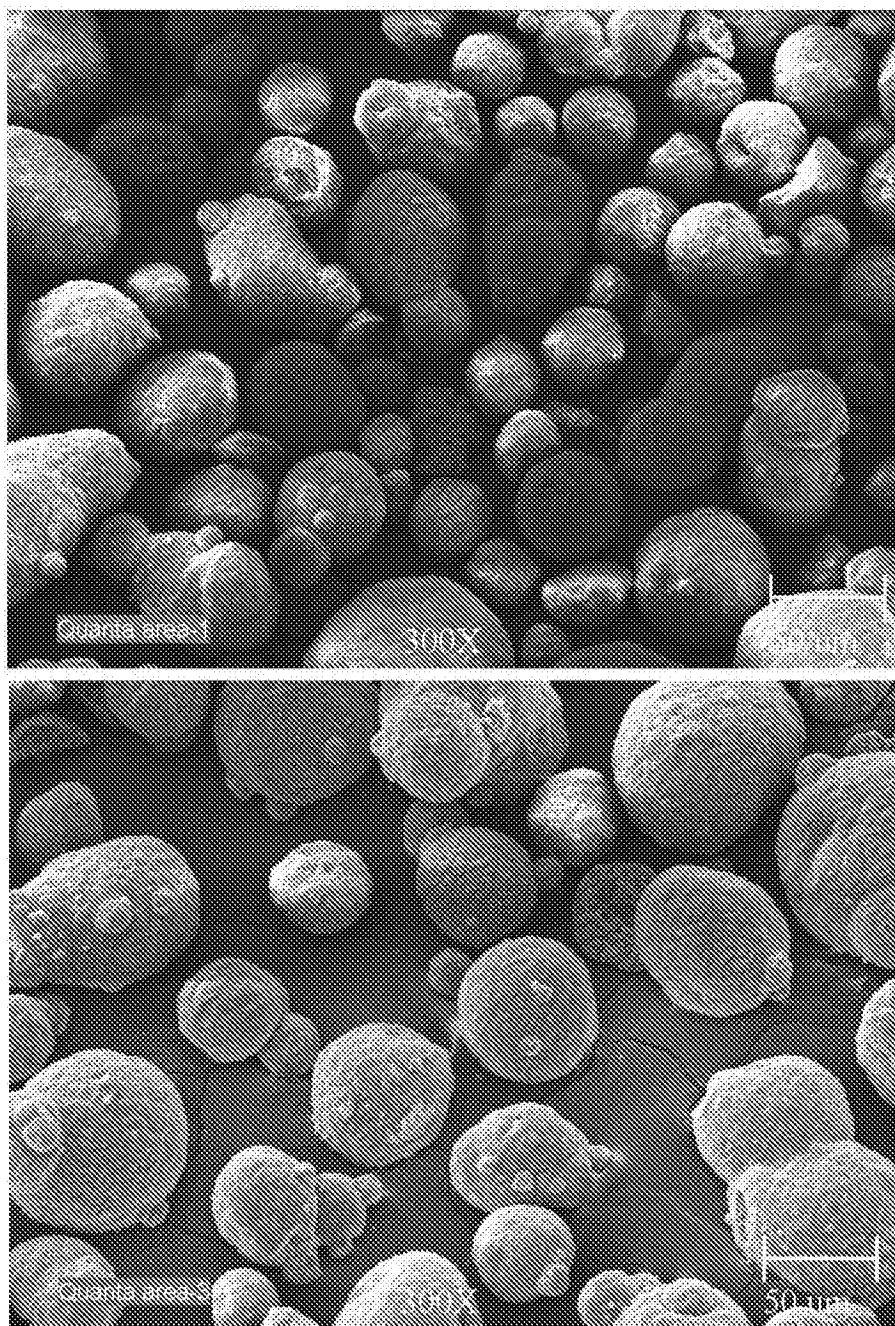


图5

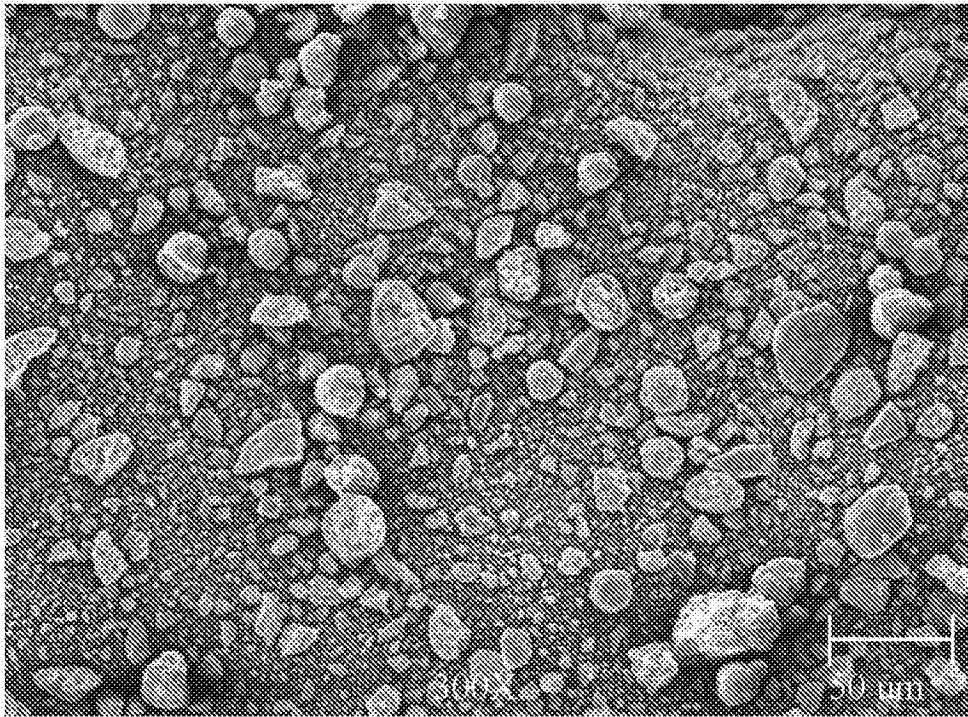


图6

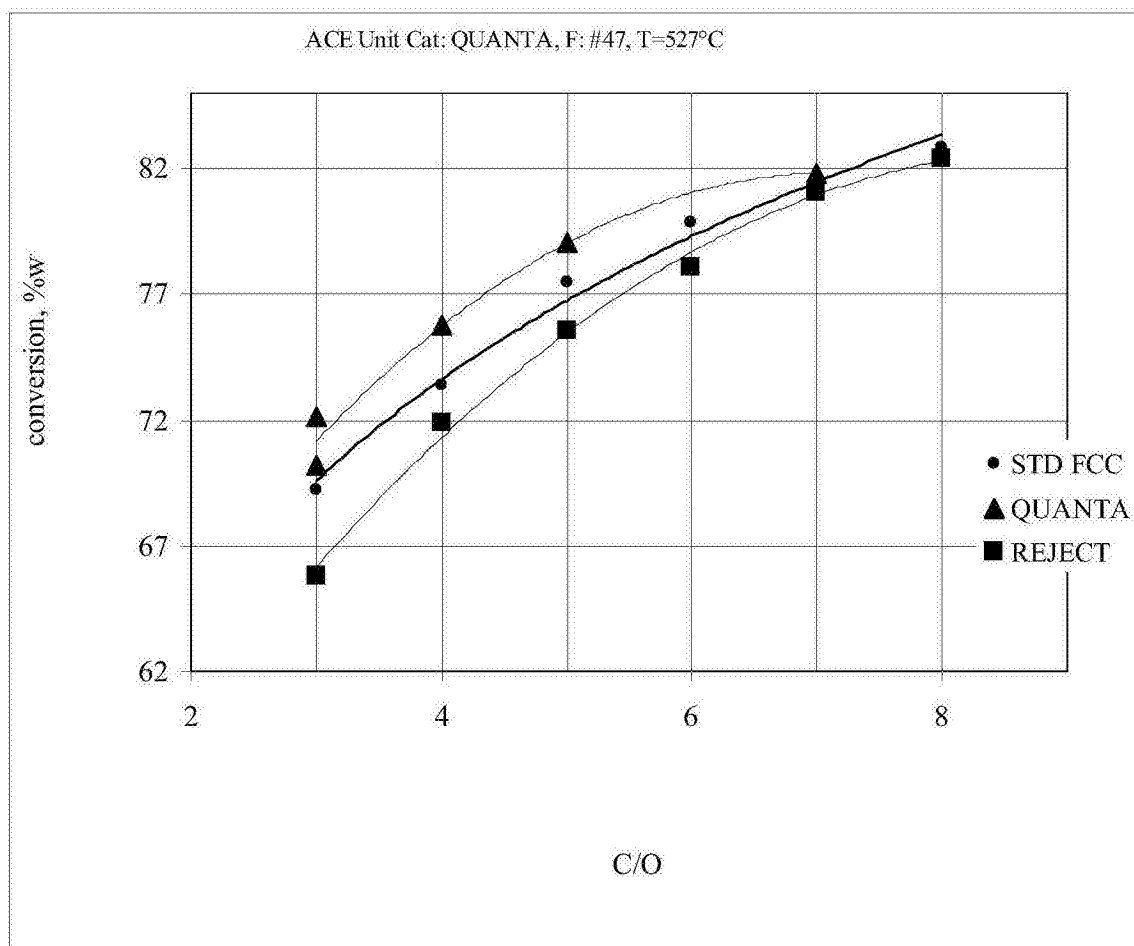


图7