



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110268039 A

(43)申请公布日 2019.09.20

(21)申请号 201880011038.5

(22)申请日 2018.02.16

(30)优先权数据

62/462,691 2017.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/018494 2018.02.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/156431 EN 2018.08.30

(71)申请人 沙特阿拉伯石油公司

地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 阿伦·奇·阿卡

阿纳斯·萨利赫·阿齐利

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理
事务所(普通合伙) 11435

代理人 胡少青 郭栋梁

(51)Int.Cl.

C10G 11/05(2006.01)

B01J 29/40(2006.01)

B01J 29/70(2006.01)

B01J 29/80(2006.01)

C10G 11/18(2006.01)

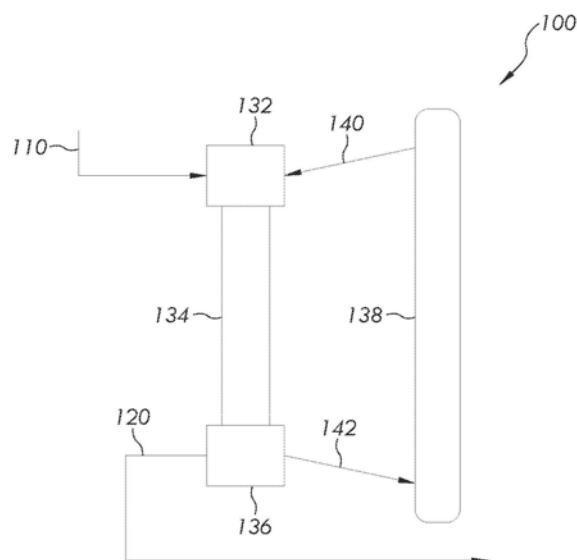
权利要求书2页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

利用裂化催化剂裂化烃流的系统和方法

(57)摘要

根据一个或多个实施方案,烃进料流可以通过包括使烃进料流与反应器单元中的裂化催化剂接触的方法裂化。烃进料流可具有至少40度的API比重。所述裂化催化剂可包含一种或多种粘合剂材料、一种或多种基质材料和*BEA骨架型沸石。



1. 一种裂解烃进料流的方法,所述方法包括:

在反应器单元中使所述烃进料流与裂化催化剂接触,其中所述烃进料流的API比重为至少40度,并且其中所述裂化催化剂包含:

其量为总裂化催化剂的5重量%至35重量%的一种或多种粘合剂材料;

其量为总裂化催化剂的25重量%至65重量%的一种或多种基质材料;和

其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的*BEA骨架型沸石,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少80重量%是*BEA骨架型沸石。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述烃进料流的API比重为45度至65度。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中*BEA骨架型沸石的量为总裂化催化剂的30重量%至45重量%。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述一种或多种基质材料是高岭土。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述催化剂与油的重量比为7-10。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述烃进料流与所述裂化催化剂的所述接触产生包含至少20重量%的选自乙烯、丙烯和丁烯的轻质烯烃的产物流。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,还包括在200℃至400℃的分馏温度下分馏原油以形成所述烃进料流。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述*BEA骨架型沸石包括β沸石。

11. 一种裂解烃进料流的方法,所述方法包括:

在反应器单元中使所述烃进料流与裂化催化剂接触,其中所述烃进料流的API比重为至少40度,并且其中所述裂化催化剂包含:

其量为总裂化催化剂的5重量%至35重量%的一种或多种粘合剂材料;

其量为总裂化催化剂的25重量%至65重量%的一种或多种基质材料;

其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的*BEA骨架型沸石;和

其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的MFI骨架型沸石。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石、MFI骨架型沸石、或*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石的组合。

13. 根据权利要求11或权利要求12所述的方法,其中所述烃进料流是原油原料的轻馏分。

14. 根据权利要求11-13中任一项所述的方法,其中所述催化剂与油的重量比为7-10。

15. 根据权利要求11-14中任一项所述的方法,其中所述轻质烃流与所述裂化催化剂的所述接触产生包含至少20重量%的选自乙烯、丙烯和丁烯的轻质烯烃的产物流。

16. 根据权利要求11-15中任一项所述的方法,其中所述MFI骨架型沸石包括ZSM-5和所述*BEA骨架型沸石包括β沸石。

17. 根据权利要求11-16中任一项所述的方法,还包括在200℃至400℃的分馏温度下分馏原油以形成所述烃进料流。

18. 一种裂解烃进料流的系统,所述系统包括:
反应器;
进入所述反应器的烃进料流,其中所述烃进料流的API比重至少为40度;
离开所述反应器的产物流;和
至少位于所述反应器中的裂化催化剂,其中所述裂化催化剂包括:
其量为总裂化催化剂的5重量%至35重量%的一种或多种粘合剂材料;
其量为总裂化催化剂的25重量%至65重量%的一种或多种基质材料;和
其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的*BEA骨架型沸石。
19. 根据权利要求18所述的系统,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少80重量%是*BEA骨架型沸石。
20. 根据权利要求18或权利要求19所述的系统,其中所述烃进料流的API比重为45度至65度。
21. 根据权利要求18-20中任一项所述的系统,其中所述烃进料流是原油原料的馏分。
22. 根据权利要求18-21中任一项所述的系统,其中所述反应器单元是流化床反应器。
23. 根据权利要求18-22中任一项所述的系统,其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。
24. 根据权利要求18-23中任一项所述的系统,其中所述*BEA骨架型沸石包括 β 沸石。
25. 根据权利要求18-24中任一项所述的系统,其中所述裂化催化剂还包含5重量%至25重量%的MFI骨架型沸石。
26. 根据权利要求25所述的系统,其中所述MFI骨架型沸石包含ZSM-5。

利用裂化催化剂裂化烃流的系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年2月23日提交的美国临时专利申请序列号62/462,691的优先权,其通过引用整体并入本文。

背景技术

技术领域

[0003] 本公开涉及烃的裂化,更具体地,涉及通过含沸石的催化剂系统裂化轻质烃流的系统和方法。

背景技术

[0004]

[0005] 轻质烯烃如乙烯、丙烯和丁烯是石油化学工业的大部分基本中间体。它们主要通过石油气和馏分油如石脑油、煤油或甚至瓦斯油的热裂解(有时称为“蒸汽热解”或“蒸汽裂化”)获得。然而,随着对这些基本中间体化合物的需求增加,除了使用石油气和馏分油作为原料的传统热裂解方法之外,必须考虑其他生产来源。

[0006] 这些中间体化合物也可以通过精炼流化催化裂化(FCC)方法生产,其中重质原料如瓦斯油或渣油被转化。例如,用于丙烯生产的重要来源是来自馏分原料如瓦斯油或渣油的裂化的精炼丙烯。然而,这些原料通常是有限的,并且是由炼油厂内的几个昂贵且能量密集的加工步骤产生的。

发明内容

[0007] 因此,鉴于这些中间石化产品如丁烯的需求不断增长,需要由其他类型的原料如原油或原油流的一部分生产这些中间体化合物的方法和催化剂系统。本公开涉及通过直接转化原料燃料如超轻质原油或超轻质原油的一部分来生产这些中间体化合物(有时在本公开中称为“系统产物”)的方法和裂化催化剂。例如,在一些实施方案中,原油流可以分成两个或更多个馏分,并且至少轻馏分(即,具有更高平均沸点的馏分)可以通过与本发明公开的催化剂组合物接触来加工。与生产这些中间体化合物中的其他原料相比,轻质烯烃从原油原料如超轻质原油的轻质馏分转化可能是有益的,因为所述原料可以更广泛地获得、可涉及更少的加工成本或二者。然而,需要新的裂化催化剂来选择性地将轻质烃转化为轻质烯烃。

[0008] 根据一个或多个实施方案,烃进料流可以通过包括使烃进料流与反应器单元中的裂化催化剂接触的方法裂化。烃进料流可具有至少40度的API比重。裂化催化剂可包含一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5重量%(wt%)至35wt%,一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%,和*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%,其中裂化催化剂中总沸石的至少80wt.%是*BEA骨架型沸石。

[0009] 根据另一个实施方案,用于裂化烃进料流的系统可包括反应器、进入所述反应器

的烃进料流、离开所述反应器的产物流和至少位于所述反应器中的裂化催化剂。烃进料流可具有至少40度的API比重。裂化催化剂可包含一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至35wt%,一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%,和*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%,其中裂化催化剂中总沸石的至少80wt.%是*BEA骨架型沸石。

[0010] 根据又一个实施方案,烃进料流可以通过包括使烃进料流与反应器单元中的裂化催化剂接触的方法裂化。烃进料流可具有至少40度的API比重。裂化催化剂可包含一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至30wt%,一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的30wt%至60wt%,和*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%,和MFI骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%。

[0011] 根据又一个实施方案,用于裂化烃进料流的系统可包括反应器、进入所述反应器的烃进料流、离开所述反应器的产物流和至少位于所述反应器中的裂化催化剂。烃进料流可具有至少40度的API比重。裂化催化剂可包含一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至30wt%,一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的30wt%至60wt%,和*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%,和MFI骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%。

[0012] 本公开中所描述的技术的其它特征和优点将在下文中的详细描述中阐述,并且对所属领域的技术人员而言,一部分根据所述描述是显而易见的,或由如本公开中(包括下文中的详细描述、权利要求书以及附图)所描述地实践所述技术而意识到。

附图说明

[0013] 当结合以下附图阅读时,可最好地理解本公开的具体实施方案的以下详细描述,其中相同的结构用相同的附图标记表示,并且其中:

[0014] 图1描绘了根据本公开中描述的一个或多个实施方案的流化催化裂化反应器装置的实施方案的概括示意图;

[0015] 图2描绘了根据本公开中描述的一个或多个实施方案的阿拉伯超轻质原油的实例馏分的沸点数据;和

[0016] 图3描绘了根据本公开中描述的一个或多个实施方案的流化催化裂化反应器装置的实施方案的另一概括示意图。

[0017] 出于描述图1的简化示意图和描述的目的,不包括可以采用并且对于某些化学处理操作领域的普通技术人员公知的众多阀、温度传感器、电子控制器等。此外,未示出常规化学处理操作例如精炼厂中经常包括的伴随部件,例如空气供应、催化剂料斗和烟道气处理。应该理解,这些部件在所公开的本发明实施方案的精神和范围内。然而,诸如本公开中描述的那些操作部件可以添加到本公开中描述的实施方案中。

[0018] 还应注意,附图中的箭头指的是工艺流。然而,箭头可以等效地指代可以用于在两个或更多个系统部件之间转移工艺流的传输线。另外,连接到系统部件的箭头定义每个给定系统部件中的入口或出口。箭头方向通常对应于包含在由箭头表示的物理传输线内的流的材料的主要移动方向。此外,不连接两个或更多个系统部件的箭头表示离开所描绘的系统的产品流或进入所描绘的系统的系统入口流。产物流可以在伴随的化学处理系统中进一

步处理,或者可以作为最终产品商业化。系统入口流可以是伴随的化学处理系统转移的流,或者可以是未处理的原料流。

[0019] 另外,附图中的箭头可以示意性地描绘将流从一个系统部件传输到另一个系统部件的过程步骤。例如,来自指向另一系统部件的一个系统部件的箭头可以表示将系统部件流出物“送入”到另一个系统部件,其可以包括从一个系统部件“退出”或“移除”的工艺流的内容物和将该产物流的内容物“引入”到另一个系统部件。

[0020] 现在将更详细地参考各种实施方案,其一些实施方案在附图中示出。只要有可能,在整个附图中将使用相同的附图标记来表示相同或相似的部分。

具体实施方式

[0021] 在本公开中描述的是系统和方法的各种实施方案,其用于将烃进料流如原油或原油流的馏分加工成石化产品,诸如包括乙烯、丙烯或丁烯中的一种或多种的流。通常,烃进料流的加工可包括通过使烃进料流与裂化催化剂接触来裂化烃进料流。根据一个或多个实施方案,烃进料流可包含相对轻质的原油,例如超轻质原油的轻质馏分。裂化催化剂可包括*BEA骨架型沸石。根据另外的实施方案,裂化催化剂可包括沸石混合物,其包含*BEA骨架型沸石(例如但不限于 β 沸石)和MFI骨架型沸石(例如但不限于ZSM-5)。应当理解,*BEA和MFI是指由国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建立的其各自三字母代码所标识的沸石骨架类型。除沸石外,裂化催化剂可包含其他材料,例如但不限于一种或多种基质材料、一种或多种粘合剂材料或两者。裂化催化剂可以将烃进料流转化为产物流,该产物流可以包括但不限于一种或多种干燥气体(即,氢气、甲烷和乙烷中的一种或多种)、液化石油气(即,丙烷和丁烷的一种或多种)、轻质烯烃(即,乙烯、丙烯、丁烯的一种或多种)、汽油(即,每分子具有4至12个碳的烃,包括烷烃、环烷烃和烯烃)、或焦炭。应该理解的是,并非所有进料流的烃都被裂化催化剂裂化,并且通常,进料的大部分较重的组分被裂化。

[0022] 根据本公开中描述的一些实施方案,通过与裂化催化剂接触而转化为产物流的烃进料流可包括、基本上由或者完全由原油流的馏分组成,例如相对轻质的原油,如阿拉伯超轻质原油或其他具有类似特性的原油的馏分。例如,烃进料流可具有相对较大的美国石油协会(API)比重。例如,烃进料流的API比重可以是至少30度、至少40度、或甚至至少50度。例如,在一个实施方案中,烃进料流包含阿拉伯超轻质原油的轻质馏分或由其组成,其中阿拉伯超轻质原油原油的轻质馏分的内含物的任一种的最大沸点是200℃至400℃的温度(使得原油在200℃至400℃的温度下分馏)。如本公开中所述,“原油”是指在从各自的来源中提取后经过最低限度加工或未加工的燃料。例如,原油可包括已经最低限度加工的烃原料,例如通过部分或完全除去不需要的污染物,例如硫、重金属、氮或芳烃中的一种或多种,例如通过加氢处理。另外,应该理解的是,尽管目前描述的一些实施方案涉及原油原料的裂化,但是其他实施方案可以涉及原油原料的馏分或部分精制的烃原料的裂化。

[0023] 不受理论束缚,据信在裂化催化剂中使用*BEA骨架型沸石,例如 β 沸石,促进烃进料流转化为具有提高的轻质烯烃产率的产物流。例如, β 沸石的利用可促进由原油原料的轻组分形成丙烯。例如,单独或与一种或多种其他沸石如ZSM-5组合使用 β 沸石可促进由原油原料的轻质部分形成轻质烯烃。此外,不受理论束缚,据信 β 沸石由于低的氢转移活性而具有高的烯烃倾向,其中 β 沸石可能比Y沸石更具活性,因为与存在于 β 沸石表面的骨架铝相关

联的羟基的酸性更强。 β 沸石还可以在沉积的金属污染物存在下能够承受苛刻的催化裂化操作条件,并且可以比一些其他沸石(例如Y沸石)更加水热稳定并且耐受钒沉积。在一些实施方案中,与Y沸石相反, β 沸石的另一个优点可以是Y沸石具有1.5-3.0的有限的二氧化硅与氧化铝之比,其中 β 沸石可以为5-100或甚至超过100。在另外的实施方案中, β 沸石的使用可以改善生产的汽油的辛烷值并且可以提供更高的烷基化产率。

[0024] 本发明公开的裂化催化剂的实施方案可包括*BEA骨架型沸石。在一个实施方案中,裂化催化剂中存在的相对大量的沸石是*BEA骨架型沸石。例如,裂化催化剂中总沸石的至少80重量%可以是*BEA骨架型沸石,例如 β 沸石,或者总沸石的至少99重量%可以是*BEA骨架型沸石。在另一个实施方案中,除了*BEA骨架型沸石之外,裂化催化剂包括MFI骨架型沸石。在一些实施方案中,总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石中的一种或多种,或两者的组合。

[0025] 如在本公开中所使用的,“裂化催化剂”是指增加裂化化学反应速率的任何物质。如在本公开中所使用的,“裂化”通常是指这样的化学反应,其中具有碳碳键的分子通过断裂一个或多个碳-碳键而被分解成多于一个分子,或者从包括环状部分的化合物例如芳族转化为不包含环状部分或比裂化前包含更少环状部分的化合物。然而,虽然裂化催化剂促进反应物的裂化,但裂化催化剂不限于裂化功能,并且在一些实施方案中,可用于促进其他反应。

[0026] 如本公开中所述,根据一个或多个实施方案,裂化催化剂包含一种或多种沸石组合物。如在本公开中所使用的,沸石组合物是指具有特定沸石骨架结构并具有特定材料组成的沸石。因此,沸石组合物可以通过骨架结构、组成或两者彼此不同。沸石组合物可以分为“沸石类型”,例如MFI骨架类型沸石(例如ZSM-5沸石)或*BEA骨架型沸石(例如 β 沸石),其在本公开中随后描述。所有沸石类型一起构成“总沸石”。根据一些实施方案,在裂化催化剂中的总沸石可以为裂化催化剂的10重量%至50重量%。例如,在实施方案中,裂化催化剂中的总沸石可以为裂化催化剂的10重量%至15重量%,裂化催化剂的10重量%至20重量%,裂化催化剂的10重量%至25重量%,裂化催化剂的10重量%至30重量%,裂化催化剂的10重量%至35重量%,裂化催化剂的10重量%至40重量%,裂化催化剂的10重量%至45重量%,裂化催化剂的15重量%至50重量%,裂化催化剂的20重量%至50重量%,裂化催化剂的25重量%至50重量%,裂化催化剂的30重量%至50重量%,裂化催化剂的35重量%至50重量%,裂化催化剂的40重量%至50重量%,或裂化催化剂的45重量%至50重量%。

[0027] 在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可包含一种或多种*BEA骨架型沸石,例如 β 沸石。如在本公开中所使用的,“ β 沸石”是指根据IUPAC沸石命名法具有*BEA骨架类型并且由二氧化硅和氧化铝组成的沸石。 β 沸石中二氧化硅与氧化铝的摩尔比可以为至少10、至少25、或甚至至少100。例如, β 沸石中二氧化硅与氧化铝的摩尔比可以为5至500,如25至300。市售 β 沸石的实例包括CP814C、CP814E和CP811C-300(由Zeolyst International生产)。 β 沸石可以是H- β 的形式。H- β 是指通常通过煅烧从铵- β (NH_4 - β)衍生的 β 沸石的酸性形式。在一个或多个实施方案中, β 沸石可以通过与磷酸(H_3PO_4)直接反应或通过用磷酸氢铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)浸渍来稳定。

[0028] 根据一个或多个实施方案,*BEA骨架型沸石可包含一种或多种含磷化合物,例如氧化磷,例如五氧化二磷(P_2O_5)。例如,*BEA骨架型沸石可包括一种或多种含磷化合物,其

量为*BEA骨架型沸石的总量的1重量%到20重量%，例如*BEA骨架型沸石总量的5重量%至10重量%。根据另外的实施方案，作为*BEA骨架型沸石总量的一部分的含磷化合物的量可以是*BEA骨架型沸石的1重量%至18重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%到16重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%到14重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%至12重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%至10重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%至8重量%，

[0029] *BEA骨架型沸石的1重量%至6重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%至4重量%，*BEA骨架型沸石的1重量%至2重量%，*BEA骨架型沸石的2重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的4重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的6重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的8重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的10重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的12重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的14重量%至20重量%，*BEA骨架型沸石的16重量%至20重量%，或*BEA骨架型沸石的18重量%至20重量%。

[0030] 根据一个或多个实施方案，裂化催化剂可包含其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的*BEA骨架型沸石的量。例如，根据实施方案，裂化催化剂可包含*BEA骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5重量%至40重量%，总裂化催化剂的5重量%至35重量%，总裂化催化剂的5重量%至30重量%，总裂化催化剂的5重量%至25重量%，总裂化催化剂的5重量%至20重量%，总裂化催化剂的5重量%至15重量%，总裂化催化剂的5重量%至10重量%，总裂化催化剂的10重量%至45重量%，总裂化催化剂的15重量%至45重量%，总裂化催化剂的20重量%至45重量%，总裂化催化剂的25重量%至45重量%，总裂化催化剂的30重量%至45重量%，总裂化催化剂的35重量%至45重量%，或总裂化催化剂的40重量%至45重量%。根据另外的实施方案，裂化催化剂可以包含*BEA骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5重量%至35重量%，总裂化催化剂的15重量%至35重量%，总裂化催化剂的20重量%至35重量%，或总裂化催化剂的30重量%至35重量%。

[0031] 在一个或多个实施方案中，催化剂组合物可包含一种或多种MFI骨架型沸石，例如ZSM-5。如在本公开中所使用的，“ZSM-5”是指根据IUPAC沸石命名法具有MFI骨架类型并且由二氧化硅和氧化铝组成的沸石。ZSM-5是指“Zeolite Socony Mobil-5”并且是pentasil族沸石，其可以由化学式 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 表示，其中 $0 < n < 27$ 。根据一个或多个实施方案，ZSM-5中二氧化硅与氧化铝的摩尔比可以为至少20。例如，Y沸石中二氧化硅与氧化铝的摩尔比可以是至少5、至少12、或甚至至少30，例如5至30、12至30、或约5至80。市售沸石ZSM-5的实例包括CBV2314、CBV3024E、CBV5524G和CBV28014（可从Zeolyst International获得）。

[0032] 根据一个或多个实施方案，MFI骨架型沸石可包含一种或多种含磷化合物，例如氧化磷，例如五氧化二磷（“ P_2O_5 ”）。例如，MFI骨架型沸石可包括一种或多种含磷化合物，其量为MFI骨架型沸石的总量的1重量%到20重量%，例如MFI骨架型沸石总量的5重量%至10重量%。根据另外的实施方案，作为MFI骨架型沸石总量的一部分的含磷化合物的量可以是MFI骨架型沸石的1重量%至18重量%，MFI骨架型沸石的1重量%到16重量%，MFI骨架型沸石的1重量%到14重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至12重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至10重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至8重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至6重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至4重量%，MFI骨架型沸石的1重量%至2重量%，MFI骨架型沸石的2重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的4重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的6重量%

至20重量%，MFI骨架型沸石的8重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的10重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的12重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的14重量%至20重量%，MFI骨架型沸石的16重量%至20重量%，或MFI骨架型沸石的18重量%至20重量%。

[0033] 根据一个或多个实施方案，裂化催化剂可包含其量为总裂化催化剂的5重量%至45重量%的MFI骨架型沸石的量。例如，根据实施方案，裂化催化剂可包含MFI骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5重量%至40重量%，总裂化催化剂的5重量%至35重量%，总裂化催化剂的5重量%至30重量%，总裂化催化剂的5重量%至25重量%，总裂化催化剂的5重量%至20重量%，总裂化催化剂的5重量%至15重量%，总裂化催化剂的5重量%至10重量%，总裂化催化剂的10重量%至45重量%，总裂化催化剂的15重量%至45重量%，总裂化催化剂的20重量%至45重量%，总裂化催化剂的25重量%至45重量%，总裂化催化剂的30重量%至45重量%，总裂化催化剂的35重量%至45重量%，或总裂化催化剂的40重量%至45重量%。根据另外的实施方案，裂化催化剂可以包含MFI骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的10重量%至30重量%，总裂化催化剂的10重量%至20重量%，总裂化催化剂的5重量%至10重量%，或总裂化催化剂的10重量%至15重量%。

[0034] 根据一个或多个实施方案，MFI骨架型沸石和*BEA骨架型沸石中的一种或多种可以基本上不含过渡金属。如在本公开中所使用的，如果物质包含小于或等于1重量%的化合物，则该物质“基本上不含”该化合物。例如，MFI骨架型沸石和*BEA骨架型沸石中的一种或多种可以包含小于或等于1重量%、0.5重量%、0.3重量%、0.1重量%、0.01、或甚至0.001重量%的过渡金属。如本公开中所述，过渡金属包括钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、钌、铑、钐、铈、镧、铪、钽、钨、铼、锇、铱、铂、金、汞、镭(rutherfordium)、𨨍(dubnium)、𨨏(seaborgium)、𨨐(bohrium)、𨨑(hassium)、𨨒(meitnerium)、𨨓(darmstadtium)、𨨔(roentgenium)和𨨕(copernicium)。

[0035] 在一个实施方案中，裂化催化剂中存在相对大量的*BEA骨架型沸石。例如，裂化催化剂中总沸石的至少80重量%可以是*BEA骨架型沸石。在其他实施方案中，裂化催化剂中总沸石的至少85重量%、至少90重量%、至少95重量%、至少98重量%、至少99重量%、至少99.5重量%、或甚至至少99.9重量%可以是*BEA骨架型沸石。

[0036] 在另一个实施方案中，*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石在裂化催化剂中构成大量或在一些实施方案中几乎全部的总沸石。例如，裂化催化剂中总沸石的至少99重量%可以是*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石中的一种或多种。这意味着作为MFI骨架型沸石的所有沸石化合物和作为*BEA骨架型沸石的所有沸石化合物的量构成裂化催化剂中存在的的所有沸石化合物的至少99重量%。另外，在一些实施方案中，其中裂化催化剂中总沸石的至少99重量%可以是*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石中的一种或多种，总沸石的至少80重量%是*BEA骨架型沸石(例如至少85重量%、至少90重量%或甚至95重量%)。

[0037] 在一个或多个实施方案中，催化剂组合物可包含一种或多种粘合剂材料，例如含氧化铝的化合物或含二氧化硅的化合物(包括含氧化铝和二氧化硅的化合物)。如在本公开中所使用的，“粘合剂材料”是指可用于在微球体中将沸石和基质“粘合”或以其他方式保持在一起的材料。粘合剂材料可以改善催化剂颗粒的耐磨性。粘合剂材料可包括氧化铝(如无定形氧化铝)、二氧化硅-氧化铝(如无定形二氧化硅-氧化铝)或二氧化硅(如无定形二氧化硅)。根据一个或多个实施方案，粘合剂材料可包含假勃姆石。如本公开中所使用的，“假勃

姆石”是指具有化学组成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的含铝化合物，其由结晶勃姆石组成。合适的假勃姆石包括CATAPAL®氧化铝，可从南非约翰内斯堡的Sasol Limited商购获得。勃姆石也指氧化铝氢氧化物，但假勃姆石通常比勃姆石具有大量的水。粘合剂材料，例如假勃姆石，可以用酸胶溶，例如单质子酸，例如硝酸（“ HNO_3 ”）或盐酸（“ HCl ”）。

[0038] 根据一个或多个实施方案，裂化催化剂可包含其量为总裂化催化剂的5重量%至35重量%的一种或多种粘合剂材料。例如，根据实施方案，裂化催化剂可包含粘合剂材料，其量为总裂化催化剂的5重量%至25重量%，总裂化催化剂的5重量%至20重量%，总裂化催化剂的5重量%至15重量%，总裂化催化剂的5重量%至10重量%，总裂化催化剂的10重量%至35重量%，总裂化催化剂的15重量%至35重量%，总裂化催化剂的20重量%至35重量%，或总裂化催化剂的25重量%至35重量%。根据另外的实施方案，裂化催化剂可以包含粘合剂材料，其量为总裂化催化剂的10重量%至20重量%，例如总裂化催化剂的12重量%至18重量%，或总裂化催化剂的14重量%至16重量%。应当理解，在一个或多个实施方案中，裂化催化剂可包括在所公开的重量%范围内的量的任何单个公开的粘合剂材料。在另外的实施方案中，裂化催化剂可包含任何两种或更多种粘合剂材料，其组合量为所公开的重量%范围。

[0039] 在一个或多个实施方案中，催化剂组合物可包含一种或多种基质材料。如在本公开中的用途，“基质材料”可以指粘土材料，例如高岭土。不受理论束缚，据信催化剂的基质材料同时具有物理和催化功能。物理功能包括提供颗粒完整性和耐磨性，用作传热介质，并提供多孔结构以允许烃扩散进出催化剂微球。基质还可以影响催化剂选择性、产物质量和对毒物的抗性。基质材料可倾向于对直接涉及相对大分子的那些反应的总体催化性能施加最强的影响。

[0040] 在一个或多个实施方案中，基质材料包括高岭土。如在本公开中所使用的，“高岭土”是指一种粘土材料，具有相对大量（例如至少约50重量%、至少60重量%、至少70重量%、至少80重量%、至少90重量%或甚至至少95重量%）的高岭石，其可由化学式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 表示。高岭土有时被称为“瓷土”。在另外的实施方案中，基质材料可包含其他粘土材料。

[0041] 根据一个或多个实施方案，裂化催化剂包含或多种基质材料，其量为总裂化催化剂的25重量%至65重量%。例如，根据实施方案，裂化催化剂可包含基质材料，其量为总裂化催化剂的25重量%至55重量%，总裂化催化剂的25重量%至50重量%，总裂化催化剂的25重量%至45重量%，总裂化催化剂的25重量%至40重量%，总裂化催化剂的25重量%至35重量%，总裂化催化剂的35重量%至65重量%，总裂化催化剂的40重量%至65重量%，总裂化催化剂的45重量%至65重量%，总裂化催化剂的50重量%至65重量%，或总裂化催化剂的55重量%至65重量%。根据另外的实施方案，裂化催化剂可以包含基质材料，其量为总裂化催化剂的35重量%至55重量%，例如总裂化催化剂的40重量%至50重量%，或总裂化催化剂的43重量%至47重量%。应当理解，在一个或多个实施方案中，裂化催化剂可包括在所公开的重量%范围内的量的任何单个公开的基质剂材料。在另外的实施方案中，裂化催化剂可包含任何两种或更多种基质材料，其组合量为所公开的重量%范围。

[0042] 如本公开中所述，裂化催化剂可以是成形微粒的形式，例如微球。如上所述，“微粒”是指尺寸为0.1微米和100微米的颗粒。微粒的大小是指微粒的最长尺寸的长度。例如，

球形微粒的尺寸等于其直径。矩形棱柱形微粒,例如立方体,具有在矩形棱柱的相对角之间测量的尺寸。不规则形状的微粒具有在其两个最远距离表面之间测量的尺寸。

[0043] 根据实施方案,如果使用多于一种沸石化合物,则各种沸石化合物可全部包含在每个微粒中。然而,在其他实施方案中,可以混合微粒,其中微粒仅含有一部分沸石混合物。例如,两个微粒类型的混合物可包括在裂化催化剂中,其中一种类型的微粒仅包括MFI骨架型沸石和一种类型的微粒仅包括*BEA骨架型沸石。

[0044] 裂化催化剂可以通过各种方法形成。根据一个实施方案,基质材料可以与诸如水的流体混合以形成浆料,并且单独地沸石可以与诸如水的流体混合以形成浆料。基质材料浆料和沸石浆料可在搅拌下混合。单独地,可以通过将粘合剂材料与诸如水的流体混合来形成另一种浆料。然后将粘合剂浆料与含有沸石和基质材料的浆料混合以形成全成分浆料。可以将全成分浆料干燥,例如通过喷雾,然后煅烧,以产生裂化催化剂的微粒。

[0045] 在用于反应器中以转化烃之前,可通过与蒸汽接触使裂化催化剂失活。蒸汽处理的目的是加速在操作的FCC再生器中发生的水热老化以获得平衡催化剂。蒸汽处理可导致从骨架中除去铝,导致在水热和热条件下可发生骨架水解的位点数量的减少。这种铝的去除导致脱铝沸石的热稳定性和水热稳定性增加。由于较小的 SiO_4 四面体取代较大的 AlO_4 四面体,因此晶胞尺寸可能因脱铝而降低。沸石的酸度也可通过去除骨架铝和形成骨架外铝物质而脱铝受到影响。脱铝可通过降低总酸度和提高沸石的酸强度来影响沸石的酸度。由于去除了作为布朗斯台德酸位点的骨架铝,总酸度可降低。沸石的酸强度可以增加,因为去除了成对的酸位点或去除了邻近最近的相邻铝的第二配位。当在第二配位球中没有骨架铝时,OH基团的质子上的电荷密度最高,可导致酸强度的增加。

[0046] 根据一个或多个实施方案,烃进料流可以与裂化催化剂在反应器单元中接触。如在本公开中所使用的,“反应器单元”是指其中一种或多种化学反应可以在一种或多种反应物之间在一种或多种催化剂存在下发生的容器或系列容器。例如,反应器可包括配置作为间歇反应器、连续搅拌釜反应器(CSTR)或活塞流反应器操作的罐或管式反应器。示例性反应器包括填充床反应器,例如固定床反应器和流化床反应器。

[0047] 如图1所示,根据一个或多个实施例中,用于转化烃进料流的反应器单元可以是流化床反应器。如在本公开中所使用的,“流化催化裂化反应器”是指可用于使流化反应物与固体材料(通常为颗粒形式)例如裂化催化剂接触的反应器单元。如本公开中所述,用流化固体裂化催化剂裂解反应物流的流化床反应器可称为流化催化裂化反应器单元。

[0048] 图1示意性地描绘了流化催化裂化反应器单元100,其将烃进料流110转化为产物流120。图1的实施方案包括裂化催化剂再生功能。

[0049] 仍然参考图1,烃进料流110可以被通入流化催化裂化反应器单元100。流化催化裂化反应器单元100可包括裂化催化剂/进料混合区132、反应区134、分离区136和裂化催化剂再生区138。烃进料流110可以引入裂化催化剂/进料混合区132,在那里它与来自裂化催化剂再生区138的再生裂化催化剂流140的再生催化剂混合。烃进料流110通过与反应区134中的再生裂化催化剂接触而反应,这使得烃进料流110的内容物裂化。在反应区134中的裂化反应之后,反应区134的内容物进入分离区136,在那里将反应区134的裂化产物与废催化剂分离,废催化剂在废催化剂流142中通入裂化催化剂再生区138,如果焦炭在反应中形成,在此通过例如从废裂化催化剂中除去焦炭而再生。或者,如果产生很少或没有产生焦炭,则再

生过程可包括通过例如燃烧可燃燃料来加热催化剂。产物流120从流化催化裂化反应器单元通过,在那里它可以进一步被处理,例如通过分离成多个流。

[0050] 应当理解,图1的流化催化裂化反应器单元100是流化催化裂化反应器单元的一个特定实施方案的简化示意图,并且流化催化裂化反应器单元的其他构造可适合于本公开的烃裂化方法。例如,在一些实施方案中,催化剂可以不被再循环,并且在这样的实施方案中,与裂化催化剂的再生有关的图1的组件可以不存在。

[0051] 烃进料流110可以是原油原料,或至少一部分原油原料,例如“馏分”,或者可以在裂化之前以某种方式加工。例如,比烃进料流110油重的原油可以分离成两种或更多种组分以形成烃进料流110,其中较轻馏分是烃进料流110。在一些实施方案中,烃进料流110可以在用目前描述的裂化催化剂处理之前通过加氢处理进行处理以除去组分,例如金属、硫、氮或芳烃中的一种或多种。但是,进料流的内容物可能没有经过热裂解或在精炼过程中常用的其它常规裂化技术。根据各种实施方案,至少50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%、95重量%或甚至99重量%的烃进料流可以是原油的轻质馏分,如阿拉伯超轻质原油的轻质馏分。

[0052] 根据一个或多个实施方案,裂化的烃进料流110由阿拉伯超轻质原油的轻质馏分或具有与阿拉伯超轻质原油相似的组成或性质的原油的轻质馏分组成。阿拉伯超轻质原油通常可具有约39.4度的API比重,例如39度至40度。表1中示出了用于本公开的裂化过程的实例原料燃料阿拉伯超轻质原油 (Arab Extra Light Crude) 的一些性质。

[0053] 表1-阿拉伯超轻质原料的实例

[0054]

分析	单位	值
美国石油协会 (API) 比重	度	55.9
密度	每立方厘米克 (g/cm ³)	0.755
硫含量	重量百分比 (wt. %)	0.04
镍	重量百万分率 (ppmw)	少于1
钒	ppmw	0
氯化钠 (NaCl) 含量	ppmw	0
康拉逊碳	wt. %	0

[0055] 在一些实施方案中,原油原料可以被分离成轻馏分和重质馏分,其中轻馏分的内容物的任一种的最大沸点为200℃至400℃的温度(使得原油在200℃至400℃的温度下分馏)。例如,原油可以在200℃至250℃、250℃至300℃、300℃至350℃、或350℃至400℃的温度下分馏,轻馏分可用作进料流。在这样的实施方案中,重馏分含有在高于分馏温度的温度下沸腾的内容物,并且轻馏分含有在低于分馏温度的温度下沸腾的内容物。

[0056] 图2描绘了作为阿拉伯超轻质原油的馏分的进料流的实例实施方案的沸点曲线,其中该馏分包含C5烃(低端沸点)至沸点为250℃(高沸点沸点)的烃。在图2中,“IBP”是指初始沸点,“FBP”是指最终沸点。图2描绘了随温度升高沸腾的油的重量百分比。这种进料流可以通过在250℃下分馏阿拉伯超轻质原油 (C5+) 来形成。应该理解,比C5轻的烃仍然可以低浓度包含在进料流中。但是,大多数C4或更轻的种类可以通过其他分离方法从阿拉伯超轻质原油中除去。图2的流的API比重是55.9。实例进料流可具有45度至65度的API比重,例如

50度至60度。

[0057] 根据一个或多个实施方案,烃进料流110可具有沸点分布,如5重量%沸点温度、25重量%沸点温度、50重量%沸点温度、75重量%沸点温度、和95重量%沸点温度所述。这些各自的沸腾温度对应于给定重量百分比的烃进料流沸腾的温度。在一些实施方案中,烃进料流100可具有5重量%沸点温度小于100℃、25重量%沸点温度小于150℃、50重量%沸点温度低于200℃、75重量%沸点温度低于250℃、95重量%沸点温度低于300℃中的一种或多种。根据一个或多个实施方案,烃进料流100可具有5重量%沸点温度为25℃至100℃、25重量%沸点温度为100℃至200℃、50重量%沸点温度为150℃至200℃、75重量%沸点温度为175℃至250℃、95重量%沸点温度为200℃至300℃中的一种或多种。

[0058] 根据一个或多个实施方案,流化催化裂化反应可以是高强度的流化催化裂化反应。如在本公开中所使用的,“高苛刻性”流化催化裂化是指在至少约500摄氏度(“℃”)的反应温度下裂化。根据一个或多个实施方案,流化催化裂化反应器单元100的反应区134可以在500℃至700℃的温度下操作,例如约550℃至约650℃,或约575℃至约625℃。

[0059] 根据实施方案,催化剂与油的重量比可以为7至10,例如7.5至9.5或7.75至8.25。在一个或多个实施方案中,混合物在反应区127中的停留时间可以为0.2至2秒。

[0060] 根据一个或多个实施方案,烃进料流110与裂化催化剂的接触产生产物流120,其可包含至少20重量%的选自乙烯、丙烯和丁烯的轻质烯烃。例如,在实施方案中,产物流120可包含至少22重量%的轻质烯烃,至少25重量%的轻质烯烃,或甚至至少30重量%的轻质烯烃。在另外的实施方案中,产物流120可包含至少2重量%的乙烯,至少3重量%的乙烯,至少5重量%的乙烯,或甚至至少6重量%的乙烯,至少7重量%的丙烯,至少8重量%的丙烯,至少12重量%的丙烯,或甚至至少14重量%的丙烯,至少6重量%的丁烯,至少8重量%的丁烯,至少10重量%的丁烯,或甚至至少12重量%的丁烯。

[0061] 现在参考图3,在另一个实施方案中,分离单元250用于将原油进料流252分馏成轻馏分流210和重馏分流211。轻馏分流210在与重馏分211分开的反应器中裂化。然而,可以在每个反应中使用相同的催化剂并在共用的再生部分238中再生。在图3中,图1的系统并联整合了伴随反应器,该反应器处理原油入口物流的重馏分。

[0062] 图3的系统200可包括裂化催化剂/进料混合区232、反应区234、分离区236和裂化催化剂再生区238。轻馏分流210可以引入裂化催化剂/进料混合区232,在那里它与来自裂化催化剂再生区238的再生裂化催化剂流240的再生催化剂混合。轻馏分流210通过与反应区234中的再生裂化催化剂接触而反应,这使得轻馏分流210的内容物裂化。在反应区234中的裂化反应之后,反应区234的内容物进入分离区236,在那里将反应区234的裂化产物与废催化剂分离,废催化剂在废催化剂流242中通入裂化催化剂再生区238,如果焦炭形成,在此通过例如从废裂化催化剂中除去焦炭而再生。轻产物流220从流化催化裂化反应器单元通过,在那里它可以进一步被处理,例如通过分离成多个流。

[0063] 图3的系统200还可包括裂化催化剂/进料混合区233、反应区234、分离区237。重馏分流211可以引入裂化催化剂/进料混合区233,在那里它与来自裂化催化剂再生区238的再生裂化催化剂流241的再生催化剂混合。重馏分流211通过与反应区235中的再生裂化催化剂接触而反应,这使得重馏分流211的内容物裂化。在反应区235中的裂化反应之后,反应区235的内容物进入分离区237,在那里将反应区235的裂化产物与废催化剂分离,废催化剂在

废催化剂流243中通入裂化催化剂再生区238,在此通过例如从废裂化催化剂中除去焦炭而再生。重产物流221从流化催化裂化反应器单元通过,在那里它可以进一步被处理,例如通过分离成多个流。轻产物流220和重产物流221可以组合以形成组合产物流254。

[0064] 在一些实施方案中,焦炭可以通过在反应区235中裂化原油的重馏分产生,其可以在再生区238中燃烧以加热反应区234中使用的催化剂。因此,如果在再生区234中没有形成用于燃烧的焦炭,则由于重馏分和轻馏分裂化的整合,可需要更少的补充能量。

[0065] 实施例

[0066] 通过以下实施例将进一步阐明用于裂化轻质烃流的方法和系统的各种实施方案。实例本质上为说明性的并且不应被理解为限制本公开的主题。

[0067] 实施例1-裂化催化剂制备

[0068] 用不同量的ZSM-5、Y沸石和 β 沸石制备了许多裂化催化剂。另外,在相同的程序下制备对比催化剂。制备的催化剂组合物示于表2中。另外,制备对比催化剂组合物并示于表3中。所用的ZSM-5沸石是可从Zeolyst International商购的CBV 2314沸石,其二氧化硅与氧化铝的比为23。所用的 β 沸石是可从Zeolyst International商购的CP814E沸石,其二氧化硅与氧化铝的比为25。所用的Y沸石是可从W.R.Grace and Company商购的SP13-0159沸石,其二氧化硅与氧化铝的比为6。

[0069] 表1

[0070]

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
wt.%高岭土	45	65	55	45	35
wt.%氧化铝	15	15	15	15	15
wt.%ZSM-5	0	10	10	10	10
wt.% β 沸石	40	10	20	30	40
wt.%Y沸石	0	0	0	0	0

[0071] 表2

[0072]

	对比样品A	对比样品B	对比样品C
wt.%高岭土	45	45	45
wt.%氧化铝	15	15	15
wt.%ZSM-5	10	0	40
wt.% β 沸石	10	0	0
wt.%Y沸石	20	40	0

[0073] 为制备催化剂,首先,将ZSM-5(由Zeolyst International提供,灼烧损失8重量%,二氧化硅/氧化铝=23)、Y沸石和 β 沸石(由Zeolyst International提供,灼烧损失16重量%,二氧化硅/氧化铝=25)用磷浸渍。目标磷含量为总裂化催化剂重量的3.5重量% P_2O_5 。

[0074] 为制备催化剂,首先,用磷浸渍ZSM-5、Y沸石和 β 沸石。目标磷含量为总裂化催化剂重量的3.5重量% P_2O_5 。

[0075] 通过将高岭土粉末(由SASOL提供,具有14.8wt%的灼烧损失)与去离子水混合,制

备催化剂。在单独的步骤中,将沸石混合物(干基)与去离子水一起制成浆料。在搅拌沸石浆料的同时,逐渐加入适量的正磷酸(浓度85wt%)以达到总沸石重量的3.5wt%。继续搅拌另外15分钟。然后将沸石-磷酸浆液加入高岭土浆液中并搅拌5分钟。

[0076] 另外,通过将Catapal氧化铝(干基)与蒸馏水混合制备Catapal A氧化铝浆料(由SASOL提供,具有28wt%的灼烧损失),其通过添加适量的浓硝酸(浓度为70重量%)并搅拌30分钟而胶溶。将得到的胶溶Catapal浆料加入到沸石-高岭土浆料中并混合10分钟,产生具有高粘度的浆料,其中各个颗粒保持悬浮。

[0077] 将所得浆料由30重量%固体组成,喷雾干燥以产生20-100微米的颗粒。然后将干燥的颗粒在500℃下煅烧3小时。

[0078] 实施例2-催化测试

[0079] 阿拉伯超轻质原油(表1中所示的组成)的轻馏分的催化裂化在固定床微活性测试单元(“MAT”)装置中根据ASTM D-3907并且D-5154测试方案进行,该装置由日本的Sakuragi Rikagaku制造。对于每次MAT运行,获得完全质量平衡,发现约为100%。所有MAT运行均在600℃的裂解温度和30秒的运行时间下进行。在实验之前,将所有样品在810℃蒸汽处理6小时。

[0080] 表2和表3中催化剂制剂的催化活性的相关数据分别列于表4和5中。为了评估的目的,将轻馏分(即具有5或更少碳分子的烃的那些)转化的催化剂性能定义为用于阿拉伯超轻质原油馏分裂化的气体产物和焦炭的总重量百分比。在表4和5中轻馏分(干燥气体和LPG)的转化由“CONV. (wt.%)”表示。

[0081] 表4

[0082]

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
催化剂与油的重量比	2.99	2.87	2.99	2.83	2.99
CONV. (wt%)	37.09	16.67	21.47	23.41	30.93
产率 (wt%)					
乙烯	2.6	2.28	2.53	2.24	2.87
丙烯	11.4	5.35	7.34	8.04	10.67
丁烯	10.4	5.25	6.87	7.76	9.53
组 (wt%)					
H ₂ -C ₂ (干燥气体)	6.15	4.71	5.01	4.37	5.65
C ₃ -C ₄ (LPG)	30.72	11.88	16.43	19.01	25.14
C ₂ =-C ₄ = (轻质烯烃)	24.39	12.87	16.74	18.03	23.06
汽油	51.8	67.08	66.27	66.31	60.88

[0083] 表5

[0084]

	对比样 品 A	对比样 品 B	对比样 品 C
催化剂与油的重量比	3	3	3
CONV.(wt%)	13.67	14.68	20.8
产率			
乙烯	1.35	1.37	3.19
丙烯	4	4.45	7.3
丁烯	4.8	5.2	5.1
组(wt%)			
H ₂ -C ₂ (干燥气体)	2.8	2.79	5.55
C ₃ -C ₄ (LPG)	10.72	11.74	14.19
C ₂ =-C ₄ = (轻质烯烃)	10.15	11.01	15.59
汽油	75.82	71.47	67.33
焦炭	3	3	3

[0085] 结果显示了β沸石负载量对转化率和产物分布的影响。随着每种催化剂制剂中β沸石负载量的增加,转化率和轻烯烃产率增加。当β沸石是催化剂制剂中唯一的活性组分时,获得最高转化率和最高轻烯烃产率。不受理论束缚,这可能表明β沸石中的酸性位点能够活化在热力学上比重分子更难以裂化的轻烃分子。由于其孔径和酸性位点的性质,由于低的氢转移反应,β沸石产生比乙烯更多的丙烯和丁烯。

[0086] 注意,以下权利要求中的一个或多个使用术语“其中”作为过渡短语。出于定义本技术的目的,应注意,所述术语在权利要求中作为开放式过渡短语引入,所述短语用于引入结构的一系列特征的叙述,并且应当以与更常用的开放式前导词术语“包含”同样方式地理解。

[0087] 应理解,赋予特性的任何两个定量值可以构成所述特性的范围,并且在本公开中涵盖由给定特性的所有规定的定量值形成的范围的所有组合。

[0088] 已经详细地并且通过参考特定实施方案描述了本公开的主题,应注意,本公开中描述的各种细节不应被视为暗示这些细节与作为本公开中所描述的各种实施方案的基本组分的元件相关,即使在本说明书随附的每个附图中示出了特定元件的情况下也是如此。而是,应将所附权利要求视为本公开的范围的唯一表示以及本公开中描述的各种实施例的对应范围。此外,显然在不脱离所附权利要求的范围的情况下可以进行修改和变化。

[0089] 根据本公开的第一方面,裂化烃进料流的方法包括使所述烃进料流与裂化催化剂在反应器单元中接触,其中所述烃进料流的API比重为至少40度,并且所述裂化催化剂包含:一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至35wt%;一种或多种基质材料,

其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%；和*BEA骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%，其中所述裂化催化剂中总沸石的至少80wt.%是*BEA骨架型沸石。

[0090] 本公开的第二方面可包括第一方面，其中所述烃进料流的API比重为45度至65度。

[0091] 本公开的第三方面可包括第一或第二方面，其中所述烃进料流是原油原料的馏分。

[0092] 本公开的第四方面可包括第一至第三方面中的任一项，其中所述反应器单元是流化床反应器。

[0093] 本公开的第五方面可包括第一至第四方面中的任一项，其中*BEA骨架型沸石的量为总裂化催化剂的30重量%至45重量%。

[0094] 本公开的第六方面可包括第一至第五方面中的任一项，其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。

[0095] 本公开的第七方面可包括第一至第六方面中的任一项，其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石。

[0096] 本公开的第八方面可包括第七方面，其中所述*BEA骨架型沸石包含五氧化二磷。

[0097] 本公开的第九方面可包括第一至第八方面中的任一项，其中所述*BEA骨架型沸石包含1重量%至20重量%的五氧化二磷。

[0098] 本公开的第十方面可包括第一至第九方面中的任一项，其中所述一种或多种粘合剂材料中的至少一种是假勃姆石。

[0099] 本公开的第十一方面可包括第一至第十方面中的任一项，其中所述裂化催化剂包含5重量%至35重量%的假勃姆石。

[0100] 本公开的第十二方面可包括第一至第十一方面中的任一项，其中所述一种或多种粘合剂材料的量为总裂化的10重量%至20重量%。

[0101] 本公开的第十三方面可包括第一至第十二方面中的任一项，其中所述一种或多种基质材料是高岭土。

[0102] 本公开的第十四方面可包括第一至第十三方面中的任一项，其中所述裂化催化剂包含其量为总裂化催化剂的30重量%至50重量%的所述一种或多种粘合剂材料。

[0103] 本公开的第十五方面可包括第一至第十四方面中的任一项，其中所述催化剂与油的重量比为7至10。

[0104] 本公开的第十六方面可包括第一至第十五方面中的任一项，其中所述烃进料流与所述裂化催化剂的所述接触产生包含至少20重量%的选自乙烯、丙烯和丁烯的轻质烯烃的产物流。

[0105] 本公开的第十七方面可包括第一至第十六方面中的任一项，还包括在200℃至400℃的分馏温度下分馏原油以形成所述烃进料流。

[0106] 本公开的第十八方面可包括第一至第十七方面中的任一项，其中所述*BEA骨架型沸石包含β沸石。

[0107] 根据本公开的第十九方面，裂化烃进料流的方法包括使所述烃进料流与裂化催化剂在反应器单元中接触，其中所述烃进料流的API比重为至少40度，并且所述裂化催化剂包含：一种或多种粘合剂材料，其量为总裂化催化剂的5wt%至35wt%；一种或多种基质材料，其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%；*BEA骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5wt.%

至45wt.%；和MFI骨架型沸石，其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%。

[0108] 本公开的第二十方面可包括第十九方面，其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石、MFI骨架型沸石、或*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石的组合。

[0109] 本公开的第二十一方面可包括第十九或第二十方面，其中所述烃进料流是原油原料的轻馏分。

[0110] 本公开的第二十二方面可包括第十九至第二十一方面中的任一项，其中所述反应器单元是流化床反应器。

[0111] 本公开的第二十三方面可包括第十九至第二十二方面中的任一项，其中*BEA骨架型沸石的量为总裂化催化剂的10重量%至20重量%。

[0112] 本公开的第二十四方面可包括第十九至第二十三方面中的任一项，其中所述MFI骨架型沸石的量为总裂化催化剂的10重量%至20重量%。

[0113] 本公开的第二十五方面可包括第十九至第二十四方面中的任一项，其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。

[0114] 本公开的第二十六方面可包括第十九方面至第二十五方面中的任一项，其中所述MFI骨架型沸石和*BEA骨架型沸石中的一种或多种包含五氧化二磷。

[0115] 本公开的第二十七方面可包括第十九至第二十六方面中的任一项，其中所述MFI骨架型沸石和*BEA骨架型沸石中的一种或多种包含1重量%至20重量%的五氧化二磷。

[0116] 本公开的第二十八方面可包括第十九至第二十七方面中的任一项，其中所述一种或多种粘合剂材料中的至少一种是假勃姆石。

[0117] 本公开的第二十九方面可包括第十九至第二十八方面中的任一项，其中所述裂化催化剂包含5重量%至35重量%的假勃姆石。

[0118] 本公开的第三十方面可包括第十九至第二十九方面中的任一项，其中所述一种或多种粘合剂材料的量为总裂化的10重量%至20重量%。

[0119] 本公开的第三十一方面可包括第十九至第三十方面中的任一项，其中所述一种或多种基质材料是高岭土。

[0120] 本公开的第三十二方面可包括第十九至第三十一方面中的任一项，其中所述裂化催化剂包含其量为总裂化催化剂的30重量%至50重量%的所述一种或多种粘合剂材料。

[0121] 本公开的第三十三方面可包括第十九至第三十二方面中的任一项，其中所述催化剂与油的重量比为7至10。

[0122] 本公开的第三十四方面可包括第十九至第三十三方面中的任一项，其中所述轻质烃流与所述裂化催化剂的所述接触产生包含至少20重量%的选自乙烯、丙烯和丁烯的轻质烯烃的产物流。

[0123] 本公开的第三十五方面可包括第十九至第三十四方面中的任一项，其中所述MFI骨架型沸石包含ZSM-5。

[0124] 本公开的第三十六方面可包括第十九至第三十五方面中的任一项，其中所述*BEA骨架型沸石包含 β 沸石。

[0125] 本公开的第三十七方面可包括第十九至第三十六方面中的任一项，还包括在200℃至400℃的分馏温度下分馏原油以形成所述烃进料流。

[0126] 根据本公开的第三十八方面，裂化烃进料流的系统包括反应器；进入所述反应器

的烃进料流,其中所述烃进料流的API比重为至少40度;离开所述反应器的产物流;和至少位于所述反应器中的裂化催化剂,其中所述裂化催化剂包含:一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至35wt%;一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%;和*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少80wt.%是*BEA骨架型沸石。

[0127] 本公开的第三十九方面可包括第三十八方面,其中所述烃进料流的API比重为45度至65度。

[0128] 本公开的第四十方面可包括第三十八或第三十九方面,其中所述烃进料流是原油原料的馏分。

[0129] 本公开的第四十一方面可包括第三十八至第四十方面中的任一项,其中所述反应器单元是流化床反应器。

[0130] 本公开的第四十二方面可包括第三十八至第四十一方面中的任一项,其中*BEA骨架型沸石的量为总裂化催化剂的30重量%至45重量%。

[0131] 本公开的第四十三方面可包括第三十八至第四十二方面中的任一项,其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。

[0132] 本公开的第四十四方面可包括第三十八至第四十三方面中的任一项,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石。

[0133] 本公开的第四十五方面可包括第三十八至第四十四方面中的任一项,其中所述*BEA骨架型沸石包含五氧化二磷。

[0134] 本公开的第四十六方面可包括第三十八至第四十五方面中的任一项,其中所述一种或多种粘合剂材料中的至少一种是假勃姆石。

[0135] 本公开的第四十七方面可包括第三十八至第四十六方面中的任一项,其中所述裂化催化剂包含5重量%至35重量%的假勃姆石。

[0136] 本公开的第四十八方面可包括第三十八至第四十七方面中的任一项,其中所述一种或多种粘合剂材料的量为总裂化的10重量%至20重量%。

[0137] 本公开的第四十九方面可包括第三十八至第四十八方面中的任一项,其中所述一种或多种基质材料是高岭土。

[0138] 本公开的第五十方面可包括第三十八至第四十九方面中的任一项,其中所述裂化催化剂包含其量为总裂化催化剂的30重量%至50重量%的所述一种或多种粘合剂材料。

[0139] 本公开的第五十一方面可包括第三十八至第五十方面中的任一项,其中所述*BEA骨架型沸石包含 β 沸石。

[0140] 根据本公开的第五十二方面,裂化烃进料流的系统包括反应器;进入所述反应器的烃进料流,其中所述烃进料流的API比重为至少40度;离开所述反应器的产物流;和至少位于所述反应器中的裂化催化剂,其中所述裂化催化剂包含:一种或多种粘合剂材料,其量为总裂化催化剂的5wt%至35wt%;一种或多种基质材料,其量为总裂化催化剂的25wt%至65wt%;*BEA骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%;和MFI骨架型沸石,其量为总裂化催化剂的5wt.%至45wt.%。

[0141] 本公开的第五十三方面可包括第五十二方面,其中所述裂化催化剂中总沸石的至少99重量%是*BEA骨架型沸石、MFI骨架型沸石、或*BEA骨架型沸石和MFI骨架型沸石的组

合。

[0142] 本公开的第五十四方面可包括第五十二或第五十三方面,其中所述烃进料流是原油原料的轻馏分。

[0143] 本公开的第五十五方面可包括第五十二至第五十四方面中的任一项,其中所述反应器单元是流化床反应器。

[0144] 本公开的第五十六方面可包括第五十二至第五十五方面中的任一项,其中*BEA骨架型沸石的量为总裂化催化剂的10重量%至20重量%。

[0145] 本公开的第五十七方面可包括第五十二至第五十六方面中的任一项,其中所述MFI骨架型沸石的量为总裂化催化剂的10重量%至20重量%。

[0146] 本公开的第五十八方面可包括第五十三至第五十七方面中的任一项,其中所述裂化催化剂中总沸石的量为所述裂化催化剂的10重量%至50重量%。

[0147] 本公开的第五十九方面可包括第五十二方面至第五十八方面中的任一项,其中所述MFI骨架型沸石和*BEA骨架型沸石中的一种或多种包含五氧化二磷。

[0148] 本公开的第六十方面可包括第五十二至第五十九方面中的任一项,其中所述一种或多种粘合剂材料中的至少一种是假勃姆石。

[0149] 本公开的第六十一方面可包括第五十二至第六十方面中的任一项,其中所述一种或多种粘合剂材料的量为总裂化的10重量%至20重量%。

[0150] 本公开的第六十二方面可包括第五十二至第六十一方面中的任一项,其中所述一种或多种基质材料是高岭土。

[0151] 本公开的第六十三方面可包括第五十二至第六十二方面中的任一项,其中所述裂化催化剂包含其量为总裂化催化剂的30重量%至50重量%的所述一种或多种粘合剂材料。

[0152] 本公开的第六十四方面可包括第五十二至第六十三方面中的任一项,其中所述MFI骨架型沸石包含ZSM-5。

[0153] 本公开的第六十五方面可包括第五十二至第六十四方面中的任一项,其中所述*BEA骨架型沸石包含 β 沸石。

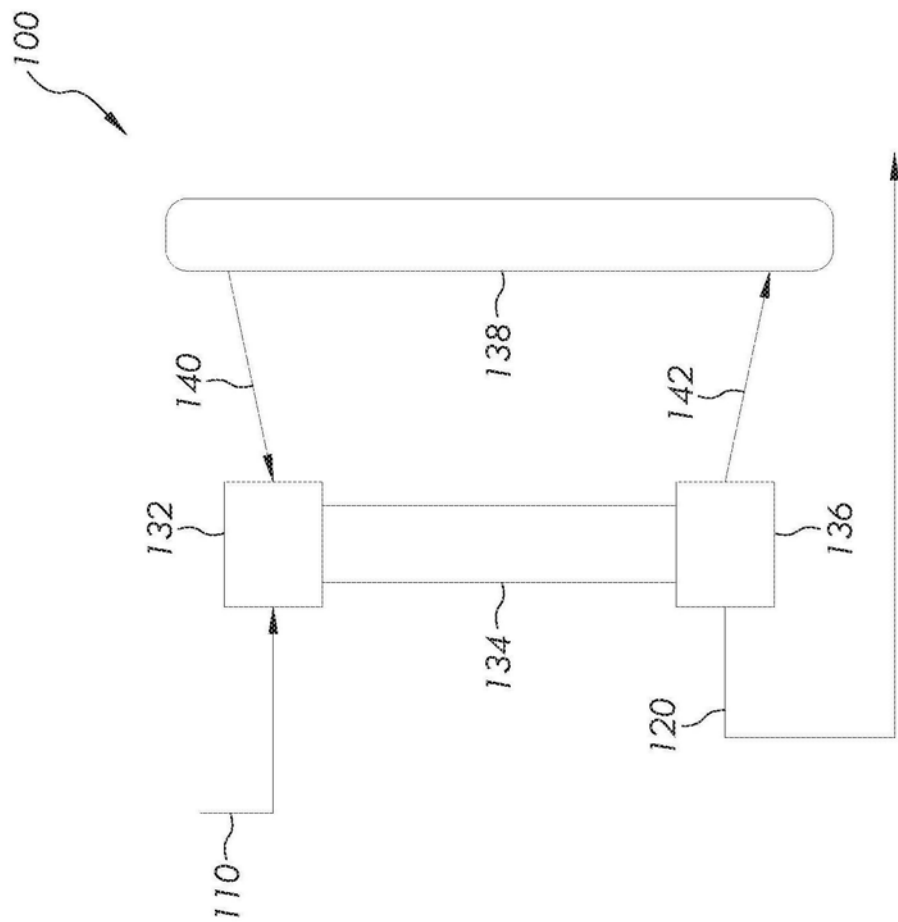


图1

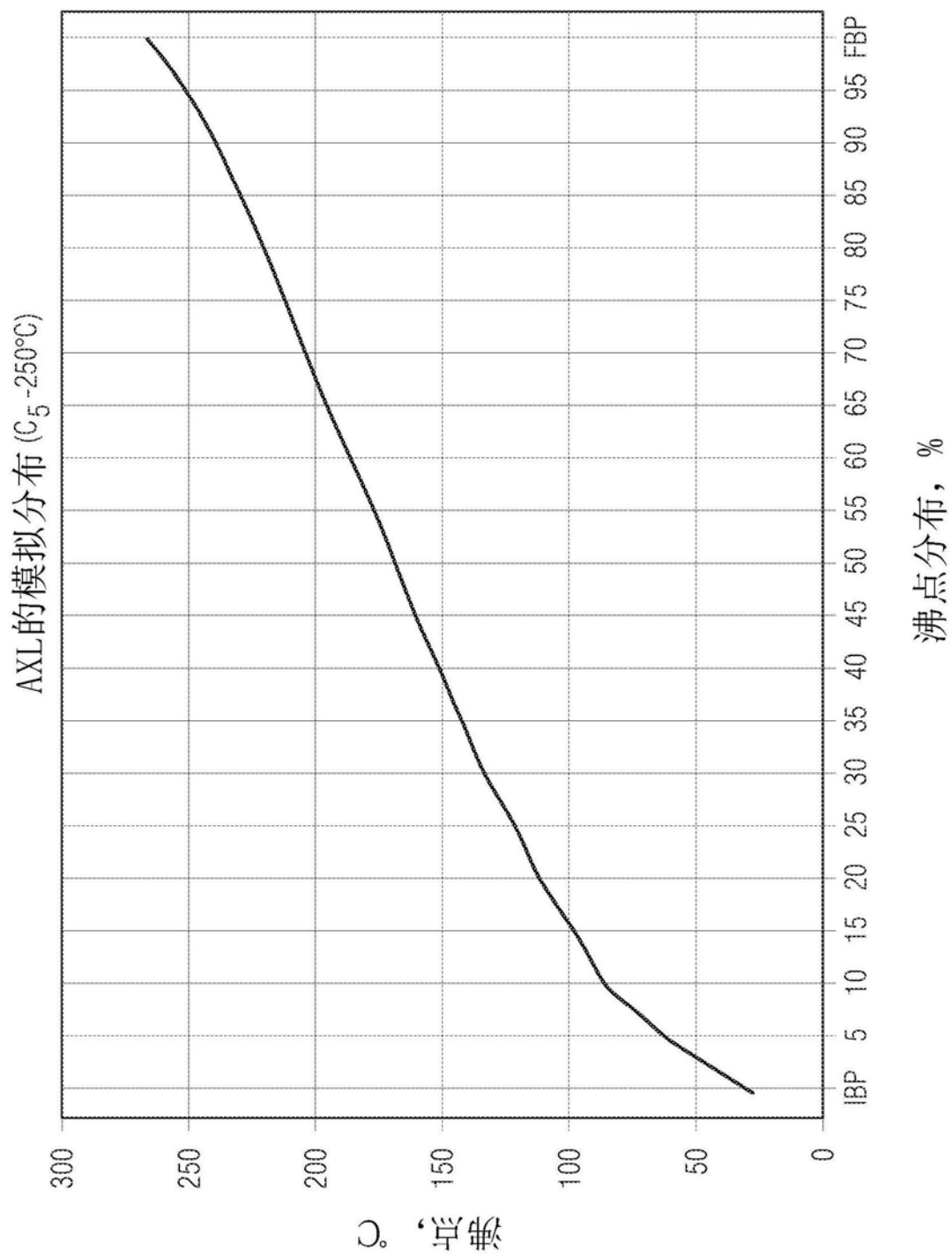


图2

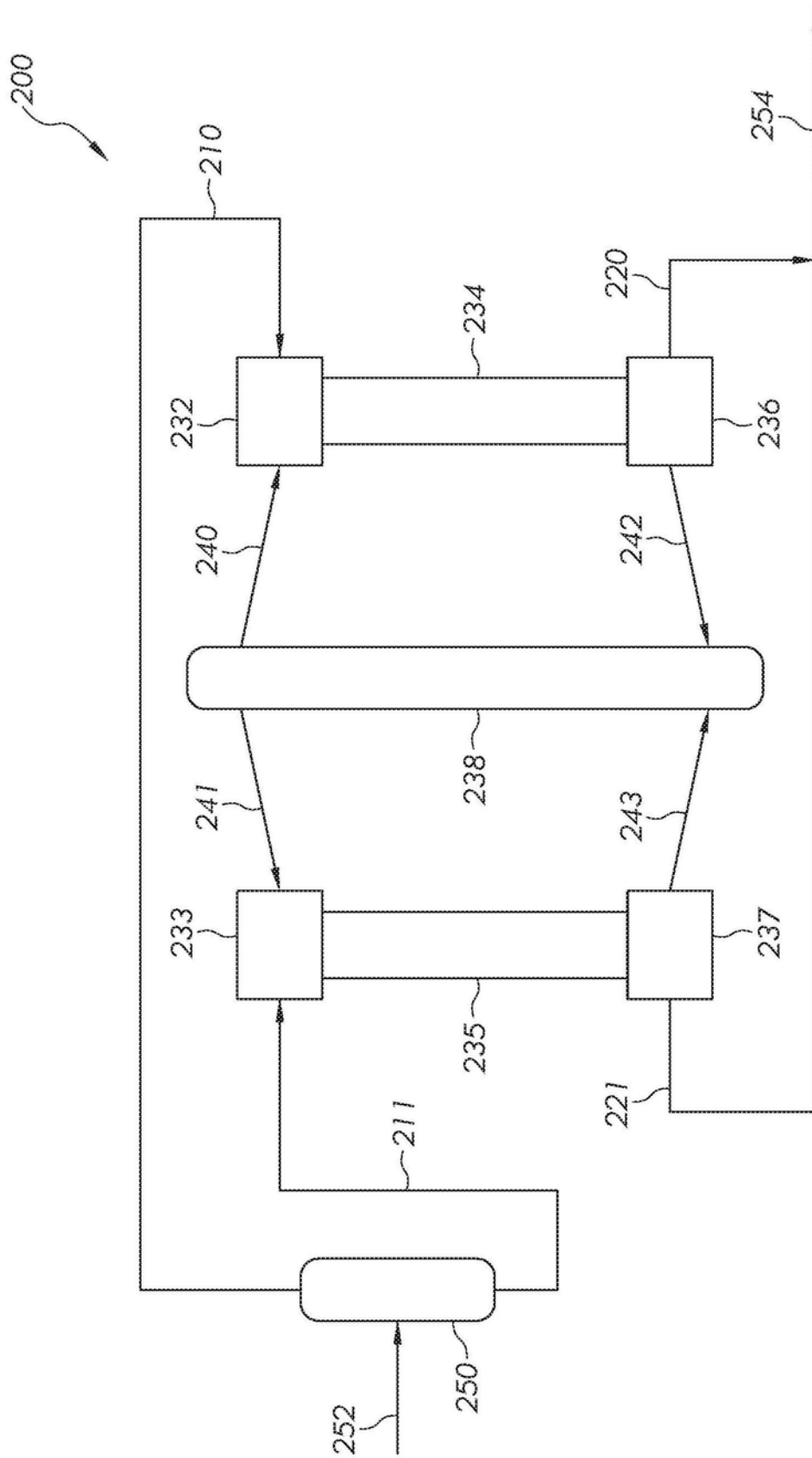


图3