

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美國 國（地區） 申請專利，申請日期： 1998年08月31日 案號： 09/144,607 ，☐有 ☐無主張優先權
☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明有關藉由觸媒裂解方法所製造之汽油及其他石油產物之硫減量。該發明提供一種供減少產物硫量之觸媒組合物及一種使用此組合物以減少產物硫量之方法。

觸媒裂解係石油精煉方法，在商業上應用極大，尤其是在美國，大多數精煉汽油摻合池係藉由觸媒裂解所製造，此幾乎全部來自流體化觸媒裂解(FCC)方法。在觸媒裂解方法中，藉由在觸媒存在下於升高溫度下發生之反應，將重烴部份轉化成較輕質之產物，大部份之轉化或裂解在氣相中發生。將饋料如此轉化成汽油、餾出物、及其他液體裂解產物以及每分子具有四或較少碳原子之較輕氣體裂解產物。氣體部份由烯烴及部份由飽和烴所組成。

在裂解反應期間，若干重材料(稱為煤焦)沉積在觸媒上。此減少其觸媒活性，及需要再生。自消耗之裂解觸媒移除封閉之烴後，藉由燒掉煤焦而完成再生，及然後恢復觸媒活性。因此能夠分辨觸媒裂解之三個特徵步驟：其中將烴轉化成較輕產物之裂解步驟、將吸附在觸媒上之烴移除之汽提步驟、及將來自觸媒之煤焦燒掉之再生步驟。然後於裂解步驟中再使用再生觸媒。

觸媒裂解饋料一般會含有有機硫化化合物(如：硫醇、硫化物、及噻吩)形式之硫。裂解方法之產物對應傾向於含有硫雜質，即使一半之硫在裂解方法期間主要藉由非噻吩硫化化合物之觸媒分解而轉化成硫化氫亦然。裂解產物中硫之分佈依許多因素而定，包含饋料、觸媒種類、所存在之添加劑、轉化與其他操作條件，但是無論如何，特定比例之硫

五、發明說明(2)

傾向於進入輕或重汽油部份及通過而進入產物池中。隨著增加之環境法規對石油產物之限制，例如於重調配之汽油(RFG)法規中，一般減少產物之硫含量，以回應對於燃燒方法後硫氧化物及其他硫化合物釋放進入空氣之關切。

曾有一種方法藉由在開始裂解前之氫化處理以自FCC饋料移除硫。雖然高度有效，此方法關於設備資本成本以及操作方面而言太昂貴，此乃因為氫消耗量高。另一種方法係藉由氫化處理而自裂解產物移除硫。又，雖然有效，但此解決方法具有缺點，當高辛烷烯烴飽和時，會喪失有價值之辛烷產物。

自經濟觀點觀之，希望在裂解方法本身中達到硫之移除，因為此將有效將汽油摻合池之主要成分脫硫，不需額外處理。已發展各種觸媒材料以在FCC方法循環期間移除硫，但是，至目前為主，大部份發展已針對自再生器之煙道氣移除硫。Chevron公司所發展之早期方法使用鋁氧化物作為裂解觸媒渣油之添加劑，以吸附FCC再生器中之硫氧化物；在循環之裂解部份期間將在饋料中進入製程之經吸附之硫化合物以硫化氫之形式釋放，及使其通過單元之產物回收段，在此將其移除。參見Krishna等人所著之添加劑改良FCC方法，煙處理(Hydrocarbon Processing)，1991年11月，第59至66頁。如果此方法將硫自再生器之煙道氣移除，但畢竟未對產物硫量有大影響。

將硫氧化物自再生器移除之另一種技術係基於使用鎂-鋁尖晶石作為添加劑以使觸媒渣油在FCCU中循環。在使用作

五、發明說明(3)

為此方法之添加劑之設計 DESOX™ 之下，該技術已達到令人注意之商業成功。此種硫移除添加劑之可舉例之專利包含美國專利第 4,963,520；4,957,892；4,957,718；4,790,982 號及其他。然而，又未大為減少產物硫量。

Wormsbecher 及 Kim 於美國專利第 5,376,608 及 5,525,210 號中提出在液體裂解產物中減少硫量之觸媒添加劑，使用鋁氧支撐之路易斯酸供硫減量汽油之製造用之裂解觸媒添加劑，但此系統未獲得顯著之商業成功。因此持續需要有效之添加劑以減少液體觸媒裂解產物之硫含量。

吾人現在已發展供觸媒裂解方法之觸媒添加劑材料，能夠減少裂解方法之液體產物之硫含量。可減少汽油裂解部份及來自輕質循環油之包括中間餾出物之其他部份中之硫量。

將本發明之硫減量觸媒於裂解單元中與活性裂解觸媒組合使用，即，與習用之循環裂解觸媒渣油(其通常為以八面沸石通常為沸石 Y 為主之含有沸石之觸媒)主要成分組合。可使用硫減量觸媒作為與裂解觸媒組合使用之個別顆粒添加劑或作為整體觸媒之成分。

依據本發明，硫移除組合物包含在分子篩孔結構內部中含有氧化態在零以上之金屬之多孔性分子篩。在大多數例中之分子篩為沸石及可為具有與大孔徑沸石如貝它沸石或 USY 沸石或與中間孔徑沸石如 ZSM-5 一致之特徵之沸石。可使用非沸石分子篩如：MeAPO-5、MeAPSO-5、以及中間孔徑結晶材料如：MCM-41，作為觸媒之分子篩成分。金屬

五、發明說明(4)

如：鈮、鋅、鐵、鈷、及鎳係有效。將含金屬之分子篩或沸石與活性觸媒裂解觸媒(一般為八面沸石如：沸石Y)組合使用，以在流體化觸媒裂解(FCC)單元中處理煙饋料，以製造低硫汽油及其他液體產物，例如，能夠作為低硫柴油摻合成分之輕質循環油或作為加熱油。

雖然含金屬沸石移除一般存在於裂解煙產物之硫成分之機制未被精確了解，但是該機制確實涵括將饋料中有機硫化合物轉化成無機硫化合物，使得該方法為真實之催化方法。於此方法中，相信沸石或其他分子篩提供具有各種孔徑之形狀選擇性，及沸石中之金屬部位提供硫物類之吸附部位。因此吾人將吾人之方法命名為“形狀選擇性脫硫”。

FCC方法

本發明之硫移除觸媒被使用作為觸媒裂解方法之觸媒循環渣油之觸媒成分，近來該觸媒裂解方法幾乎一成不變為流體化觸媒裂解(FCC)方法。雖然能夠適當調整粒徑以適合方法之要求而將本發明之添加劑使用於較舊之移動床型(TCC)裂解方法，但為方便起見，將參照FCC方法敘述本發明。除了將本發明之添加劑添加至觸媒渣油及產物回收區段若干可能之改變(於下討論)外，操作該方法之方式將保持不變。因此，可使用習用之FCC觸媒，例如，具有八面沸石裂解成分之以沸石為主之觸媒，如見述於Venuto及Habib之討論會回顧：以沸石觸媒進行流體化觸媒裂解，Marcel Dekker出版，紐約1979年，ISBN 0-8247-6870-1，以及在許多其他來源如：Sadeghbeigi所著之流體化觸媒裂解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明（ 5 ）

手冊，Gulf Publ.公司出版，休士頓1995年，ISBN 0-88415-290-1。

稍微簡而言之，藉由使循環觸媒再循環裂解方法中之饋料與由具有尺寸範圍在20至100微米之顆粒之循環可流體化之觸媒裂解觸媒渣油接觸，而進行其中含有有機硫化化合物之重質烴饋料將裂解成較輕質產物之流體化觸媒裂解方法。循環方法中之重要步驟為：

(i)在觸媒裂解區域(通常為上升管裂解區域)中將饋料觸媒裂解，藉由使饋料與熱、再生裂解觸媒之來源接觸之觸媒裂解條件下操作，以產生包含裂解產物與含有煤焦及可汽提之烴之消耗觸媒之流出物；

(ii)將流出物排出及通常在一或多個旋風器中分離成富有裂解產物之氣相及包含消耗觸媒之富有固體之相；

(iii)移除氣相作為產物，及在FCC主要管柱及其有關之側管柱中分餾，以形成包括汽油之液體裂解產物；

(iv)通常使用蒸氣將消耗觸媒汽提，以自觸媒移除阻塞之烴，其後將汽提觸媒氧化性再生以製造熱、再生觸媒，然後再循環至裂解區域以裂解進一步量之饋料。

饋至FCC方法之饋料為具有礦物油來源之高沸點饋料，通常具有起始沸點為至少290°C(550°F)，及於大部份例中，在315°C(600°F)以上。FCC饋料大部份之精煉切削點將為至少345°C(650°F)。端點將有變化，依饋料之確實特性或依精煉之操作特徵而定。饋料可為典型上具有550°C(1020°F)或更高(例如590°C(1095°F)或620°C(1150°F))之端點之餾出物，

五、發明說明 (6)

或另者，可將駐留(非可蒸餾)材料包含於饋料及可甚至包含全部或主要比例之饋料。可蒸餾之饋料包括處女饋料如：瓦斯油，例如，重或輕質大氣瓦斯油、重或輕質真空瓦斯油，以及裂解饋料如輕質煉焦器瓦斯油、重質煉焦器瓦斯油。可使用氫化處理饋料，例如，氫化處理瓦斯油，尤其是氫化處理重質瓦斯油，但是因為本發明之觸媒能夠使硫進行可觀之減量，所以免除目的在將硫減量之最初氫化處理係可能者，雖然仍獲得可裂解性之改良。

於本發明之方法中，藉由在硫減量觸媒之存在下進行觸媒裂解，而將液體裂解產物之汽油部份之硫含量有效帶到較低與更可接受之程度。

可以添加至FCCU之主要裂解觸媒之個別顆粒添加劑之形式使用本發明之硫減量觸媒，或另者，可包括硫減量觸媒作為裂解觸媒之額外成分，以提供整體裂解/硫減量觸媒系統。裂解觸媒將通常以八面沸石活性裂解成分為主，其習用上為如煅燒稀土族交換型Y沸石(CREY)型式之一之沸石Y，其製備揭示於美國專利第3,402,996號，如揭示於美國專利第3,293,192號之超穩定型Y沸石(USY)，以及如揭示於美國專利第3,607,043與3,676,368號之種種部份交換型Y沸石。例行將活性裂解成分與基材如：鋁氧組合，以便提供所需之機械特徵(抗磨損性等)以及極活性沸石成分之活性控制。裂解觸媒粒徑典型上在10至100微米之範圍以供有效流體化。若使用作為個別之顆粒添加劑，通常選擇具有可與裂解觸媒相容之粒徑之硫減量觸媒(及任何其他添加

五、發明說明(7)

劑)，以便在裂解循環期間防止成分分離。

分子篩成分

根據本發明，硫移除觸媒包含在分子篩孔結構內部含有氧化態在零以上之金屬之多孔性分子篩。在大部份例中之分子篩為沸石，及可為具有與大孔徑沸石(如貝它沸石)或與中間孔徑沸石(如：ZSM-5)一致之特徵之沸石，以後者較佳。

如上述，本發明之硫減量觸媒之分子篩成分可為沸石或非沸石分子篩。當使用時，可自大孔徑沸石或中間孔徑沸石選擇沸石(參見形狀選擇性催化於工業之應用，Chen等人所著，Marcel Dekker股份有限公司出版，紐約1989年，ISBN 0-8247-7856-1，討論根據Frilette等人於J. Catalysis 67，第218至222頁(1981年))所示之基本架構藉由孔徑所作成之沸石分類。小孔徑沸石如：沸石A及毛沸石，除了使用於觸媒裂解方法中具有不充分之安定性之外，一般較不佳，因為其分子尺寸排除性質將傾向於排除裂解饋料之成分以及裂解產物之許多成分。然而，分子篩孔徑不顯得很重要，因為如下列所示，已發現中間與大孔徑沸石有效，如中間孔徑晶體材料例如MCM-41。

可用以製造本發明之硫減量觸媒之具有與大孔(12環)結構之存在一致之性質之沸石包括沸石Y，有種種形式如：Y、REY、CREY、USY，其中後者較佳，以及其他沸石如：沸石L、沸石貝它、包括脫鋁酸絲光沸石之絲光沸石、及沸石ZSM-18。一般言之，大孔徑沸石之特徵為具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

至少 0.7 nm 之環開口之孔結構，及中間孔徑沸石將具有小於 0.7 nm 但大於 0.56 nm 之孔開口。可使用之適合之中間孔徑沸石包括 Pentasil 沸石，如：ZSM-5、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-50、ZSM-57、MCM-22、MCM-49、MCM-56，均為已知材料。可使用具有鋁以外之骨架金屬元素(例如，硼、鎵、鐵、鉻)之沸石。

沸石 USY 之使用特別需要，因為典型上使用此沸石作為裂解觸媒之活性裂解成分，及因此可使用整體裂解/硫減量觸媒之形式之硫減量觸媒。用作為裂解成分之 USY 沸石亦可有利的使用作為個別顆粒添加性觸媒之分子篩成分。安定性與 USY 之低單元胞室尺寸有互相關係，及對於最佳之結果，UCS 應為 2.420 至 2.455 nm，較佳為 2.425 至 2.450 nm，2.435 至 2.440 nm 之範圍很適合。

除了沸石以外，可使用其他分子篩，雖然因為顯得需要若干酸活性(習用之測量 α 值)以供最佳性能，而使得其他分子篩可能非如沸石有利者。實驗之數據顯示過剩 10 之 α 值(不含金屬含量之分子篩)適合充分之脫硫活性， α 值在 0.2 至 2,000 之範圍為一般適合者¹。0.2 至 300 之 α 值表示此等添加劑之酸活性之正常範圍。

可提供適合之支撐成分以作為本發明之硫減量觸媒之金屬成分之可舉例之非沸石分子篩材料包括具有各種矽氧-鋁氧比之矽酸鹽(如：矽金屬酸鹽及矽鈦酸鹽)、鋁金屬酸鹽(如鋁酸鍍)、磷金屬酸鹽、磷鋁酸鹽如：稱為金屬整體磷鋁酸鹽(MeAPO及ELAPO)之磷鋁矽-與金屬酸鹽、金屬整體

五、發明說明 (9)

磷鋁矽酸鹽 (MeAPSO 與 ELAPSO)、磷鋁矽酸鹽 (SAPO)、鍍鎳酸鹽、及此等之組合。SAPO、AIPO、MeAPO 及 MeAPSO 之結構關係之討論見述於許多資源，包括 Stud. Surf. Catal. 37 第 13 至 27 頁 (1987 年)。AIPO 含有鋁及磷，而在 SAPO 中，若干磷及 / 或若干磷與鋁二者被矽取代。於 MeAPO 中，除了鋁與磷之外尚存在種種金屬如：Li, B, Be, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, An, Ga, Ge 及 As，而 MeAPSO 額外含有矽。Me_aAl_bP_cSi_dO_e 晶格之負電荷由陽離子補償，其中 Me 為鎂、錳、鈷、鐵及 / 或鋅。Me_xAPSO 見述於美國專利第 4,793,984 號。SAPO 型分子篩材料見述於美國專利第 4,440,871 號；MeAPO 型觸媒見述於美國專利第 4,544,143 及 4,567,029 號；ELAPO 觸媒見述於美國專利第 4,500,651 號，及 ELAPSO 觸媒見述於歐洲專利申請案第 159,624 號。特定之分子篩見述於例如下列專利：MgAPSO 或 MAPSO-美國專利第 4,758,419 號。MnAPSO-美國專利第 4,686,092 號；CoAPSO-美國專利第 4,744,970 號；FeAPSO-美國專利第 4,683,217 號，及 ZnAPSO-美國專利第 4,935,216 號。可使用之特定之磷鋁矽酸鹽包括 SAPO-11、SAPO-17、SAPO-34、SAPO-37；其他特定之分子篩材料包括 MeAPO-5、MeAPSO-5。

可使用之另一種晶體支撐材料為中間孔徑晶體材料，以 MCM-41 與 MCM-48 材料為例。此等中間孔徑晶體材料見述於美國專利第 5,098,684；5,102,643；及 5,198,203 號。見述於美國專利第 5,098,684 號之 MCM-41 之特徵為其微結構具有均勻、六角排列之孔，直徑至少為 1.3 nm；煅燒後，呈現具

五、發明說明(10)

有至少一個大於1.8 nm之d-間隔之X光繞射圖形及能夠以大於1.8 nm之d100值為索引之六角電子繞射圖形，1.8 nm對應於X光繞射圖形之波峰之d間隔。此材料之較佳之觸媒形式為矽鋁酸鹽，雖然亦可使用其他矽金屬酸鹽。MCM-48具有立方結構及可藉由類似之製備步驟製得。

¹ α 試驗為測量固體材料如分子篩之總酸度(包括內部與外部酸度二者)之習用方法。該試驗見述於美國專利第3,354,078號；催化雜誌，第4冊第527頁(1965年)；第6冊第278頁(1966年)；及第61冊第395頁(1980年)。與此說明書中所報告之 α 值係在538°C之定溫下所測得。

金屬成分

將金屬成分摻合至分子篩支撐材料以組成本發明之添加劑。為了有效起見，金屬應存在於分子篩成分之孔結構內部。能夠藉由(1)將金屬後添加至分子篩或含分子篩之觸媒中、(2)合成含有架構結構之金屬原子之分子篩、及(3)合成在沸石孔中具有陷住之龐大金屬離子之分子篩，而製備含金屬沸石及其他分子篩。添加金屬成分後，洗滌以移除未鍵結之離子物類，及乾燥，及應進行煅燒。此等技術本身均為已知。對於簡單與經濟而言，金屬離子之後添加為較佳，使得可獲得之分子篩材料轉化成供本發明之添加劑之用。能夠使用廣範圍之種種金屬後處理方法，以製造本發明之觸媒，例如，金屬離子之水性交換、使用金屬鹵化物鹽之固態交換、以金屬鹽溶液之浸漬、及金屬氣相沉積。然而，於各例中，重要者為進行金屬加成，使得金屬

五、發明說明 (11)

成分進入分子篩成分之孔結構。

已發現當金屬如交換陽離子物類般存在於分子篩成分之孔中時，對於較佳之金屬成分而言，金屬成分之氫轉移活性降低至裂解方法期間所發生之氫轉移反應將一般維持在可接受之低程度之點。因此，煤焦與輕質氣體在裂解期間稍微增加，但是維持在可忍受之限制內。因為能夠在任何事件中使用不飽和輕端作為烷基化饋料，及以此方式再循環至汽油池中，所以藉由使用本發明之添加劑所致之汽油範圍之煙並無顯著之損失。

因為關心裂解期間造成過剩煤焦與氫，所以摻併入添加劑之金屬不應呈現明顯程度之氫化活性。為此原因，貴金屬如：鉑與鈀，擁有強烈氫化-脫氫官能性，係不為所欲。就相同原因而言，具有強烈氫化官能性之賤金屬與賤金屬之組合，如：鎳、鉬、鎳-鎢、鈷-鉬、及鎳-鉬，係不為所欲者。較佳之賤金屬為週期表第3週期第5、8、9、12族(IUPAC分類，先前稱第2B、5B、及8B)之金屬。鈳、鋅、鐵、鈷、及鎳為有效，及鈳為較佳之金屬成分。令人訝異者為能夠以此方式將鈳使用於FCC觸媒組合物中，因為一般教示鈳在沸石裂解觸媒上具有極嚴重之效應，及已在發展鈳抑制劑方面花費許多努力。例如參見Wormsbecher等人所著之裂解觸媒之鈳中毒：中毒機制與鈳容忍觸媒系統之設計，催化雜誌100，第130至137頁(1986年)。相信鈳位於分子篩之孔結構內部，使鈳無法移動，及防止其成為鈳酸物類而與分子篩成分組合而具危害；無論如何，本發

五、發明說明 (12)

明之含有鈳作為金屬成分之以沸石為主之硫減量觸媒已在還原與氧化(代表FCC循環之蒸氣條件下)之間進行重複之循環，確能保持具有特徵之沸石結構，顯示對於金屬有不同之環境。

當將鈳支撐於沸石 USY 時，鈳特別適合於汽油之硫減量。V/USY 硫減量觸媒之產率結構特別有趣。當其他沸石在添加金屬後顯示汽油之硫減量，但是它們易將汽油轉化成 C₃ 與 C₄ 氣體。即使可將許多轉化之 C₃= 與 C₄= 烷基化及再摻合至汽油池中，高 C₄- 濕性氣體產率亦為關心之議題，因為許多精煉廠受限於其濕性氣體壓縮器之容量。含金屬之 USY 具有與目前之 FCC 觸媒類似之產率結構；此優點將使得觸媒摻合物中之 V/USY 沸石含量被調整至目的脫硫量，而不受限於 FCC 單元之拘束。因此 Y 沸石觸媒上之鈳(以 USY 表示沸石)特別有利於 FCC 中之汽油之硫減量。已發現能夠獲得特別好之結果之 USY 為具有低單位胞室尺寸在 2.435 至 2.450 nm 之範圍及對應之低 α 值之 USY。賤金屬如：鈳/鋅之組合亦有利於總硫減量。

一般，使用硫減量觸媒之最方便方式將是作為觸媒渣油之個別顆粒添加劑。當以此方式使用時，可以純分子篩晶體之形式使用，製成(不加基材) FCC 用途之正確尺寸之粒錠，但是通常將含金屬之分子篩摻入基材以便獲得足夠之顆粒耐磨耗性以維持令人滿意之流體化。習用之裂解觸媒基材如：鋁氧或矽氧-鋁氧，通常添加黏土，適合此目的之用。基材相對於分子篩之量以重量計一般在 20:80 至 80:20。

五、發明說明 (13)

可使用一般之摻入基材技術。

可將硫減量觸媒摻併入裂解觸媒以形成整體FCC裂解/汽油之硫減量觸媒，作為使用個別顆粒添加劑之另一種選擇。因為可用作為裂解觸媒成分之沸石USY已顯示能提供良好之產物硫減量活性，所以將金屬成分以確保金屬進入分子篩(即，USY沸石)之內部孔結構之方式而摻併入裂解觸媒，係方便的。此能夠藉由將USY裂解觸媒再煅燒以確保低單元胞室尺寸及然後藉由離子交換或藉由於允許陽離子交換發生之條件下之浸漬而摻併金屬(如：釩)，使得金屬離子固定在沸石之孔結構中，而適合的完成。於此例中，應以控制量之金屬進行浸漬/交換方法，使得必要數目之部位留在分子篩上以催化裂解反應。或者，能夠在任何必要之煅燒以將有機物自合成中移除之後，將金屬離子摻併入分子篩成分如：USY沸石或ZSM-5中，之後能夠將含金屬之成分藉由添加裂解與基材成分而調配成完工之觸媒組合物，及將配方噴佈乾燥以形成最終觸媒。硫減量成分之量，對應於其中可用作為個別顆粒添加劑之量，典型上高達全部觸媒之25重量百分比，如下述。

硫減量添加性觸媒中之金屬成分之量一般為0.2至5重量百分比，典型上為0.5至5重量百分比，(金屬相對於分子篩成分之重量)但仍可發現在此範圍之外之量(例如0.10至10重量百分比)能獲得若干硫移除效應。當以整體裂解/硫減量觸媒之形式使用硫減量觸媒時，金屬量將較低些，反應系統之雙重功能，但對於配方之實用目的而言，金屬含量

五、發明說明 (14)

之範圍典型上自全部觸媒之0.1延伸至5，更典型為0.2至2重量百分比。

硫減量觸媒用途

當將觸媒調配為整體觸媒系統時，不僅對於製造簡易亦對於保持控制之裂解性質而言，較佳為使用觸媒之活性裂解成分作為硫減量系統之分子篩成分，較佳為沸石USY。然而，可將另一種活性裂解分子篩材料如：沸石ZSM-5摻併入整體觸媒系統中，及當第二活性分子篩材料之性質為所需時（例如ZSM-5之性質），此種系統可為有用。均應以控制量之金屬進行浸漬/交換方法，使得存在之活性裂解成分或任何二級裂解成分（如：ZSM-5）所需要之必要數目之部位留在分子篩上以催化裂解反應。

硫減量觸媒組合物之用途

使用硫減量觸媒之習用之方式係作為觸媒渣油之個別顆粒添加劑。以其較佳之形式，使用沸石USY作為分子篩成分，將觸媒添加劑添加至單元之總觸媒渣油中將不會導致總裂解顯然之減少，此乃因為USY沸石之裂解活性之故。當使用另一種活性裂解材料作為分子篩成分時，亦相同。當以此方式使用時，可以純分子篩晶體、製成FCC用途之正確尺寸之粒錠（不添加基材但添加金屬成分）之形式使用組合物。然而，一般言之，將含金屬之分子篩摻入基材以便獲得足夠之顆粒耐磨耗性及維持令人滿意之流體化。習用之裂解觸媒基材如：鋁氧或矽氧-鋁氧，通常添加黏土，適合此目的之用。基材相對於分子篩之量以重量計一般在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

20:80至80:20。可使用一般之摻入基材技術。

當作爲個別顆粒觸媒添加劑使用時，允許根據饋料中硫量及所欲之脫硫程度使硫減量與裂解觸媒成分之比最適化，當以此方式使用時，典型上所使用之量爲FCCU之全部觸媒渣油之1至50重量百分比；在大部份例中，量爲5至25重量百分比，如：5至15重量百分比。10百分比代表大部份實用目的之基準。可以習用之方式將添加劑與組成觸媒一起添加至再生器，或藉由任何其他方便之方法。添加劑能保持硫移除活性一段長時間，雖然很高硫量之饋料可導致添加劑在較短之時間內喪失硫移除活性。

使用個別顆粒添加劑之另一種選擇係使用硫減量觸媒摻併入裂解觸媒以形成整體FCC裂解/汽油之硫減量觸媒。若將硫減量金屬成分與活性裂解成分以外之分子篩(如：當主要活性裂解成分爲USY時，選擇ZSM-5或貝它觸媒)組合使用，則硫減量成分(分子篩加上金屬)之量將典型上高達全部觸媒之25重量百分比或更少，對應於其中可使用作爲個別顆粒添加劑之量，如上述。然而，金屬成分之存在不導致裂解活性之顯著減少，及因此，可藉由添加金屬成分至裂解觸媒之活性裂解成分(如：USY)中而調配整體裂解/硫減量觸媒系統。可根據服務需要而調整金屬成分之添加量，維持裂解活性與硫減量活性之所欲之平衡。

其他催化活性成分可存在於除了裂解觸媒與硫移除添加劑以外之觸媒材料之循環渣油中。此種其他材料之實例包括以沸石ZSM-5爲主之辛烷加強觸媒、以支撐貴金屬如鉑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(16)

為主之CO燃燒促進劑、煙道氣脫硫添加劑如：DESOXTM (鎂鋁尖晶石)、鈳陷阱及底部裂解添加劑，如彼等見述於Krishna、Sadeghbeigi、op cit及Scherzer所著之辛烷加強沸石FCC觸媒，Marcel Dekker出版，紐約，1990年，ISBN 0-8247-8399-9。可以其習用之量使用此等其他成分。

本發明之效應係減少液體裂解產物之硫含量，尤其是輕質與重質汽油餾份(雖然亦在輕質循環油中注意到減量)，使得此更適合用為柴油或家庭加熱油摻合成分。將藉由使用觸媒所移除之硫轉化成無機形式及以硫化氫之形式釋出，能夠以與裂解方法中習用上所釋出之硫化氫相同之方式，在FCCU之產物回收段，將硫化氫以正常之方式回收。增加之硫化氫負載可需要額外之酸性氣體/水處理，但所獲得之汽油硫減量顯著，所以此等可不被考慮為限制。

能夠藉由使用本發明之觸媒而獲得汽油之硫很顯著之減量，在若干例中，於一定之轉化率下，使用上述之觸媒之較佳形式，能獲得相對於使用習用之裂解觸媒之基準例高達75%之汽油之硫減量。使用根據本發明之許多添加劑可輕易獲得25%之汽油之硫減量，如下列實例所示。硫減量之程度可依裂解饋料之原始有機硫含量而定，較高之硫饋料量可獲得最大之減量。單元之平衡觸媒之金屬含量亦影響所獲得之脫硫程度，平衡觸媒之低金屬含量，尤其是鈳含量，有利於較大之脫硫量。雖然本發明之觸媒即使在高許多之鈳含量下仍保持有效，但是E-觸媒之鈳含量在1,000 ppm以下時脫硫將很有效，如下列表17。硫減量不僅能改

五、發明說明(17)

良產物品質，且在精煉裂解汽油端點受限於重質汽油餾份之硫含量之諸例中亦能增加產物產率；藉由提供有效與經濟之方式以減少重質汽油餾份之硫含量，可延伸汽油端點而不需訴諸昂貴之氫化處理，在精煉經濟上具有必然之有利效應。若欲進行後續之氫化處理，則亦需要移除在較不嚴苛之條件下之氫化難以移除之種種噻吩衍生物。

實例1至實例7敘述含金屬之沸石之製備。

實例1-鋅交換沸石之製備

如表1所概述般製備具有各種孔徑之一系列 Zn^{2+} 交換沸石。首先藉由銨交換與煅燒製備氫形式之具有26/1之 SiO_2/Al_2O_3 比之ZSM-5、具有19/1之 SiO_2/Al_2O_3 比之MCM-49、具有35/1之 SiO_2/Al_2O_3 比例之貝它、及矽質MCM-41。自PQ獲得具有5.4整體 SiO_3/Al_2O_3 比之低單胞尺寸USY (CBV600 USY, 2.438 nm UCS)之樣品，及不需進一步處理而使用。藉由與 $ZnCl_2$ 溶液水性交換，而將鋅添加至H-形式之沸石。洗滌Zn交換沸石，直到洗液中不含 Cl^- ，以移除任何未束縛之離子物種。然後使沸石乾燥，及於 $540^\circ C$ 下之流動空氣中煅燒3小時。沸石孔中之Zn負載在0.9% Zn至8.3% Zn變動。將Zn/沸石之物理性質概述於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

表 1

鋅 / 沸石 實例之物理性質

	Zn/ZSM-5	Zn/MCM-49	Zn/貝它	Zn/USY	Zn/MCM-41
煅燒觸媒					
Zn 負載， wt%	1.5	0.9	2.0	0.9	8.3
Na, ppm	-	-	-	580	-
表面積， m ² g ⁻¹	392	542	711	685	779
α	1050	420	60	60	-
UCS, nm	-	-	-	2.438	-
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4小時)					
表面積， m ² g ⁻¹	290	362	187	534	545
α	13	2	8	1	-

實例 2 - 鈰交換沸石之製備

如表 2 所概述般製備具有各種孔徑之一系列鈰交換沸石。製備步驟類似於彼等實例 1 者，但使用硫酸氧鈰供鈰之交換。沸石中之鈰負載在 0.1 至 1.1 wt%V 之範圍變動。

使用 X 射線光電子光譜學 (XPS) 以估計 V/USY 中 V 之氧化態。新鮮及蒸過之 V/USY 所測得之束縛能接近參考樣品 V₂O₄ 與 V₂O₅ 者。XPS 之結果建議 V/USY 中之鈰物類具有在 IV 與 V 之範圍內之氧化態。當完全氧化時，氧化態接近 V⁵⁺。在以升高溫度之丙烯 / N₂ 氣流還原時，氧化態變成 V⁴⁺ (參見表面催化，I.M. Campbell 所著，第 4.4.4 章，Chapman and Hall 股份有限公司出版，紐約，1988 年，討論觸媒定性用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

之 XPS)。

表 2

鈦 / 沸石 實例之物理性質

	V/ZSM-5	V/MCM-49	V/貝 它	V/USY	V/MCM-41
煅燒觸媒					
V 負載，	0.2	0.4	0.8	1.1	0.1
wt%					
Na, ppm	205	-	-	330	-
表面積，	409	543	723	732	770
m ² g ⁻¹					
α	950	430	840	20	-
UCS, Å	-	-	-	24.36	-
蒸氣去活化觸媒					
(815°C 4小時)					
表面積，	328	404	169	268	549
m ² g ⁻¹					
α	-	-	-	1	-

實例 3 - 鐵交換沸石之製備

製備具有各種孔徑之一系列鐵交換沸石，如表 3 所示。使用具有 26/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之 ZSM-5、具有 19/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 之比之 MCM-49、具有 35/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之具它、及具有 5.4 之整體 SiO₂/Al₂O₃ 比之低單元胞室尺寸 USY (CBV600 USY，24.38Å UCS)。製備步驟類似於彼等實例 1 者，但使用氯化鐵 (III) 以供鐵交換。沸石中之 Fe 負載量變動廣泛，範圍自 0.6 至 3.5 wt% 之 Fe。全部之交換沸石在蒸氣去活化時呈現優越之表面積維持性及沸石結晶性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

表 3

鐵 / 沸石 實例之物理性質

	Fe/ZSM-5	Fe/MCM-49	Fe/貝它	Fe/USY
煅燒觸媒				
Fe 負載， wt%	0.6	1.2	2.0	3.5
表面積， m ² g ⁻¹	402	586	704	771
α	1540	320	140	20
UCS, Å	-	-	-	24.35
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4小時)				
表面積， m ² g ⁻¹	322	456	419	509
α	1.4	1.9	1.7	0.8

實例 4 - 鈷交換沸石之製備

製備具有各種孔徑之一系列鈷固態交換沸石，如表 4 中所
示。採枝 Li 等人所著之應用催化 A：150，1997 年第 231 至 242
頁所發表之實驗之交換步驟。使用具有 26/1 m²g⁻¹比之 ZSM-
5、具有 450/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之矽質 ZSM-5、具有 35/1 之
SiO₂/Al₂O₃ 比之貝它、具有 5.4 整體 SiO₂/Al₂O₃ 比之 USY (Z14
USY，來自 Grace 公司，24.52Å UCS)、及矽質 MCM-41。將
購自 Aldrich 公司之 28.2 g CoCl₃ · 6H₂O 細細研磨，與 50g 之
26/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之 ZSM-5 晶體混合，及然後將混合物稍微
一起研磨。CoCl₃ · 6H₂O 之重量對應於 2:1 莫耳比之 ZSM-5
之 Co 對 Al 含量之比。將混合物裝在陶瓷盤中，鬆蓋，及於
370°C 大氣下煅燒 6 小時。將煅燒產物倒入 DI 水中，及靜置

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (21)

10 分鐘，過濾，及以 DI 水洗滌，直到洗液不含 Cl⁻。然後將濾餅乾燥，及於 540°C 大氣中煅燒 3 小時。其他沸石之製備步驟類似於彼等 Co/ZSM-5 者，但對於 USY 使用 0.5:1 之 Co:Al 莫耳比，及對於矽質沸石使用過剩之 Co。沸石中 Co 之負載量範圍在 1.5 至 3.2 wt% Co。全部之交換觸媒在蒸氣失活時呈現優越之表面積維持性及沸石結晶性。

表 4

鈷 / 沸石 實例之物理性質

	Co/ZSM-5 (26/1)	Co/ZSM-5 (450/1)	Co/貝它	Co/USY	Co/MCM-41
煅燒觸媒					
Co 負載， wt%	3.2	2.2	1.9	2.1	1.5
Na, ppm	125	110	160	1380	120
表面積， m ² g ⁻¹	363	410	739	776	738
α	200	40	94	108	0
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4 小時)					
表面積， m ² g ⁻¹	284	378	182	197	409
α	3	4	3	0	0

實例 5 - 鎳交換沸石之製備

製備具有各種孔徑之一系列鎳交換沸石，如表 5 中所示。使用具有 26/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之 ZSM-5、具有 19/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之 MCM-49、具有 35/1 之 SiO₂/Al₂O₃ 比之貝它、及具有 5.4 整體 SiO₂/Al₂O₃ 比之 USY (Z14 USY，來自 Grace 公司，2.452 nm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

UCS)。製備步驟類似於彼等實例1者，但使用硝酸鎵(III)以供鎵交換。沸石中Ga之裝載量自0.7至5.6 wt% Ga之範圍變動。全部之交換沸石在蒸氣失活時均呈現優越之表面積維持性及沸石結晶性。

表5

鎵/沸石實例之物理性質

	Ga/ZSM-5	Ga/MCM-49	Ga/貝它	Ca/USY
煅燒觸媒				
Ga負載， wt%	0.7	1.2	3.1	5.6
表面積， m ² g ⁻¹	403	571	708	788
α	1700	320	60	-
UCS, nm	-	-	-	2.450
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4小時)				
表面積， m ² g ⁻¹	331	429	244	714
α	3	40	18	-

實例6 - 含架構Fe之ZSM-5沸石之製備

首先將具有種種架構Fe之含量之[Fe]ZSM-5沸石樣品於480°C之氮氣下煅燒3小時。使用65°C之1M乙酸銨溶液(10-cc/g沸石)將N₂煅燒之[Fe]ZSM樣品予以銨交換1小時，過濾及以去離子水洗滌。重複銨交換一次，及然後將濾餅乾燥及於540°C之空氣中煅燒6小時。H形式之[Fe]ZSM-5樣品之物理性質概述於表6。全部之交換沸石在蒸氣去活化時呈現優越之表面積維持性及沸石結晶性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 6

鐵 / 沸石 實例之物理性質

	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5
煅燒觸媒				
Fe 負載，	2.4	4.4	6.2	10.4
wt%				
Al，wt%	0.53	0.23	0.29	0.34
Na，wt%	0.012	0.036	0.052	1.3
表面積，	-	385	375	243
m ² g ⁻¹				
α	26	8	4	1
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4小時)				
表面積，	335	354	338	194
m ² g ⁻¹				

實例 7 - 含架構金屬之 MeAPO 分子篩

自 UOP 獲得含金屬之 AlPO-11 及 AlPO-5 (MeAPO)。在評估前將其在 815°C 之 100% 蒸氣中蒸 4 小時。概述於表 7 之物理性質顯示 FeAPO-5 及 ZnAPO-5 具有比 FeAPO-11 與 MnAPO-5 佳之氫化熱處理安定性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (24)

表 7

MeAPO 分子篩之物理性質

	FeAPO-11	MnAPO-5	FeAPO-5	ZnAPO-5
煅燒觸媒				
金屬負載， wt%	2.3% Fe	0.3% Mn	21.% Fe	0.3% Zn
Na, ppm	160	< 50	< 50	120
表面積， m ² g ⁻¹	227	371	372	345
α	0.5	1.4	1.1	2.6
蒸氣去活化觸媒 (815°C 4小時)				
表面積， m ² g ⁻¹	6	7	134	186

實例 8 - 鈮 / 鋁 氧 與 鋅 / 鋁 氧 觸 媒 之 製 備

製備此實例之觸媒作為參考例，以與漬有鈮之鋁氧觸媒比較，以便顯示金屬 / 沸石系統之獨特性 (參見下列實例 16) 。

1. V/Al₂O₃ 觸媒之製備

藉由將鋁氧之水性漿液噴佈乾燥而將Pseudoboehmite非晶質鋁氧製成流體化觸媒顆粒。使用含有草酸鈮之溶液使用具有 200 m²g⁻¹之表面積之噴佈乾燥 Al₂O₃ 顆粒漬有 1 wt% 之鈮。藉由加熱 15 g 草酸及 9.5 g 之 V₂O₅ 於 70 g 之去離子水中，而製備草酸鈮溶液 (6 wt% V)。將混合物加熱，直到全部 V₂O₅ 反應與溶解為止。將額外之 H₂O 添加至所得之鈮溶液，直到有 100 g 之總溶液為止。使用 8.3 g 之 6 % 鈮溶液 (已使用 H₂O 稀釋至 48 ml) 浸漬噴佈乾燥之 Al₂O₃ 顆粒 (99 g 之乾基) ，

五、發明說明 (25)

以填充觸媒孔。然後將材料於100℃下乾燥2小時。

2. Zn/Al₂O₃觸媒之製備

使用Zn(NO₃)₂溶液將噴佈乾燥Al₂O₃ (具有200 m²g⁻¹之表面積) 漬有10 wt%-之Zn。以45.5 g之Zn(NO₃)₂ · 6H₂O溶解於足夠H₂O中以形成49 ml之溶液浸漬87.5 g之Al₂O₃ (乾基)。將材料於100℃下乾燥2小時，及然後於650℃下煅燒2小時。

表 8

V/Al₂O₃及Zn/Al₂O₃添加劑之物理性質

	Zn/Al ₂ O ₃	V/Al ₂ O ₃
煅燒觸媒		
金屬負載，wt%	9.1% Zn	0.95% V
表面積，m ² g ⁻¹	162	173

下列實例(實例9至實例15)顯示使用本發明之硫移除添加劑之改良觸媒裂解方法。

實例9- 鋅交換沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例1之Zn/沸石製錠及製成大約7微米(T)之平均粒徑之大小，然後於815℃下之隔焰爐中蒸4小時，以模擬FCC單元中之觸媒去活化。將十重量百分比之蒸過Zn/沸石粒錠與蒸氣去活化之自W.R. Grace所獲得之Super Nova D™ FCC觸媒摻合。將Super Nova D™於770℃下去活化20小時，使用50%蒸氣。

使用ASTM微活性試驗(ASTM步驟D-3907)試驗添加劑之瓦斯油裂解活性及選擇性。真空瓦斯油饋料性質示於下表。以種種觸媒對油之比例掃描轉化率之範圍，及於525℃下進行反應。使用硫GC (AED)分析來自各材料平衡表之汽

五、發明說明 (26)

油範圍之產物，以測定汽油之S濃度。為降低與汽油之蒸餾分級點波動有關之S濃度之實驗誤差，將合成原油中之範圍為噻吩至C₄-噻吩之S物類(苯並噻吩及更高沸點之S物類除外)定量，及將總和界定為“分級汽油S”。

真空瓦斯油饋料之性質

裝料性質

API重力	26.6
苯胺點，°C	83
CCR，wt%	0.23
硫，wt%	1.05
氮，ppm	600
鹼性氮，ppm	310
Ni，ppm	0.32
V，ppm	0.68
Fe，ppm	9.15
Cu，ppm	0.05
Na，ppm	2.93
蒸餾	
IBP，°C	180
50 wt%，°C	380
99.5 wt%，°C	610

觸媒性能概述於表9，其中將產物選擇性內插至一定之轉化率，65 wt%或70 wt%之饋料至220°C材料之轉化率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

表 9
鋅 / 沸石 實例之觸媒裂解性能

	基準 例	+10% Zn/ZSM-5	+10% Zn/MCM-41	基準 例	+10% Zn/MCM-49	+10% Zn/貝它
僅沸石之 Zn負載 wt%	無法 獲得	1.5	8.3	無法 獲得	0.9	2.0
MAT產物 產率						
轉化率， wt%	65	65	65	70	70	70
觸媒/油	2.4	2.3	2.4	3.2	3.2	3.1
H2產率， wt%	0.05	+0.02	+0	0.06	+0.04	+0.13
C1+C2氣 體，wt%	1.1	+0.4	-0.1	1.4	+0.3	+0
總C3=產 率，wt%	4.1	+3.7	+0	4.8	+1.9	+0.8
C3=產 率，wt%	3.5	+3.1	+0	4.1	+1.3	+0.7
總C4氣 體，wt%	8.4	+3.4	+0	9.6	+2.2	+1.2
C4=產率 ，wt%	4.4	+1.3	+0	4.8	+0.2	+0.5
IC ₄ 產率 ，wt%	1.0	+1.8	+0	4.0	+1.7	+0.6
C5+汽油 ，wt%	48.9	-8.0	-0.4	50.8	-5.5	-3.0
LFO， wt%	29.5	-0.8	-0.1	24.9	-0.2	-0.3
HFO， wt%	5.52	+0.8	+0	4.6	+0.1	+0.3
煤焦， wt%	2.2	+0.4	+0	2.6	+0.9	+0.8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

貝它將汽油之S濃度減少24%。當併入汽油體積損失而再次計算結果時，Zn/MCM-49獲得22%之S減量，Zn/貝它則為29%。觀察到氫與煤焦產率僅中度增加。

實例10-鈰交換沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例2之鈰交換沸石製錠，及尺寸為大約70 T之平均粒度，然後在815°C下在隔焰爐中蒸4小時。將十重量百分比之蒸過之V/ZSM-5、V/MCM-49、及V/貝它粒錠與以蒸氣失活之自W.R. Grace獲得之Super Nova D™ FCC觸媒摻合。將以蒸氣去活化之V/USY粒錠觸媒與來自FCC單元之平衡觸媒(Ecat)摻合。平衡觸媒具有極低之金屬量(120 ppm V及60 ppm Ni)。V/沸石之性能概述於表10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

表 10
鈦 / 沸石之觸媒裂解性能

	蒸氣FCC觸媒				E-觸媒	
	基準 例	+10% V/ZSM-5	+10% V/MCM-49	+10% V/貝它	Ecat 基準	+10% V/USY
僅沸石之V 負載wt%	無法 獲得	0.2	0.4	0.8	無法 獲得	2.0
MAT產物產率						
轉化率， wt%	70	70	70	70	70	70
觸媒/油	3.7	3.3	3.6	3.4	4.2	3.1
H2產率， wt%	0.07	+0.03	+0.01	+0.1	0.04	+0.13
C1+C2氣體 ， wt%	1.5	+1.3	+0.2	+0	1.6	+0.03
總C3氣體， wt%	4.9	+6.5	+1.7	+1.0	5.4	-0.3
C3=產率， wt%	4.0	+4.9	+1.2	+0.8	4.4	-0.5
總C4氣體， wt%	10.2	+5.5	+2.2	+1.2	+10.5	-0.7
C4=產率， wt%	4.7	+1.5	+0.5	+0.7	4.9	-0.7
IC4產率， wt%	4.6	+3.5	+1.5	+0.5	4.8	-0.1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

	蒸氣FCC觸媒				E-觸媒	
	基準 例	+10% V/ZSM-5	+10% V/MCM-49	+10% V/貝它	Ecat 基準	+10% V/USY
C5+汽油， wt%	50.0	-14.4	-3.8	-2.9	49.3	+0.4
LFO，wt%	25.6	-0.9	-0.3	-0.4	25.6	-0.5
HFO，wt%	4.4	+0.9	+0.3	+0.4	4.4	+0.5
煤焦，wt%	3.2	+0.9	+0.4	+0.6	3.2	+0.2
分級汽油S， PPM	412	370	344	243	505	127
分級汽油之S 減量%	基準	10.1	16.6	41.0	基準	74.8
汽油之S減量 %，以饋料 為準	基準	35.9	22.8	44.4	基準	74.6

MAT評估中，鈦水性交換沸石在汽油之S減量方面很有效。對於以蒸氣失活後之十wt%之V/ZSM-5、V/MCM-49、V/貝它、及V/USY (0.8%)與基本裂解觸媒之摻合物，分別觀察到10%、17%、41%、及75%汽油之S減量之有利結果(汽油之S濃度基準)。當併入汽油體積損失而再次計算結果時，V/ZSM-5、V/貝它、及V/USY均看起來前景。觀察到氫與煤焦產率僅中度增加。

實例11-鐵交換沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例3之鐵交換沸石製粒及尺寸為大約70 T之平均粒度，然後在815°C下之隔焰爐中蒸4小時，以模擬FCC單元之平衡性能。將十重量百分比之Fe/MCM-49、Fe/貝它、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (32)

及Fe/USY粒錠與來自FCC單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量(120 ppm V及60 ppm Ni)。Fe/沸石之性能概述於表11。

表 11

鐵/沸石實例之觸媒裂解性能

	ECat 基準例	+10% Fe/MCM-49	+10% Fe/貝它	+10% Fe/USY
沸石Fe負載, wt%	無法獲得	1.2	2.0	3.5
MAT產物產率				
轉化率, wt%	65	65	65	65
觸媒/油	3.0	4.3	3.4	2.0
H ₂ 產率, wt%	0.03	+0.07	+0.15	+0.19
C ₁ +C ₂ 氣體, wt%	1.0	+0.5	+0.2	+0
總C ₃ 氣體, wt%	4.2	+2.7	+1.9	-0.3
C ₃ =產率, wt%	3.5	+1.5	+1.5	-0.4
總C ₄ 氣體, wt%	9.3	+4.0	+2.1	-0.8
C ₄ =產率, wt%	4.7	-0.1	+0.9	-1.0
i-C ₄ 產率, wt%	4.0	+3.5	+1.1	+0.1
C ₅ +汽油, wt%	47.9	-9.6	-6.1	-0.8
LFO, wt%	29.7	-1.7	-0.3	-0.1
HFO, wt%	5.4	+1.7	+0.3	+0.1
煤焦, wt%	2.5	+2.5	+1.9	+1.6
分級汽油S, PPM	566	395	347	283
分級汽油之S減量, 基準		30.2	38.7	50.0
%				
汽油之S減量%, 以 饋料為準	基準	44.2	46.4	20.9

於MAT評估中, 鐵交換沸石在汽油之S減量方面亦有效。
十wt%之Fe/MCM-49、Fe/貝它、及Fe/USY與平衡FCC觸媒之

五、發明說明 (33)

摻合體可獲得30%、39%、及50%汽油之S減量(汽油S濃度基準)。當併入汽油體積損失而再次計算結果時，Fe/MCM-49、Fe/貝它、及Fe/USY分別減少汽油之S 44%、46%、及51%。Fe/MCM-49及Fe/貝它將顯著部份之汽油及LCO範圍之產物轉化成C3及C4烯烴與石蠟。Fe/USY維持液體產率，及輕微減少C3及C4烯烴產率。

上述產率結構建議，當希望自FCC獲得增量之C₄烯烴及異石蠟與低硫汽油時，金屬交換ZSM-5、MCM-49、及貝它將為較佳之脫硫添加劑。當更希望最大之汽油產率時，金屬交換USY觸媒可能較佳。

實例12-鈷交換沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例4之鈷固態交換沸石製錠，及尺寸為大約70 T之平均粒度，然後於815°C下之隔焰爐中蒸4小時，以模擬FCC單元中之平衡性能。將十重量百分比之蒸過之沸石粒錠與來自FCC單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量(120 ppm V與60 ppm Ni)。Co/沸石之性能概述於表12。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (34)

表 12

鈷 / 沸石 實例之觸媒裂解性能

	ECat 基準例	+10% Co/ZSM- 5 (26/1)	+10% Co/ZSM- 5 (450/1)	+10% Co/USY	+10% Co/MCM- 41
沸石之Co負載， wt%	無法 獲得	3.2	2.2	2.1	1.5
MAT產物產率 轉化率，wt%	72	72	72	72	72
觸媒/油	3.7	3.5	3.8	2.3	4.0
H ₂ 產率，wt%	0.04	+0.19	+0.07	+0.09	+0.14
C ₁ +C ₂ 氣體，wt%	1.7	+1.2	+0.1	+0.4	+0.1
總C ₃ 氣體，wt%	5.8	+4.9	+1.6	+0.2	+0.1
C ₃ =產率，wt%	4.9	+3.5	+1.4	-0.6	+0.1
總C ₄ 氣體，wt%	11.4	+3.9	+1.7	-0.2	+0.2
C ₄ =產率，wt%	5.6	+0.9	+0.9	-1.6	+0.3
IC ₄ 產率，wt%	5.0	+2.6	+0.7	+0.9	-0.1
C ₅ +汽油，wt%	50.0	-12.0	-3.7	-1.4	-0.9
LFO，wt%	24.0	-1.1	-0.3	-0.6	+0
HFO，wt%	4.0	+1.1	+0.3	+0.6	+0
煤焦，wt%	3.0	+1.7	+0.3	+0.9	+0.6
分級汽油S，PPM	502	409	337	305	414
分級汽油之S減量， %	基準	18.5	32.9	39.2	17.5
汽油之S減量%，以 饋料為準	基準	38.1	37.9	40.8	19.1

在 MAT 評估中，此等結果顯示鈷交換沸石在汽油之硫減量方面亦有效。將 10 wt% 之 Co/ZSM-5 (26/1)、Co/ZSM-5 (450/1)、Co/USY、及 Co/MCM-41 與平衡 FCC 觸媒之摻合物可

五、發明說明 (35)

獲得 19%、33%、39%、及 18% 之汽油 S 減量 (汽油 S 濃度基準)。當併入汽油體積損失而再次計算結果時、汽油 S 分別減少 38%、38%、41%、及 19%。

實例 13- 鎳交換沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例 5 之鎳交換貝它與 USY 沸石製錠，及尺寸為大約 70 T 之平均粒度，然後於 815℃ 下之隔焰爐中蒸 4 小時，以模擬 FCC 單元中之平衡性能。將十重量百分比之沸石粒錠與來自 FCC 單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量 (120 ppm V 與 60 ppm Ni)。Ga/ 沸石之性能概述於表 13。

表 13

鎳 / 沸石 實例之觸媒裂解性能

	ECat 基準例	+10% Ga/ 貝它	+10% Ga/USY
沸石 Ga 負載，wt%	無法 獲得	3.1	5.6
MAT 產物產率			
轉化率，wt%	70	70	70
觸媒 / 油	3.3	3.3	2.4
H2 產率，wt%	0.04	+0.15	+0.22
C1+C2 氣體，wt%	1.5	+0.1	+0.1
總 C3 氣體，wt%	5.7	+0.6	-0.2
C3= 產率，wt%	4.8	+0.5	-0.4
總 C4 氣體，wt%	11.5	+0.8	-0.6
C4= 產率，wt%	5.6	+0.6	-0.9
IC4 產率，wt%	4.9	+0.2	+0.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

	ECat	+10% Ga/貝它	+10% Ga/USY
	基準例		
C5+汽油，wt%	48.5	-2.4	-1.0
LFO，wt%	25.3	+0.3	-0.6
HFO，wt%	4.7	+0.3	+0.6
煤焦，wt%	2.6	+0.8	+1.4
分級汽油S，PPM	505	440	320
分級汽油之S減量，%	基準	13	36
汽油之S減量%，以饋料為準	基準	17	38

如此等結果所顯示者，鎳交換沸石在FCC條件下亦減少汽油之硫量。將10 wt%之Ga/貝它及Ga/USY與平衡FCC觸媒之摻合物可獲得13%及36%之汽油S減量(汽油S濃度基準)。

實例14-含架構Fe之ZSM-5沸石之流體化觸媒裂解評估

將來自實例6之含架構鐵[Fe]ZSM-5沸石製錠，及尺寸為大約70 T之平均粒度，然後於815℃下之隔焰爐中蒸4小時，以模擬FCC單元中之平衡性能。將十重量百分比之沸石粒錠與來自FCC單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量(120 ppm V與60 ppm Ni)。[Fe]ZSM-5之性能概述於表14。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

表 14

[Fe]ZSM-5實例之觸媒裂解性能

	基準例	+10%	+10%	+10%
		[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5
沸石Fe負載，wt%	無法 獲得	4.4	6.2	10.4
MAT產物產率				
轉化率，wt%	70	70	70	70
觸媒/油	3.3	3.2	3.1	3.5
H2產率，wt%	0.03	+0.06	+0.07	+0.07
C1+C2氣體，wt%	1.4	+0.4	+0.2	+0.1
總C3氣體，wt%	5.4	+0.7	+0.3	+0.1
C3=產率，wt%	4.5	+0.5	+0.1	+0.1
總C4氣體，wt%	10.8	+0.8	+0.3	+0.2
C4=產率，wt%	5.3	+0.2	+0	+0.2
IC4產率，wt%	4.6	+0.4	+0.2	+0
C5+汽油，wt%	49.6	-2.1	-0.9	-0.6
LFO，wt%	25.8	-0.6	-0.6	-0.2
HFO，wt%	4.2	+0.6	+0.6	+0.2
煤焦，wt%	2.6	+0.5	+0.3	+0.4
分級汽油S，PPM	495	246	326	453
分級汽油之S減量，%	基準	54.1	39.0	15.2
汽油之S減量%，以饋料 為準	基準	56.1	40.2	16.2

五、發明說明 (38)

在此等 MAT 評估中，含有架構 Fe 之 ZSM-5 在汽油 S 減量方面有效。依架構 Fe 含量而定，[Fe]ZSM-5 與平衡 FCC 觸媒之摻合物呈現 54%、39%、及 15% 之汽油 S 減量（汽油 S 濃度基準）。4% 含鐵 ZSM-5 顯示最有利之脫硫活性。隨著脫硫性能，僅稍微增加 H_2 與煤焦。[Fe]ZSM-5 樣品顯示低汽油體積損失，及煤焦與氫產率之低增加量。

實例 15- 含架構金屬之 MeAPO 分子篩之流體化觸媒裂解評估

將來自實例 7 之含架構鐵之 FeAPO-5 分子篩製錠，及尺寸為大約 70 μ m 之平均粒度，然後於 815°C 下之隔焰爐中蒸 4 小時，以模擬 FCC 單元中之平衡性能。將十重量百分比之 FeAPO-5 粒錠與來自 FCC 單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量（120 ppm V 與 60 ppm Ni）。FeAPO-5 之性能概述於表 15。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4 規格 (210 × 297 公釐)

五、發明說明 (40)

金屬交換沸石概念之發明，及與來自實例8之參考觸媒(V浸漬之鋁氧觸媒，非本發明)比較。

使用矽氧對鋁氧比為35之市售NH₄形式之貝它，製備V/貝它觸媒，觸媒A。將NH₄形式之貝它於480°C之N₂下煅燒3小時，然後於540°C之空氣下煅燒6小時。將所得之H-形式之貝它藉由使用VOSO₄溶液之交換，而與V⁴⁺交換。將交換貝它進一步洗滌、乾燥、及空氣煅燒。所得之V/貝它含有1.3 wt% V。藉由噴佈乾燥在矽氧-鋁氧凝膠/黏土基材中含有40 wt% V/貝它晶體之水性漿液，而製備流體化觸媒。基材含有25 wt%矽氧、5 wt%鋁氧、及30 wt%高嶺黏土。於540°C下將噴佈乾燥觸媒煅燒3小時。最後觸媒含有0.56% V。在於中間工廠評估之前，於770°C及1 Atm下使用50%蒸氣與50%空氣使觸媒去活化達20小時。

使用如觸媒A之類似步驟製備V/貝它觸媒，觸媒B，但經由釩之後交換將釩裝載至H-形式之貝它觸媒。藉由噴佈乾燥在矽氧-鋁氧凝膠/黏土基材中含有40 wt%貝它晶體之水性漿液，而將具有矽氧對鋁氧比為35之市售NH₄-形式之貝它轉化成流體化觸媒。基材含有25 wt%之矽氧、5 wt%之鋁氧、及30 wt%之高嶺黏土。將噴佈乾燥之觸媒於540°C下煅燒3小時。藉由使用VOSO₄溶液之交換，使H-形式之貝它觸媒與V⁴⁺交換。將交換貝它觸媒進一步洗滌、乾燥、及空氣煅燒。所得之V/貝它觸媒含有0.45 wt% V。在於中間工廠評估之前，於770°C及1 Atm下使用50%蒸氣與50%空氣使觸媒去活化。

五、發明說明 (41)

將十重量百分比之各觸媒與來自 FCC 單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很低之金屬量 (120 ppm V 及 60 ppm Ni) 。性能概述於表 16 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

表 16

V / 貝 它 對 V/Al₂O₃觸 媒 之 觸 媒 裂 解 性 能

	基準例 ECat	+10% V/貝 它 (觸 媒 A)	+10% V/貝 它 (觸 媒 B)	+10% V/鋁 氧
添 加 劑 觸 媒 V 負 載 ， 無 法 獲 得 wt%		0.56	0.45	1.0
MAT產物產率				
轉化率，wt%	70	70	70	70
觸 媒 / 油	3.2	3.2	2.8	3.8
H ₂ 產率，wt%	0.03	+0.06	+0.04	+0.19
C ₁ +C ₂ 氣體，wt%	1.4	+0	-0.1	+0.1
總C ₃ 氣體，wt%	5.4	+0	+0.4	-0.1
C ₃ =產率，wt%	4.5	+0	+0.4	-0.1
總C ₄ 氣體，wt%	10.9	+0.1	+1.0	-0.2
C ₄ =產率，wt%	5.5	+0.2	+0.6	+0.1
i-C ₄ 產率，wt%	4.6	-0.1	+0.4	-0.2
C ₅ +汽油，wt%	49.5	-0.3	-1.5	-0.9
LFO，wt%	25.7	+0	-0.3	+0
HFO，wt%	4.3	+0	+0.3	+0
煤焦，wt%	2.6	+0.2	+0.1	+1.0
分級汽油S，PPM	482	336	342	408
分級汽油之S減量，%	基準	30.3	29.2	15.5
汽油之S減量%，以饋料 為準	基準	30.8	31.2	17.1

以本發明(觸媒A與觸媒B)為準所調配之觸媒顯示很有效之汽油S物種減量。當將10 wt%之觸媒A與B(4 wt%貝它沸石添加)各與平衡FCC觸媒摻合，獲得汽油之硫濃度30%之減量。供比較之用，V/鋁氧觸媒僅獲得15%之汽油之硫減量。即使在與V/鋁氧觸媒之最後摻合晶體中之鈳負載量高

五、發明說明 (43)

很多 (0.1%對0.02% V)，脫硫活性卻低許多。此等意想不到之結果清楚顯示本發明之好處。此外，本發明之晶體在氫與煤焦產率上顯示較低之增加。

實例 17 - 釩交換 USY 對含釩之平衡 FCC 觸媒之性能比較

使用具有整體矽氧對鋁氧比為 5.4 之低單元胞室尺寸 USY (24.35 Å UCS) 製備 V/USY 觸媒，觸媒 C。藉由使用 VO_2 溶液之交換將如所獲得之 H- 形式 USY 交換。將交換之 USY 進一步洗滌、乾燥、及空氣煅燒。所得之 V/USY 含有 1.3 wt% V。藉由噴佈乾燥在矽氧-鋁氧凝膠/黏土基材中含有 40 wt% V/USY 晶體之水性漿液，而製備流體化觸媒。基材含有 25 wt% 之矽氧、5 wt% 之鋁氧、及 30 wt% 之高嶺土黏土。將噴佈乾燥之觸媒於 540°C 下煅燒 3 小時。最後之觸媒含有 0.46% V。在於中間工廠評估前，於 770°C 及 1 Atm 下使用 50% 蒸氣與 50% 空氣使觸媒去活化 20 小時。

將二十五重量百分比之 V/USY 觸媒與來自 FCC 單元之平衡觸媒摻合。平衡觸媒具有很高之金屬量 (2900 ppm V 及 720 ppm Ni)。性能概述於表 17。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)

實例 18 - Mo/MCM-49/ 鋁氧與 Pd/ 貝它/ 鋁氧觸媒之性能

此實例顯示將金屬離子摻併入沸石孔及適當選擇金屬以獲得 FCC 之低 S 汽油生產之重要性。

使用 H- 形式 65 wt% MCM-49/35 wt% 鋁氧擠壓物製備 Mo/MCM-49/ 鋁氧觸媒，觸媒 D。將 65 份之 MCM-49 及 35 份之 pseudoboehmite 鋁氧粉末 (LaRoche Versal™ 鋁氧) 之物理混合物碾磨形成均勻混合物及使用標準螺旋擠壓機形成 1.5 mm 圓柱形擠壓物。使擠壓物於 120°C 下在帶濾機上乾燥，及於 540°C 下於 N₂ 下煅燒 3 小時。使用 5 cc/g 之 NH₄NO₃ 溶液使擠壓物進行銨交換，接著乾燥及於 540°C 下空氣煅燒。然後將觸媒在 100% 蒸氣中在 480°C 下蒸大約 4 小時。

使用含有七鉬酸銨與 H₃PO₄ 之溶液而使 H- 形式之 MCM-49/ 鋁氧擠壓物漬上 4 wt% Mo 及 2 wt% P。七鉬酸銨溶液中之鉬離子在 7 個鉬原子與 24 個氧原子所製成之多陰離子 (polyanion) 籠結構 [Mo₇O₂₄]⁶⁻ 中 (Greenwood 與 Earnshaw 所著之“元素之化學”第 1177 頁，Pergamon 出版社，1984 年)。Mo 多陰離子太大而無法裝至沸石孔中，因此，將全部之 Mo 原子選擇性沉積至沸石晶體及鋁氧基材之外表面。將 Mo 浸漬擠壓物乾燥，及於 540°C 下在空氣中煅燒 3 小時。

藉由下列步驟製備 Pd/ 貝它/ 鋁氧觸媒，觸媒 E。將 65 份之貝它沸石及 35 份之 pseudoboehmite 鋁氧粉末之物理混合物碾磨形成均勻混合物。添加氯化四胺鉍之稀釋溶液 (對應於 0.6 wt% Pd) 以調整碾磨混合物之固體量以形成可擠壓之糊。使用標準螺旋擠壓機將碾磨混合物形成 1.5 mm 圓柱形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (46)

擠壓物。使擠壓物於120°C下乾燥過夜，及然後於480°C下氮氣煅燒3小時，接著於540°C下空氣煅燒6小時。

觸媒D與E之尺寸為大約70 T之平均粒度，然後於540°C下之隔焰爐中蒸4小時，以模擬FCC單元中之平衡性能。將十重量百分比之添加劑與實驗室去活化之FCC觸媒(Super Nova D™, W.R. Grace)摻合。性能概述於表18。

表 18

Mo/MCM-49及Pd/貝它觸媒之觸媒裂解性能

	基準例	+10% Mo/MCM-49/鋁氧 (觸媒D)	+10% Pd/貝它/鋁氧 (觸媒E)
添加劑觸媒金屬負載，無法測得 wt%		4% Mo	1% Pd
MAT產物產率			
轉化率，wt%	75	75	75
觸媒/油	3.8	4.4	4.2
H ₂ 產率，wt%	0.11	+0.33	+0.75
C ₁ +C ₂ 氣體，wt%	2.2	-0.2	+0.3
總C ₃ 氣體，wt%	5.4	-0.5	+0.4
C ₃ =產率，wt%	4.5	-0.4	+0.4
總C ₄ 氣體，wt%	12.3	-0.7	-0.4
C ₄ =產率，wt%	6.3	+0	+0.2
i-C ₄ 產率，wt%	4.9	-0.5	-0.4
C ₅ +汽油，wt%	50.2	-1.3	-5.8
LFO，wt%	21.3	+0.1	-0.4
HFO，wt%	3.7	-0.1	+0.3
煤焦，wt%	3.4	+2.4	+4.8
分級汽油S，PPM	368	359	668
分級汽油之S減量，%	基準	2.5	-81

五、發明說明 (47)

Mo/MCM-49/ 鋁氧觸媒(非本發明)顯示很差之汽油除硫性能，汽油中之硫減量僅為2.5%。觸媒之不良性能也許是由於選擇到不為所欲之金屬(Mo)及Mo位置(相對於沸石孔結構內部而言均在黏合劑內)。

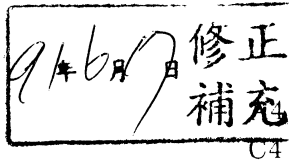
Pd/貝它觸媒顯示極差之性能，汽油S含量增加80%。Pd/貝它觸媒之不良性能也許由於選擇到不為所欲之具有高氫化官能度之金屬。二觸媒均呈現煤焦與氫產率之實質上增加。此實例顯示金屬之位置與選擇在FCC條件下之汽油除硫中扮演重要角色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

申請日期	88. 8. 31
案 號	088114951
類 別	C10G 11/05, 45/04, C01B 39/00 B21 29/00



公告本

(以上各欄由本局填註)

中文說明書修正頁(91年6月)

發明專利說明書 546368
新 型

一、發明 名稱	中 文	流化床催化裂解中汽油之硫減量作用
	英 文	GASOLINE SULFUR REDUCTION IN FLUID CATALYTIC CRACKING
二、發明 人	姓 名	1.亞瑟 華倫 契斯特 2.海光周 堤肯 3.泰瑞 G. 羅柏利 4.麥可 史考特 茲柏斯
	國 籍	1-4均美國
三、申請人	住、居所	1.美國紐澤西州櫻桃山市鄉村俱樂部路517號 2.美國紐澤西州伍德布利市北吉爾德路44號 3.美國馬理蘭州艾利考特市利特路2613號 4.美國馬理蘭州哥倫比亞市小帕渡克森特路12071號
	姓 名 (名 稱)	1.美商美孚石油公司 2.美商基利士-康乃狄克公司
	國 籍	1-2均美國
	住、居所 (事務所)	1.美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號 2.美國馬理蘭州哥倫比亞市葛瑞斯路7500號
	代 表 人 姓 名	1.丹尼斯 P. 姆蒂妮 2.羅伯特 A. 馬吉歐

O:\60\60136-9\0617.DOC 1

- 1 -

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質

裝
訂
線

五、發明說明 (28)

	基準 例	+10% Zn/ZSM-5	+10% Zn/MCM-41	基準 例	+10% Zn/MCM-49	+10% Zn/貝它
分級汽油 S, PPM	502	394	453	374	328	284
分級汽油 之S減量 %	基準	21.4	9.6	基準	12.4	24.3
汽油之S 減量%, 以饋料為 準	基準	34.2	9.0	基準	21.8	28.7

表9之首三行概述當將10 wt%沸石晶體摻合至典型之FCC晶體以供汽油硫之減量時， Zn^{2+} 交換ZSM-5及MCM-41沸石所致之性能加強。Zn/ZSM-5將汽油之硫濃度減少21.4%，及Zn/MCM-41將汽油之硫濃度減少9.6%。Zn/ZSM-5將若干汽油及LCO範圍之材料轉化成C3及C4烯烴與異丁烷。典型上將此等有價值之C3及C4成分烷基化成汽油範圍之產物及然後摻回至汽油池中。因此當併入潛在之烷基化物產率時，淨汽油體積將不顯著減少。

為提出各種沸石所致之汽油體積損失，亦比較以饋料之S為準之除硫效應。當併入汽油體積損失而再次計算除硫結果時，Zn/ZSM-5獲得34%之S減量，Zn/MCM-41則為9%。吾人觀察到氫與煤焦產率僅輕微增加。更差之Zn/MCM-41之性能結果，建議汽油之硫減量需要酸部位以及金屬部位。

Zn交換MCM-49及貝它沸石亦呈現在FCC條件下汽油之硫減量之潛力。Zn/MCM-49將汽油之S濃度減少12%，及Zn/

四、中文發明摘要(發明之名稱:流化床催化裂解中汽油之硫減量作用)

藉由使用包含在篩體之孔結構內部含有氧化態大於零之金屬之多孔性分子篩之硫減量添加劑，而減少觸媒裂解方法之液體裂解產物(尤其是裂解汽油)之硫含量。分子篩通常為大孔徑沸石，如：USY或貝它(Beta)沸石，或中間孔徑沸石，如：ZSM-5。金屬通常為週期表第三週期之金屬，較佳為鋅或釩。硫減量觸媒可以個別之顆粒添加劑之形式或作為整體裂解/硫減量觸媒之成分之形式使用。

英文發明摘要(發明之名稱: GASOLINE SULFUR REDUCTION IN FLUID CATALYTIC CRACKING)

The sulfur content of liquid cracking products, especially the cracked gasoline, of the catalytic cracking process is reduced by the use of a sulfur reduction additive comprising a porous molecular sieve which contains a metal in an oxidation state above zero within the interior of the pore structure of the sieve. The molecular sieve is normally a large pore size zeolite such as USY or zeolite beta or an intermediate pore size zeolite such as ZSM-5. The metal is normally a metal of Period 3 of the Periodic Table, preferably zinc or vanadium. The sulfur reduction catalyst may be used in the form of a separate particle additive or as a component of an integrated cracking/sulfur reduction catalyst.

91年6月17日

修正

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種減少觸媒裂解石油餾份之硫含量之方法，包含於升高溫度及一產物之硫減量觸媒之存在下，將含有有機硫化合物之石油饋料餾份催化裂解，以製造硫含量減少之液體裂解產物，該產物之硫減量觸媒包含具有金屬成分的多孔沸石，該金屬成分係位在沸石內部孔結構內及包含氧化態大於零之釩，且該沸石係於一包含添加黏土之鋁氧或矽氧-鋁氧之基質內。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該裂解係於包含大孔徑八面沸石之裂解觸媒之存在下進行。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該產物之硫減量觸媒包含大孔徑或中間孔徑沸石。
4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該產物之硫減量觸媒包含 USY 沸石、貝它-沸石、ZSM-5、MCM-22、或 MCM-49。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該產物之硫減量觸媒包含具有 2.420 至 2.455 nm 之 UCS ("unit cell size" 單位晶格尺寸)、0.2 至 300 之 α 值、及至少 5.0 之整體矽氧:鋁氧比例之 USY 沸石。
6. 根據申請專利範圍第1至5項中之任一項之方法，其中該硫減量觸媒係除了該裂解觸媒之外另以個別顆粒添加性觸媒形式存在之觸媒。
7. 根據申請專利範圍第1至5項中之任一項之方法，其中該硫減量觸媒係存在於整體的裂解/硫減量觸媒系統中。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該硫減量觸媒之

六、申請專利範圍

該沸石為觸媒系統之活性沸石裂解成分。

9. 一種可流體化催化裂解產物之硫減量添加性觸媒，其係用於在觸媒裂解方法期間減少經催化裂解之汽油餾份中的硫含量，該觸媒包含具有尺寸範圍為20至100微米之沸石裂解成分之可流體化顆粒，該沸石裂解成分在沸石之內部孔結構內含有包括氧化態大於零之釩的金屬成分，且該沸石係於一包含添加黏土之鋁氧或矽氧-鋁氧之基質內。
10. 根據申請專利範圍第9項之可流體化催化裂解產物之硫減量添加性觸媒，其中該沸石係包含大孔徑或中間孔徑之沸石。
11. 根據申請專利範圍第10項之可流體化催化裂解產物之硫減量添加性觸媒，其中該大孔徑沸石係包含具有2.420至2.455 nm之UCS、0.2至300之 α 值、及至少5.0之整體矽氧：鋁氧比例。
12. 根據申請專利範圍第9項之可流體化催化裂解產物之硫減量添加性觸媒，其中該大孔徑沸石包括貝它沸石、絲光沸石、或ZSM-20。
13. 根據申請專利範圍第9至12項之任何一項之可流體化催化裂解產物之硫減量添加性觸媒，其含有以沸石重量為準，0.2至5重量百分比之該金屬成分。
14. 一種整體的可流體化催化裂解/產物之硫減量觸媒，其係用於將重烴饋料裂解以產製包括汽油之液體裂解產物，及在觸媒裂解方法期間減少經催化裂解之汽油餾份

六、申請專利範圍

中的硫含量，該觸媒包含具有尺寸範圍為20至100微米之大孔徑沸石且該沸石含有一金屬成分之可流體化顆粒，該金屬成分包括位於該沸石內部孔結構內且氧化態大於零之釩，且該沸石係於一包含添加黏土之鋁氧或矽氧-鋁氧之基質內。

15. 根據申請專利範圍第14項之整體的可流體化催化裂解/產物之硫減量觸媒，其中該大孔徑沸石包含具有2.420至2.455 nm之UCS、0.2至300之 α 值、及至少5.0之整體矽氧：鋁氧比例之USY沸石。
16. 根據申請專利範圍第14或15項之整體的可流體化催化裂解/產物之硫減量觸媒，其含有以該沸石之重量計，0.1至5重量百分比之該金屬成分。