



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104818045 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510126098. X

B01J 29/46(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 01. 30

(30) 优先权数据

14/169236 2014. 01. 31 US

(71) 申请人 环球油品公司

地址 美国伊利诺伊

(72) 发明人 R·L·梅尔柏格

E·D·加马斯-卡斯特拉诺斯

C·R·霍维 C·P·尼古拉斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51) Int. Cl.

C10G 11/05(2006. 01)

B01J 29/40(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

用于提高丙烯收率的渣油催化裂化器和催化剂

(57) 摘要

用于由渣油原料改进丙烯收率的方法和催化剂,包括从真空蒸馏塔获得渣油原料。渣油原料具有致污金属如钠或钒。渣油原料在催化裂化区中与裂化催化剂接触,从而制得产物。ZSM-5 沸石、粘合剂、填充剂和金属捕集剂是裂化催化剂的组分。金属捕集剂具有催化剂外壳中的捕集剂、ZSM-5 粘合剂中的捕集剂,或其组合。反应后,裂化催化剂在分离区中与产物分离,随后,通过在含氧环境中燃烧沉积在裂化催化剂表面上的焦炭使其再生。将裂化催化剂送回催化裂化区。本发明还公开了具有金属捕集剂的催化剂。

1. 一种由轻质石脑油原料改进丙烯收率的方法,包括:
从常压或真空蒸馏塔获得渣油原料,渣油原料包含致污金属;
渣油原料在催化裂化区中与裂化催化剂接触,从而制得一批产物,裂化催化剂包含 ZSM-5 沸石、核、催化剂表面上包含包围核的层的外壳和金属捕集剂,其中,金属捕集剂包含核中的第一捕集剂、外壳中的第二捕集剂;
裂化催化剂在分离区中与产物分离;
通过在含氧环境中燃烧沉积在裂化催化剂表面上的焦炭使裂化催化剂再生;以及
将裂化催化剂送回催化裂化区。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,还包含添加至裂化催化剂床的第三捕集剂。
3. 根据权利要求 3 所述的方法,其中第二捕集剂包含五氧化二磷、碳酸钙、氧化铁,或其组合。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中第一捕集剂包含铈、氧化铈或者活性氧化铝。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中第一捕集剂仅在核中,而不存在于外壳中。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中第二捕集剂仅在外壳中,而不存在于核中。
7. 一种催化剂组合物,包含:
ZSM-5 沸石,
核,
包围核的外壳,和
金属捕集剂,其中,金属捕集剂包含核中的第一捕集剂和催化剂外壳中的第二捕集剂。
8. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中 ZSM-5 沸石仅存在于外壳中,而不存在于核中。
9. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中第一捕集剂仅在核中,而不存在于外壳中。
10. 根据权利要求 7 所述的组合物,其中第二捕集剂仅在外壳中,而不存在于核中。

用于提高丙烯收率的渣油催化裂化器和催化剂

[0001] 在先国家申请的优先权

[0002] 本申请要求 2014 年 1 月 31 日提交的第 14/169,236 号美国申请的优先权。

发明领域

[0003] 本发明涉及提高炼油工艺中丙烯收率。更具体地,涉及用于由高金属含量的原料提高丙烯收率的工艺和催化剂。

[0004] 发明背景

[0005] 在典型的炼油操作中,渣油(“渣油”)产生于真空蒸馏塔中。随着石油燃料和石化制品需求的增加,加工通常低价值的原料如渣油变得更加重要。在用于将渣油转化为更有价值产物的一个工艺中,将渣油送入渣油催化裂化区(“RFCC”),从而制得更高价值的石脑油和馏出燃料。高沸点渣油裂化为更轻质的烃流,例如石脑油或者柴油,由于烃流的相对经济价值,因而产生额外效益。

[0006] 渣油难于加工的一个原因是由于其高致污金属含量。已知致污金属如镍、钒和钠,会使加工催化剂失活。金属通过多种方式之一使催化剂失活。在一些工艺中,致污金属吸引到催化剂上的活性反应位并且将其物理性阻塞。在另一些情形中,致污金属阻塞了通向催化剂载体中的其中发生反应的孔或腔的通道。致污金属还降低了一些炼油催化剂的湿热稳定性。当暴露于高温时,例如在商业 FCC 再生器中所观察到的那样,致污金属可导致催化剂烧结以及性质转为无定形的趋势增加,从而引起催化剂活性损失。在再生器温度高达 705°C (1300° F) 的催化裂化工艺中,这是一个特殊问题。

[0007] 当多个催化反应竞争催化剂表面上的不同位时,致污金属可改变催化剂的选择性以及活性。例如,当催化剂同时具有酸性和金属反应位时,致污金属更容易吸引到这些位之一,而非另一种。当两种位之一相对于另一种的相对活性变化时,产物分布会变化。因此,在致污金属存在下,催化剂的活性和选择性均会改变。

[0008] 具有致污金属的原料的另一问题是金属在催化剂再生期间不会去除。通过燃烧,再生去除碳(或“焦炭”)沉积。然而,该技术对于去除某些致污金属作用不大。

[0009] 已知一些方法减轻了致污金属的影响。一个基本方法是从催化剂去除至少一些致污金属。另一些方法称作金属钝化,保持金属在原地,但是减弱了它们对催化剂的活性和选择性的负面影响。

[0010] 发明概述

[0011] 本文所述发明至少部分地满足这些以及其它要求。用于由渣油原料改进丙烯收率的方法包括从真空蒸馏塔中获得渣油原料。渣油原料具有致污金属如钠或钒。渣油原料在催化裂化区中与裂化催化剂接触,从而制得产物。ZSM-5 沸石、核、包含包围核的层的外壳以及金属捕集剂是裂化催化剂的组分。金属捕集剂包含核中的第一捕集剂和催化剂表面上外壳中的第二捕集剂。反应后,裂化催化剂在分离区中与产物分离,随后,通过在含氧环境中燃烧沉积在裂化催化剂表面上的焦炭,使其再生。将裂化催化剂送回催化裂化区。

[0012] 在另一个实施方案中,渣油原料在催化裂化区中与第一部分裂化催化剂接触,从

而制得第一批产物,裂化催化剂包含 ZSM-5 沸石、核、催化剂表面上包围核的外壳以及金属捕集剂,其中,金属捕集剂包含核中的第一捕集剂、外壳中的第二捕集剂。裂化催化剂在第一分离区中与第一批产物(包含轻质石脑油)分离。分离后,轻质石脑油在产烯烃区中与第二部分裂化催化剂接触,从而制得第二批产物。第二部分裂化催化剂的分离发生在第二分离区中。分离后,通过在含氧环境中燃烧沉积在第一部分裂化催化剂表面上的焦炭,使裂化催化剂再生,并且将第一部分裂化催化剂送回催化裂化区和第二部分裂化催化剂。

[0013] 在一个实施方案中,催化剂组合物包含 ZSM-5 沸石、核、催化剂表面上包围核的外壳以及金属捕集剂,其中金属捕集剂包含核中的第一捕集剂、外壳中的第二捕集剂。

[0014] 减弱致污金属的影响对轻质烯烃如乙烯和丙烯的收率具有积极影响。利用具有金属捕集剂的 ZSM-5 裂化催化剂可防止致污金属减弱裂化催化剂的活性并防止改变裂化催化剂的选择性。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明渣油催化裂化工艺的一个实施方案的示意性前视平面图;

[0016] 图 2 是本发明渣油催化裂化工艺的一个替代实施方案的示意性前视平面图。

[0017] 发明详述

[0018] 在提高丙烯收率的工艺中,从渣油催化裂化区获得轻质石脑油原料。任何催化裂化工艺或设备可以用作主裂化区,包括适用于加工由常压或真空渣油得到的催化裂化原料的那些。本工艺的一个实例包括由 UOP, LLC 认证的渣油催化裂化工艺(“RFCC”),如图 1 所示。

[0019] 在一些示例性实施方案中,催化裂化区使用流化床工艺。裂化催化剂在第一提升管反应器 10 入口与提升气体和催化裂化器原料结合。催化裂化器原料是具有钒、钠或其组合的渣油。还预期原料含有其它金属,包括但不限于镍和锌。钒以 20ppm 到 400ppm,优选 20ppm 到 150ppm,更优选至少 30ppm 的量存在。钠以 1ppm 到 15ppm,优选 1ppm 到 10ppm,更优选至少 5ppm 的量存在。渣油原料的其他特性为:沸点为 340°C (644°F) 至 566°C (1050°F), API 范围为 6 到 21,总硫含量范围为 0.3wt% 到 8.0wt%,微碳残渣(康拉逊残炭值)范围为 4.0wt% 到 16wt%。

[0020] 随着在提升管反应器 10 的长度中移动,催化裂化器原料在裂化催化剂存在下反应,产生分子量小于催化裂化原料的第一批产物。典型的产物包含轻循环油、石脑油,以及轻组分流。鉴于本发明的目的,轻质石脑油认为是源自石脑油的 C₅-C₆ 烃,轻循环油是 C₇-C₁₂ 烃,循环油包括比 C₁₂ 重的烃,轻组分流包括 C₄- 烃。

[0021] 在催化裂化区 15 中,催化裂化器原料与裂化催化剂接触,其促进重油裂化为更轻、更有价值的产物。促进裂化的催化剂包括但不限于大孔和中孔分子筛。裂化催化剂包含 ZSM-5 沸石组分。美国专利 No. 3, 702, 886 更详细地描述了 ZSM-5 沸石及其制备方法,通过引用并入本文中。优选地,ZSM-5 沸石分散在包含粘合剂材料如二氧化硅或氧化铝,和惰性填充材料如高岭土的基体上。这些催化剂组合物具有 10 到 25wt-% 或更多的结晶 ZSM-5 沸石含量以及 75 到 90wt-% 的基体材料含量。优选含有 25wt-% 的结晶 ZSM-5 沸石材料的催化剂。在该催化剂中可以使用更高的结晶沸石含量,前提是它们具有令人满意的抗磨性。裂化区催化剂也可以包含另一种活性材料如 β 沸石。

[0022] 裂化催化剂可以是包含内核和催化剂外表面上的包围该核的外壳或层的层状组合物。内核可以被形成多种形状,例如丸状、挤出物、球形或者不规则形颗粒。可以通过本领域的已知手段如滴油 (oil dropping)、压力成型 (pressure molding)、金属成形 (metal forming)、制丸、粒化、挤出、滚压法 (rolling method) 和球形造粒 (marumerizing) 制备内核。优选球形内核。将外层施加到核上,这样成品的层状催化剂将具有与核形状接近的形状。外层和核应当具有不同组成。

[0023] 除了 ZSM-5 沸石、粘合剂和填料之外,裂化催化剂还包含用作致污金属的金属捕集剂的组分。如本文所述,“金属捕集剂”是阻止致污金属干扰催化剂活性或选择性的裂化催化剂组分。比起 ZSM-5 沸石,金属捕集剂作为诱饵优先使致污金属与金属捕集剂结合。由于致污金属使沸石减活,这限制了 ZSM-5 沸石的活性和选择性的减弱。金属捕集剂包含作为金属捕集剂组分一部分的一种或多种捕集剂。下面描述了三种金属捕集剂的实施方案。预期它们可以单独使用或任意彼此组合使用。这些催化剂可流体化,从而使它们可在 FCC 工艺中使用。可流体化催化剂的特征例如密度、粒度、粒度分布等是本领域中熟知的,例如 US 5,012,026 所给出的那些。

[0024] 金属捕集剂的一个实施方案包括将第一捕集剂添加至 ZSM-5 催化剂的内核。当存在时,第一捕集剂以 0.5wt% 到 25wt% 的量存在。可能的第一捕集剂包括铈、铈化合物和活性氧化铝。在成品催化剂中,铈可优选以氧化铈、 CeO_2 的形式存在。ZSM-5 催化剂中铈的量可以包含 0.5wt% 到 50wt%, 优选 0.5wt% 到 15wt%。用于铈添加的优选粘合剂是氧化铝。在一个实施方案中,第一捕集剂可以存在于 ZSM-5 催化剂颗粒的核中。也就是说,第一捕集剂在整个催化剂颗粒中的浓度可以并不恒定。优选地,第一捕集剂在颗粒核中的含量要高于其在催化剂颗粒壳中的含量。第一捕集剂可以仅存在于 ZSM-5 催化剂颗粒的核中,而不存在于 ZSM-5 催化剂颗粒的壳中。第一捕集剂可以通过洗涂浆料浸渍 (wash coat slurry impregnation) 工艺嵌入到核中的粘合剂材料内。在另一实施方案中,金属捕集剂包括嵌入到裂化催化剂表面上的壳中的第二捕集剂。第二捕集剂包括五氧化二磷、碳酸钙、氧化铁,及其组合。当存在时,第二捕集剂以 0.5wt% 到 30wt% 的量存在。优选地,碳酸钙以 0.5wt% 到 8.0wt%, 优选 0.5wt% 到 3.0wt% 的量存在。氧化铁的量 0.1wt% 到 30.0wt%, 优选 0.1wt% 到 10wt%。第二捕集剂可以仅存在于 ZSM-5 催化剂颗粒的外壳中,而不存在于 ZSM-5 催化剂颗粒的核中。

[0025] 壳还可包含氧化铝,并且可以通过浆料洗涂浸渍预制核以及喷雾干燥而制备。

[0026] 在又一个本发明实施方案中,第三捕集剂添加至 ZSM-5 催化剂床。一种市售捕集剂是 **Cat-Aid[®] V**, 由 New Jersey 的 InterCat of Sea Girt 制造。

[0027] 活性氧化铝可以作为金属捕集剂、粘合剂、和 / 或当用作壳时作为其它组分的载体。如果氧化铝用作粘合剂,活性氧化铝层可以添加在氧化铝上面,作为核中的第一捕集剂。优选地,如果氧化铝用作粘合剂,为了利用氧化铈的高选择性,氧化铈将用作第一捕集剂。

[0028] 在一个实施方案中,可以通过混合沸石粉末、第一捕集剂源、粘合剂源以及任选的填充材料将第一捕集剂并入 ZSM-5 催化剂中;形成各组分的水性浆料;以及喷雾干燥该水性浆料而提供催化剂核。核应当是适合用于 FCC 工艺的可流体化粉末。如果铈为第一捕集剂,铈源可包括醋酸铈、氧化铈、硝酸铈铵、硝酸铈和硫酸铈。如果铈源包括氧化铈,在与沸

石粉末接触前,优选将氧化铈湿法研磨。这种处理可以降低氧化铈的粒度。填充材料源可以包括粘土如高岭土或者蒙脱土。如果活性氧化铝是第一捕集剂,水性浆料可以在无第一捕集剂的情况下进行喷雾干燥,然后喷雾干燥的核可以用活性氧化铝洗涂,从而提供核上的第一捕集剂。

[0029] 在一个实施方案中,通过使用第二捕集剂源,浆料洗涂浸渍包含第一捕集剂的核(可能通过喷雾干燥形成),可以将第二捕集剂并入 ZSM-5 催化剂中。浆料洗涂溶液可以进一步包含粘合剂源。在浆料洗涂程序之后,材料可以随后喷雾干燥,得到包含适合用于 FCC 工艺的层状组合物的可流体化粉末。因此, ZSM-5 催化剂颗粒可以在颗粒的核中包含第一捕集剂以及在裂化催化剂表面上的壳中包含第二捕集剂。

[0030] 在一个实施方案中, ZSM-5 催化剂可以不保留在用于制备核的材料中,而是仅包含在材料中,与第二捕集剂一起制造外壳。在该实施方案中, ZSM-5 催化剂会仅存在于外壳中,而不存在于核中。

[0031] 任选地,裂化催化剂包含具有大孔径的第二分子筛。第二分子筛具有开口有效直径大于 0.7nm 的孔,其定义为大于 10-元环,典型地,12-元环。大孔的孔径指数在 31 以上。合适的大孔沸石组分包括沸石例如 X-型和 Y-型沸石、丝光沸石和八面沸石。第二分子筛任选地在其表面上包含金属离子,例如稀土金属。优选地,稀土金属以 0.1wt% 到 3.5wt% 的量存在。我们发现,具有低稀土含量的 Y 沸石优选作为裂化催化剂组分。低稀土含量表示在催化剂的沸石部分上的稀土氧化物小于或等于 1.0wt%。W. R. Grace&Co. 公司制造的 Octacat™ 催化剂是合适的低稀土 Y 沸石催化剂的实例。

[0032] 裂化区可在任何有用的工艺条件下操作。温度范围为 510℃ (950° F) 到 594℃ (1100° F)。压力在 69KPa(10psi) 到 276KPa(40psi) 之间变化。空速(重量基准)为 1hr^{-1} 到 50hr^{-1} 。这些条件随着原料、催化剂和工艺设备不同而改变。催化裂化器原料与裂化催化剂在提升管中接触的停留时间为 0.1 到 5 秒,优选小于或等于 2 秒。精确的停留时间取决于催化裂化器原料的品质、特定的催化剂和期望的产物分布。短的停留时间确保期望的产物没有被进一步反应转化为非期望的产物。因此,为了获得期望的停留时间,提升管的直径和高度可以改变。

[0033] 在催化裂化区 15 的顶部,裂化催化剂与催化裂化器原料以及第一分离区 20 中的上升气体分离。在流化床系统中,一些裂化催化剂在减压区域中依靠重力下落。任选地,使用一个或多个旋风分离器,以改进裂化催化剂与催化裂化产物的分离。

[0034] 随着主要催化裂化原料与裂化催化剂反应,焦炭沉积在裂化催化剂上,覆盖了反应位并导致催化剂活性下降。通过在主再生区 25 中,在来自氧源的氧气存在下,通过燃烧裂化催化剂,使催化剂活性恢复。第一分离区 20 与主再生区 25 流体连通,例如,使用第一导管 30 将裂化催化剂从第一分离区 20 运送到主再生区 25。通常使用空气作为氧源。随着焦炭燃烧,产生热量和热燃气体。通过控制供给主再生区的氧气、燃料或者二者的量,调节热生成量。当大部分的焦炭从裂化催化剂表面燃烧后,裂化催化剂与燃烧气体分离,并且离开主再生区 25。燃烧气体作为烟道气去除。在其中沉积大量焦炭的一些实施方案中,当离开再生区 25 时,裂化催化剂在催化剂冷却器中冷却。再生区 25 与裂化区 15 流体连通,例如,经由第二导管 35 将再生的裂化催化剂送回裂化区 15。

[0035] 来自主裂化区中的产物流出物通常通过未显示的产物回收段进行加工。甲烷、乙

烷、乙烯、丙烷、丙烯、轻质石脑油、循环油石脑油、循环油和瓦斯油是从主裂化区回收的第一批产物的所有可能部分。源自催化裂化工艺的精确产物取决于所选催化裂化原料、精确工艺条件、所选裂化催化剂、可用的下游工艺以及产物的当前相对经济价值。

[0036] 提供来自产物回收段的轻质石脑油用作产烯烃区的原料。在本发明工艺的宽泛实施方案中,来自催化裂化器的轻质石脑油在任何下游工艺中转化为轻质烯烃。鉴于本文目的,轻质烯烃定义为 C_3 - 烯烃,包括乙烯和丙烯。当致污金属存在于催化裂化区时,通过减轻致污金属的影响,减少了通常发生的活性和选择性的变化。当限制了致污金属的影响后,轻质石脑油的含量和组成对于轻质烯烃生产更有利。

[0037] 在本发明的另一实施方案中,烯烃生产区也是流化床区。烯烃催化剂是小颗粒催化剂。轻质石脑油原料在烯烃生产区与烯烃催化剂接触。在第二提升管反应器中,随着烃气体和提升气体在提升管中向上移动,烯烃催化剂夹带在烃气体和提升气体中。在第二提升管的末端,第二批产物现在富含烯烃如丙烯与夹带的烯烃催化剂进入第二分离区并且分离。当烯烃催化剂依靠重力下落时,富烯烃产物烃从第二分离区顶部抽出。可以使用任何可以进行这类分离的设备,包括但不限于上述旋风分离器。在烯烃催化剂分离之后,富烯烃产物离开第二分离区。第二分离区与烯烃催化剂的再生器流体连通。这种流体连通的一个实例是用于将烯烃催化剂从第二分离区转移到再生器的第三导管。

[0038] 烯烃生产区的轻质石脑油原料在烯烃催化剂的存在下反应。可以使用任何已知的烯烃催化剂。在本发明的一些实施方案中,裂化催化剂也用作烯烃催化剂。在另一些实施方案中,对于烯烃生产,烯烃催化剂比裂化催化剂有更高的选择性,而对于裂化,裂化催化剂比烯烃催化剂有更高的选择性。

[0039] 在烯烃生产区中可以使用任何有用的工艺条件。温度范围为 510°C (950°F) 到 594°C (1100°F)。压力在 69KPa (10psi) 到 276KPa (40psi) 之间变化。空速(重量基准)为 1hr^{-1} 到 50hr^{-1} 。这些条件随着原料、催化剂和工艺设备的不同而变化。在优选的实施方案中,烯烃生产区的压力比催化裂化区的压力低 34KPa (5psi)。轻石脑油原料与烯烃催化剂在提升管中接触的停留时间为 0.1 到 5 秒,优选少于或等于 2 秒。精确的停留时间取决于原料品质、特定的烯烃催化剂以及期望的产物分布。短的停留时间确保期望的产物如轻质烯烃在后续反应中不会转化为非预期产物。因此,为了获得期望的停留时间,提升管的直径和高度可以改变。

[0040] 焦炭在烯烃催化剂和裂化催化剂上积累,并且必须烧尽焦炭,从而恢复催化剂的活性。在本发明的另一实施方案中,类似于第一再生区,烯烃催化剂在第二再生区中再生。工艺条件选自与第一再生区相同的范围。烯烃催化剂的再生器和烯烃生产区流体连通,用于将烯烃催化剂转移回烯烃生产区,例如通过第四导管。

[0041] 在本发明的又一个实施方案中,如图 2 所示,裂化区 15 和第二提升管反应器 40 的烯烃生产区 45 使用相同裂化催化剂的第一部分和第二部分,并共享主再生区 25。在这种情形下,再生之后,将第一部分裂化催化剂送回裂化区 15。来自主再生区 25 的第二部分催化剂送入烯烃生产区 45。在烯烃生产区 45 中,在烯烃生产条件下裂化催化剂与轻质石脑油原料接触,从而制得第二批轻质烯烃产物,例如丙烯和乙烯。第二批烯烃产物与裂化催化剂在第二分离区 50 中分离。第二分离区 50 通过导管 55 与主再生区 25 流体连通,通过导管 55 向那儿转移裂化催化剂。

[0042] 在主再生区 25 中,第一部分裂化催化剂与第二部分裂化催化剂在共同的裂化催化剂池中混合。共同的催化剂池按照上述方法进行再生。可以使用任何已知的催化裂化工艺条件。可以使用任何方法将共同的催化剂池分为第一部分和第二部分。优选地,主再生区 25 的底部形状便于依靠重力划分共同的催化剂池。本领域技术人员将会理解,裂化催化剂的“第一部分”和“第二部分”仅表示催化剂的量。一旦在共同的裂化催化剂池中混合,单个颗粒随机地送入裂化催化剂的第一部分和第二部分。

[0043] 在本实施方案中,重要的是减轻致污金属的影响。当存在共同再生区时,金属在裂化区中第一部分裂化催化剂上积累。然而,第一部分与第二部分在再生区中混合,使第二部分裂化催化剂包括催化剂颗粒,其具有之前穿过裂化区带来的致污金属。

[0044] 应当理解,上述任何实施方案的特征可与本发明公开的其它任何实施方案重新组合。尽管已经展示和描述了用于增加丙烯收率的工艺和反应器系统的特定特征和实施方案,本发明的其它变形方式对于本领域技术人员是显而易见的。作为本发明一部分的所有实施方案将在下面的权利要求中进行定义。

具体实施方案

[0045] 尽管下文结合具体实施方案进行描述,应当理解,这种描述意在阐释但不是限制前述说明书和所附权利要求书的范围。

[0046] 本发明的第一实施方案是由轻质石脑油原料改进丙烯收率的工艺,包括从常压或真空蒸馏塔获得渣油原料,渣油原料包含致污金属;使渣油原料与裂化催化剂在催化裂化区中接触,从而制得一批产物,裂化催化剂包含 ZSM-5 沸石、核、在催化剂表面上的包含包围核的层的外壳和金属捕集剂,其中金属捕集剂包含核中的第一捕集剂、外壳中的第二捕集剂;裂化催化剂与产物在分离区中分离;通过在含氧环境中燃烧沉积于裂化催化剂表面上的焦炭使裂化催化剂再生;以及,将裂化催化剂送回催化裂化区。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案进一步包含添加至裂化催化剂床的第三捕集剂。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中外壳进一步包含氧化铝涂层。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂包含五氧化二磷、碳酸钙、氧化铁,或其组合。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂包含铈、氧化铈或活性氧化铝。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂仅在核中,而不存在于外壳中。本发明一个实施方案是从本段中第一实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂仅在外壳中,而不存在于核中。

[0047] 本发明的第二实施方案是由轻质石脑油原料改进丙烯收率的工艺,包括从常压或真空蒸馏塔获得渣油原料,渣油原料包含致污金属;渣油原料与裂化催化剂在催化裂化区接触,从而制得第一批产物,裂化催化剂包含 ZSM-5 沸石、核、催化剂表面上包围核的外壳和金属捕集剂,其中,金属捕集剂包含核中的第一捕集剂、外壳中的第二捕集剂;裂化催化剂在第一分离区中与包括轻质石脑油的第一批产物分离;轻质石脑油与裂化催化剂在烯烃生产区中接触,从而制得第二批产物;裂化催化剂与第二批产物分离;通过在含氧环境中

燃烧沉积于裂化催化剂表面上的焦炭,使裂化催化剂再生;以及,将第一部分裂化催化剂送回催化裂化区并且将第二部分催化裂化剂送回烯烃生产区。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,进一步包含添加至裂化催化剂床的第三捕集剂。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂包含铈、氧化铈或活性氧化铝。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂包含碳酸钙、氧化铁、五氧化二磷,或其组合。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中裂化催化剂进一步包含第二沸石组分。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂仅在核中,而不存在于外壳中。本发明一个实施方案是从本段中第二实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂仅在外壳中,而不存在于核中。

[0048] 本发明的第三实施方案是催化剂组合物,包含 ZSM-5 沸石、核、包围核的外壳和金属捕集剂,其中,金属捕集剂包含核中的第一捕集剂和催化剂外壳中的第二捕集剂。本发明一个实施方案是从本段中第三实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂包含铈、氧化铈或活性氧化铝。本发明一个实施方案是从本段中第三实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂包含碳酸钙、氧化铁、五氧化二磷或其组合。本发明一个实施方案是从本段中第三实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中 ZSM-5 沸石仅存在于外壳中,而不存在于核中。本发明一个实施方案是从本段中第三实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第一捕集剂仅在核中,而不存在于外壳中。本发明的一个实施方案是从本段中第三实施方案开始的本段中的一个、任一或全部在先实施方案,其中第二捕集剂仅在外壳中,而不存在于核中。

[0049] 无需进一步阐述,我们相信,本领域技术人员使用在先描述,将本发明充分利用到最大程度。因此,前面的优选具体实施方案应当理解为仅仅是阐释性,但无论如何决不是对说明书其余部分的限制。

[0050] 在前述部分,所有温度都用摄氏度表示,所有部分和百分比是以重量计,除非另有声明。

[0051] 根据前面描述,本领域技术人员可以容易地确定本发明的基本特征,并且,在不背离其精神和范围的情况下,能够对本发明作出多种改变和修正,以使其用于不同用途和条件。

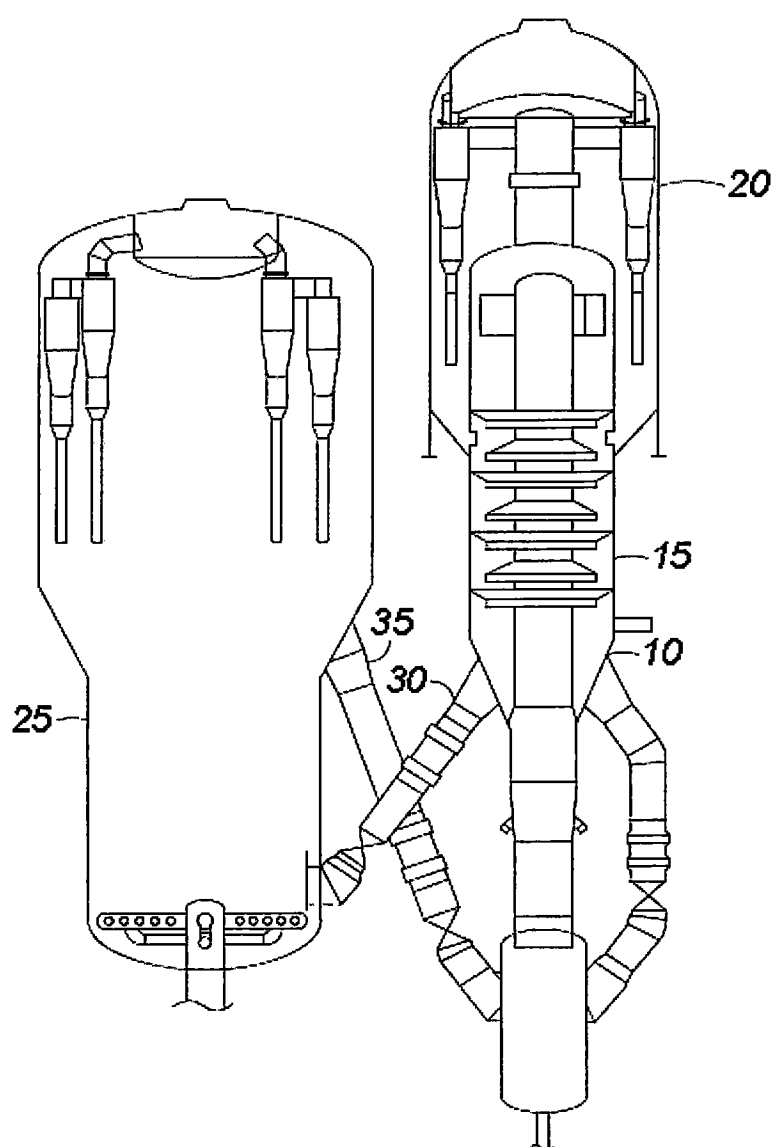


图 1

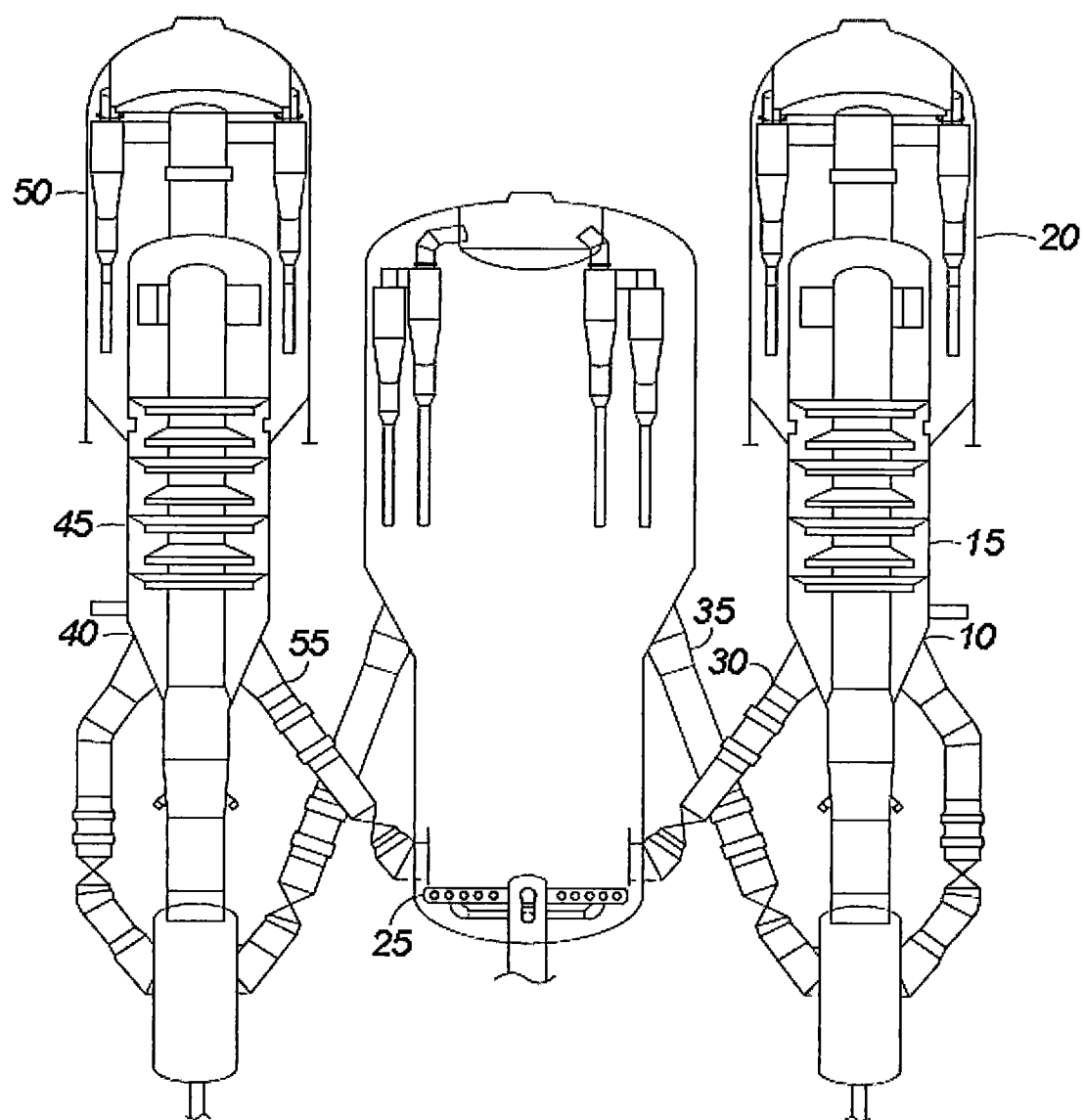


图 2