

(12) **PATENTSKRIFT**

Patent- og
Varemærkestyrelsen

(51) Int.Cl.[®]: **C 10 G 11/05 (2006.01)** **B 01 J 29/40 (2006.01)** **B 01 J 29/65 (2006.01)**

(21) Patentansøgning nr: **PA 1999 01178**

(22) Indleveringsdag: **1999-08-25**

(24) Løbedag: **1999-08-25**

(41) Alm. tilgængelig: **2000-03-01**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **2008-05-13**

(30) Prioritet: **1998-08-31 US 09/144.607**

(73) Patenthaver: **Mobil Oil Corporation, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037, USA**
W.R. Grace & Co. -Conn., 7500 Grace Drive, Columbia, MD 20144, USA

(72) Opfinder: **Arthur Warren Chester, 517 Country Club Drive, Cherry Hill, New Jersey 08003, USA**
Hye Kyung Cho Timken, 44 N. Girard Street, Woodbury, NJ 08096, Gloucester County, USA
Terry G. Roberie, 2613 Liter Drive, Ellicott City, MD 21042, Howard County, USA
Michael Scott Ziebarth, 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, MD 21044, Howard County, USA

(74) Fuldmægtig: **Zacco Denmark A/S, Hans Bekkevolds Allé 7, 2900 Hellerup, Danmark**

(54) Benævnelse: **Fremgangsmåde til reduktion af svovlindholdet i en jordoliefraktion, fluidiserbart katalysator additiv til reduktion af svovlindhold, samt integreret fluidiserbar katalysator til svovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt**

(56) Fremdragne publikationer:

(57) Sammendrag:

Svovlindholdet i væskeformige krakningsprodukter, især krakket benzin, fra den katalytiske krakningsproces, reduceres ved anvendelse af et svovlreduktionsadditiv omfattende en porøs molekylsigte, som indeholder et metal i et oxidationstrin på over nul i det indre af sigtens porestruktur. Molekylsigten er normalt en zeolit med stor porestørrelse, såsom USY eller zeolit beta, eller en zeolit med mellemstor porestørrelse, såsom ZSM-5. Metallet er normalt et metal fra periode 3 i det periodiske system, fortrinsvis zink eller vanadium. Svovlreduktionskatalysatoren kan anvendes i form af et separat partikeladditiv eller som en bestanddel af en integreret kraknings/svovlreduktionskatalysator.

Fremgangsmåde Til Reduktion Af Svovlindholdet I En Jordoliefraktion, Fluidiserbart Katalysator Additiv Til Reduktion Af Svovlindhold, Samt Integreret Fluidiserbar Katalysator Til Svovlreduktion I Katalytisk Krakningsprodukt

5

Denne opfindelse angår reduktion af svovl i benzin og andre jordolieprodukter fremstillet ved en katalytisk krakningsproces. Opfindelsen tilvejebringer en katalytisk sammensætning til reduktion af produktsvovl og en fremgangsmåde til reduktion af produktsvovlet ved anvendelse af denne sammensætning.

10

Katalytisk krakning er en jordolie-raffineringsproces, som anvendes kommercielt i meget stor skala, især i USA, hvor hovedparten af raffinaderi-benzinblandingspuljen fremstilles ved katalytisk krakning, idet næsten alt dette kommer fra den fluid-katalytiske krakningsproces (FCC). I den katalytiske krakningsproces omdannes tunge carbonhydrid-fraktioner til lettere produkter ved reaktioner, der finder sted ved forhøjet temperatur i nærvær af en katalysator, idet hovedparten af omdannelsen eller krakningen sker i dampfasen. Råmaterialet omdannes således til benzin, destillat og andre væskeformige krakningsprodukter såvel som lettere gasformige krakningsprodukter med fire eller færre carbon atomer pr. molekyle. Gassen består delvis af olefiner og delvis af mættede carbonhydrider.

20

Under krakningsreaktionerne aflejres noget tungt materiale, kendt som koks, på katalysatoren. Dette reducerer dens katalytisk aktivitet, og regeneration er ønsket. Efter fjernelse af okkluderede carbonhydrider fra den brugte krakningskatalysator gennemføres regeneration ved afbrænding af koksen, og derpå er katalysatorens aktivitet genskabt. De tre karakteristiske trin i den katalytiske krakning kan derfor skelnes: et krakningstrin, hvor carbonhydriderne omdannes til lettere produkter, et strippingstrin til fjernelse af carbonhydrider, der er adsorberet på katalysatoren, og et regenerationstrin til afbrænding af koks fra katalysatoren. Den regenererede katalysator genanvendes derpå i krakningstrinnet.

30

Råmaterialer til katalytisk krakning indeholder normalt svovl i form af organiske svovlforbindelser, såsom mercaptaner, sulfider og thiophener. Produkterne af krakningsprocessen har tilsvarende tendens til at indeholde svovlurenheder, selv om halvdelen af svovlet omdannes til hydrogensulfid under krakningsprocessen,

35

hovedsagelig ved katalytisk dekomponering af ikke-thiopheniske svovlforbindelser. Fordelingen af svovl i krakningsprodukterne afhænger af en række faktorer, herunder føde, katalysatortype, tilstedeværende additiver, omdannelse og andre driftsbetingelser, men i alle tilfælde har en vis andel af svovlet tendens til at komme over i de lette eller tunge benzinfraktioner og passerer over i produktpuljen. Med den stigende miljømæssige regulering, der anvendes for jordolieprodukter, for eksempel i bestemmelserne for Reformulated Gasoline (RFG), er svovlindholdet i produkterne generelt sænket som reaktion på bekymringer omkring emissionerne af svovloxider og andre svovlforbindelser i luften efter forbrændingsprocesser.

En måde at gribe det an på har været at fjerne svovlet fra FCC-føden ved vandbehandling, før krakning initieres. Selv om den er meget virkningsfuld, har denne fremgangsmåde tendens til at være dyr udtrykt som kapitalomkostningen for udstyret såvel som operationelt, eftersom hydrogenforbruget er højt. En anden måde at gribe det an på har været at fjerne svovlet fra de krakkede produkter ved vandbehandling. Også denne løsning har, selv om den er virkningsfuld, den ulempe, at værdifuldt produkt-octan kan gå tabt, når højoctan-olefinerne mættes.

Ud fra det økonomiske synspunkt ville det være ønskeligt at opnå svovlfjernelse i selve krakningsprocessen, eftersom dette effektivt ville afsvovle hovedbestanddelen af benzinblandingspuljen uden yderligere behandling. Der er udviklet forskellige katalytiske materialer til fjernelse af svovl under FCC-procescyklussen, men indtil videre har de fleste udviklinger været centreret omkring fjernelsen af svovl fra regenerator-skorstensgasserne. En tidlig måde at gribe det an på, udviklet af Chevron, anvendte alumina-forbindelser som additiver til beholdningen af krakningskatalysator for at adsorbere svovloxider i FCC-regeneratoren; de adsorberede svovlforbindelser, som kom ind i processen i føden blev frigivet som hydrogensulfid under krakningsdelen af cyklussen og ledtes til produktindvindingssektionen i enheden, hvor de blev fjernet. Se Krishna et al, Additives Improve FCC Process, Hydrocarbon Processing, november 1991, side 59-66. Svovlet fjernes fra skorstens gasserne fra regeneratoren, men produktsvovlniveauer påvirkes ikke meget, om overhovedet. Et alternativ til regeneratorfjernelse er en teknologi til fjernelse af svovloxider baseret på anvendelsen af magnesium-aluminium-spineller som additiver til den cirkulerende katalysatorbeholdning i FCCU'en. Under betegnelsen DESOX™ anvendt om

additiver i denne fremgangsmåde har teknologien opnået en bemærkelsesværdig kommerciel succes. Eksempler på patenter på denne type af svovlfjernelsesadditiv indbefatter U.S. 4 963 520; 4 957 892; 4 957 718; 4 790 982 og andre. Igen reduceres produktsvovlniveauer imidlertid ikke meget.

5

Et katalysator-additiv til reduktion af svovlniveauer i de væskeformige krakningsprodukter er foreslået af Wormsbecher og Kim i U.S. patent 5 376 608 og 5 525 210, hvor der anvendes et krakningskatalysator-additiv af en alumina-båret Lewis-syre til produktion af benzin med reduceret svovlindhold, men dette system har ikke opnået signifikant kommerciel succes. Behovet for et virkningsfuldt additiv til reduktion af svovlindholdet i væskeformige produkter fra katalytisk krakning har derfor fortsat været til stede.

10

Vi har nu udviklet katalytiske additivmaterialer til den katalytiske krakningsproces, som er i stand til at reducere svovlindholdet i de væskeformige produkter fra krakningsprocessen. Svovlreduktion i benzinkraknings-fraktionen og i andre fraktioner, herunder mellemdestillat fra den lette cyklusolie, er gjort muligt.

15

De foreliggende svovlreduktionskatalysatorer anvendes i kombination med den aktive krakningskatalysator i krakningsenheden, dvs. i kombination med den traditionelle hovedbestanddel af den cirkulerende krakningskatalysator-beholdning, som sædvanligvis er en matrixopbygget, zeolitholdig katalysator baseret på en faujasit-zeolit, sædvanligvis zeolit Y. Svovlreduktionskatalysatorerne kan anvendes som et separat partikeladditiv, der anvendes i kombination med krakningskatalysatoren eller som en bestanddel af en integreret katalysator.

20

25

Ifølge den foreliggende opfindelse omfatter svovlfjernelses-sammensætningen en porøs molekylsigte, som indeholder et metal i et oxidationstrin på over nul i det indre af sigtens porestruktur. Molekylsigten er i de fleste tilfælde en zeolit, og den kan være en zeolit med egenskaber svarende til dem for de stor-porede zeolitter, såsom zeolit beta eller zeolit USY, eller dem for zeolitter med porer af mellemstørrelse, såsom ZSM-5. Ikke-zeolitiske molekylsigter, såsom MeAPO-5, MeAPSO-5, såvel som de mesoporøse krystallinske materialer, såsom MCM-41, kan anvendes som sigtebestanddelen i katalysatoren. Metaller, såsom vanadium, zink, jern, cobalt og gallium, er virkningsfulde. De metalholdige sigter eller zeolitter

30

35

anvendes i kombination med den aktive katalytiske krakningskatalysator (normalt en faujasit, såsom zeolit Y) til at forarbejde carbonhydrid råmaterialer i den fluid-katalytiske kraknings(FCC)-enhed for at fremstille benzin med lavt svovlindhold og andre væskeformige produkter, for eksempel let cyklusolie, som kan anvendes
5 som en bestanddel i en dieselblanding med lavt svovlindhold eller som opvarmningsolie.

Selvom den mekanisme, ved hvilken de metalholdige zeolitter fjerner svovlbestanddelene, der normalt er til stede i krakkede carbonhydrid produkter,
10 ikke er præcist forstået, involverer den omdannelsen af organiske svovlforbindelser i føden til uorganisk svovl, så at processen er en sand katalytisk proces. I denne proces antages det, at en zeolit eller en anden molekylsigte tilvejebringer form-selektivitet med varierende porestørrelse, og metal-sites i zeolit tilvejebringer svovlstof-adsorptions-sites. Vi har således navngivet vores
15 fremgangsmåde "form-selektiv afsvovling".

FCC-proces

De foreliggende svovlfjernelses-katalysatorer anvendes som en katalytisk bestanddel af den cirkulerende beholdning af katalysator i den katalytiske
20 krakningsproces, som for tiden næsten uvægerlig er den fluid-katalytiske kraknings(FCC)-proces. For nemheds skyld vil opfindelsen blive beskrevet med reference til FCC-processen, selvom de foreliggende additiver kunne anvendes i den ældre moving bed-type TCC-krakningsproces med passende justeringer i partikelstørrelse for at opfylde proceskravene. Bortset fra tilsætningen af det
25 foreliggende additiv til katalysatorbeholdningen og nogle mulige ændringer i produkt-indvindingssektionen, som er beskrevet nedenfor, vil driftsmåden for processen forblive uændret. Der kan således anvendes traditionelle FCC-katalysatorer, for eksempel zeolit-baserede katalysatorer med en faujasit-krakningsbestanddel, som beskrevet i den betydningsfulde redegørelse af Venuto
30 og Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, såvel som i talrige andre kilder, såsom Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1.

35 Ret kortfattet beskrevet sker den fluidiserede katalytiske krakningsproces, hvor den tunge carbonhydrid-føde indeholdende organosvovlforbindelserne vil blive

krakket til lettere produkter, ved kontakt mellem føden i en cyklisk katalysatorrecirkulations-krakningsproces og en cirkulerende beholdning af fluidiserbar krakningskatalysator, som består af partikler med en størrelse i området fra 20 til 100 μm . De signifikante trin i den cykliske fremgangsmåde er:

5

(i) føden krakkes katalytisk i en katalytisk krakningszone, normalt en stigende krakningszone, som fungerer ved katalytiske krakningsbetingelser, ved at kontakte føde med en kilde af varm regenereret krakningskatalysator til frembringelse af en udledning omfattende krakkede produkter og forbrugt katalysator indeholdende koks og carbonhydrider, som kan afstrippes;

10

(ii) udledningen bortledes og separeres, normalt i en eller flere cykloner, i en dampfase, der er rig på krakket produkt, og en faststofrig fase omfattende den forbrugte katalysator;

15

(iii) dampfasen fjernes som produkt og fraktioneres i FCC-hovedkolonnen og de dertil forbundne sidekolonner til dannelselse af væskeformige krakningsprodukter, herunder benzin,

20

(iv) den forbrugte katalysator strippes, sædvanligvis med damp, for at fjerne okkluderede carbonhydrider fra katalysatoren, hvorefter den strippede katalysator regenereres ved oxidering for at frembringe varm, regenereret katalysator, som derpå tilbageføres til krakningszonen med henblik på krakning af yderligere mængder af føde.

25

Føden til FCC-processen er en højt kogende føde af mineralolie-oprindelse, normalt med et startkogepunkt på mindst 290 °C (550 F) og i de fleste tilfælde over 315 °C (600 F). De fleste raffinaderi-skæringspunkter for FCC-føde vil være mindst 345 °C (650 F). Slutpunktet vil variere afhængigt af den eksakte karakter af føden eller driftskaraktistika for raffinaderiet. Føden kan være enten destillat, typisk med et slutpunkt på 550 °C (1020 F) eller derover, for eksempel 590 °C (1095 F) eller 620 °C (1150 F), eller, alternativt, restmateriale (ikke-destillerbart materiale) kan inkluderes i føden og kan endda omfatte hele føden eller en større andel deraf. Destillerbar føde omfatter ubehandlede føde, såsom gasolier, f.eks. svær eller let atmosfærisk gasolie, svær eller let vakuumgasolie, såvel som krakket føde, såsom let forkoksergasolie og svær forkoksergasolie.

30

35

Vandbehandlet føde kan anvendes, for eksempel vandbehandlede gasolier, især vandbehandlet svær gasolie, men eftersom de foreliggende katalysatorer kan bevirke en betragtelig reduktion i svovlindhold, kan det være muligt at komme uden om indledende vandbehandling, når dens formål er at reducere
5 svovlindhold, selvom forbedringer i krakbarhed stadig vil blive opnået.

Ved den foreliggende fremgangsmåde bringes svovlindholdet i benzindelen af de væskeformige krakningsprodukter effektivt til lavere og mere acceptable niveauer ved at udføre den katalytiske krakning i nærvær af svovlreduktionskatalysatoren.

10

De foreliggende svovlreduktionskatalysatorer kan anvendes i form af et separat partikeladditiv, som tilsættes til hovedkrakningskatalysatoren i FCCU'en, eller svovlreduktionskatalysatoren kan alternativt indbefattes som en yderligere bestanddel af krakningskatalysatoren for at tilvejebringe et integreret
15 kraknings/svovlreduktions-katalysatorsystem. Krakningskatalysatoren vil normalt være baseret på en faujasit-zeolit-aktiv krakningsbestanddel, som traditionelt er zeolit Y i en af sine former, såsom kalcineret sjælden-jordarts-byttet type Y zeolit (CREY), hvis fremstilling er beskrevet i U.S. patent nr. 3 402 996, ultrastabil type Y zeolit (USY), som beskrevet i U.S. patent nr. 3 293 192, såvel som forskellige
20 delvist byttede type Y zeolitter som beskrevet i U.S. patent nr. 3 607 043 og 3 676 368. Den aktive krakningsbestanddel kombineres rutinemæssigt med et matrixmateriale, såsom alumina, for at forsyne den/de meget aktive zeolitbestanddele med de ønskede mekaniske egenskaber (nedslidningsmodstandsdygtighed osv.) såvel som med aktivitetsregulering.
25 Partikelstørrelsen for krakningskatalysatoren er typisk i området 10 til 100 mikrometer til virkningsfuld fluidisering. Hvis den anvendes som et separat partikeladditiv, vælges svovlreduktionskatalysatoren (og ethvert andet additiv) normalt sådan, at den har en partikelstørrelse, som er sammenlignelig med den for krakningskatalysatoren, for at forebygge bestanddelsseparation under
30 krakningscyklussen.

Sigtebestanddel

Ifølge den foreliggende opfindelse omfatter svovlfjernelseskatalysatoren en porøs molekylsigte, som indeholder et metal i et oxidationstrin på over nul i sigtens
35 porestruktur. Molekylsigten er i de fleste tilfælde en zeolit, og den kan være en zeolit med egenskaber svarende til dem for de stor-porede zeolitter, såsom zeolit

beta, eller zeolitter med mellemstor porestørrelse, såsom ZSM-5, idet sidstnævnte klasse foretrækkes.

- 5 Molekylsigtebestanddelen i de foreliggende svovl-reduktionskatalysatorer kan som angivet ovenfor være en zeolit- eller en ikke-zeolitisk molekylsigte. Når de anvendes, kan zeolitter være valgt blandt zeolitter med stor porestørrelse eller zeolitter med mellemstore porer (se Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Chen et al, Marcel Dekker Inc. New York 1989, ISBN 0-8247-7856-1, med henblik på en beskrivelse af zeolitklassifikationer efter
- 10 porestørrelse ifølge det basale skema angivet af Frilette et al i J. Catalysis 67, 218-222 (1981)). Zeolitterne med lille porestørrelse, såsom zeolit A og erionit, vil ud over at have utilstrækkelig stabilitet til anvendelse i den katalytiske krakningsproces i almindelighed ikke være foretrukket på grund af deres molekylstørrelsesudelukkelsesegenskaber, som vil have tendens til at udelukke
- 15 bestanddelene af krakningsføden såvel som mange bestanddele af de krakkede produkter. Porestørrelsen for sigten forekommer imidlertid ikke at være kritisk, eftersom både zeolitter med mellemstor og stor porestørrelse som vist nedenfor har vist sig at være virkningsfulde, og det har de mesoporøse krystallinske materialer, såsom MCM-41, også.
- 20 Zeolitter med egenskaber svarende til eksistensen af en storporet (12-rings-) struktur, som kan anvendes til frembringelse af de foreliggende svovlreduktionskatalysatorer, indbefatter zeolit Y'er i sine forskellige former, såsom Y, REY, CREY, USY, blandt hvilke de sidste foretrækkes, såvel som andre zeolitter, såsom zeolit L, zeolit beta, mordenit, herunder de-alumineret mordenit, og zeolit
- 25 ZSM-18. I almindelighed er zeolitterne med stor porestørrelse kendetegnet ved en porestruktur med en ringåbning på mindst 0,7 nm, og zeolitter med medium- eller mellemstor porestørrelse vil have en poreåbning, der er mindre end 0,7 nm, men større end 0,56 nm. Egnede zeolitter med medium porestørrelse, som kan
- 30 anvendes, indbefatter pentasil-zeolitterne, såsom ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-50, ZSM-57, MCM-22, MCM-49, MCM-56, som alle er kendte materialer. Zeolitter kan anvendes med andre netværks-metalgrundstoffer end aluminium, for eksempel bor, gallium, jern, chrom.
- 35 Anvendelsen af zeolit USY er særlig hensigtsmæssig, eftersom denne zeolit typisk anvendes som den aktive krakningsbestanddel af krakningskatalysatoren,

og det derfor er muligt at anvende svovlreduktionskatalysatoren i form af en integreret kraknings og svovlreduktions-katalysator. Den USY-zeolit, der anvendes til krakningsbestanddelen kan med fordel også anvendes som sigtebestanddelen til en separat partikeladditiv-katalysator. Stabilitet er korreleret med lav enhedscellestørrelse med USY, og for optimale resultater bør UCS'en være fra 2,420 til 2,455 nm, fortrinsvis 2,425 til 2,450 nm, idet området fra 2,435 til 2,440 nm er meget egnet.

Udover zeolitterne kan andre molekylsigter anvendes, selvom de måske ikke er så favorable, eftersom det forekommer at nogen sur aktivitet (som traditionelt måles ved alfa-værdien) er nødvendig for optimal ydeevne. Eksperimentelle data indikerer at alfa-værdier på over 10 (sigte uden metalindhold) er egnede til hensigtsmæssig afsvovlingsaktivitet, idet alfa-værdier i området 0,2 til 2000 normalt er egnede¹. Alfa-værdier fra 0,2 til 300 repræsenterer det normale område for sur aktivitet for disse additiver.

Eksempler på ikke-zeolitiske sigtematerialer, som kan forsyne metalbestanddelen af de foreliggende svovlreduktionskatalysatorer med egnede bærerbestanddele, indbefatter silikater (såsom metalsilicater og titansilicater) med varierende silica-aluminaforhold, metalaluminater (såsom germaniumaluminater), metalphosphater, aluminophosphater, såsom silico- og metalaluminophosphaterne der henvises til som metalintegrerede aluminophosphater (MeAPO og ELAPO), metalintegrerede silicoaluminophosphater (MeAPSO og ELAPSO), silicoaluminophosphater (SAPO), gallogerminater og kombinationer af disse. En beskrivelse af strukturelle forhold for SAPO'er, AIPO'er, MeAPO'er, og MeAPSO'er kan findes i en række af kilderne, herunder Stud. Surf. Catal. 37 13 - 27 (1987). AIPO'erne indeholder aluminium og fosfor, mens noget af fosforen og/eller noget af både fosfor og aluminium i SAPO'erne er erstattet med silicium. I MeAPO'erne er forskellige metaller til stede, såsom Li, B, Be, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, An, Ga, Ge, udover aluminium og fosfor, mens MeAPSO'erne yderligere indeholder silicium. Den negative ladning af $ME_aAl_bP_cSi_dO_e$ -gitteret er kompenseret med kationer, når Me

¹ Alfa-testen er en passende metode til måling af den totale surhed, inklusive både indre og ydre surhed, for et fast materiale, såsom en molekylsigte. Testen er beskrevet i U.S. patent nr. 3 354 078; i Journal of Catalysis, bd. 4, p. 527 (1965); bd. 6, p. 278 (1966); og bd. 61, p. 395 (1980). Alfa-værdier rapporteret i denne beskrivelse er målt ved en konstant temperatur på 538 °C.

er magnesium, mangan, cobalt, jern og/eller zink. Me_xAPSO'er er beskrevet i U.S. patent nr. 4 793 984. SAPO-type sigtematerialer er beskrevet i U.S. patent nr. 4 440 871; MeAPO-type katalysatorer er beskrevet i U.S. patent nr. 4 544 143 og 4 567 029; ELAPO katalysatorer er beskrevet i U.S. patent nr. 4 500 651, og
5 ELAPSO-katalysatorer er beskrevet i europæisk patentansøgning 159 624. Specifikke molekylsigter er for eksempel beskrevet i følgende patenter: MgAPSO eller MAPSO-U.S. patent nr. 4 758 419. MnAPSO-U.S. patent nr. 4 686 092; CoAPSO-U.S. patent nr. 4 744 970; FeAPSO-U.S. patent nr. 4 683 217 og ZnAPSO-U.S. patent nr. 4 935 216. Specifikke silicoaluminophosphater, som kan
10 anvendes, indbefatter SAPO-11, SAPO-17, SAPO-34, SAPO-37; andre specifikke sigtematerialer indbefatter MeAPO-5, MeAPSO-5.

En anden klasse af krystallinske bærematerialer, som kan anvendes, er gruppen af mesoporøse krystallinske materialer eksemplificeret ved MCM-41- og MCM-48-
15 materialerne. Disse mesoporøse krystallinske materialer er beskrevet i U.S. patent nr. 5 098 684; 5 102 643 og 5 198 203. MCM-41, som er beskrevet i U.S. patent nr. 5 098 684, er kendetegnet ved en mikrostruktur med et ensartet, hexagonalt arrangement af porer med diametre på mindst 1,3 nm: efter
20 kalcinering udviser det et røntgendiffraktionsmønster med mindst en d-afstand større end 1,8 nm og et hexagonalt elektrondiffraktionsmønster, som kan være indekseret med en d₁₀₀-værdi større end 1,8 nm, som svarer til d-afstandene for toppen i røntgendiffraktionsmønsteret. Den foretrukne katalytiske form af dette
25 materiale er aluminosilicatet, selvom andre metalsilicater også kan bruges. MCM-48 har en kubisk struktur og kan fremstilles ved en tilsvarende præparativ fremgangsmåde.

Metalbestanddel

En metalbestanddel er inkorporeret i molekylsigte-bærematerialet for at udgøre de foreliggende additiver. For at være virkningsfuldt/virkningsfulde bør metallet eller
30 metallerne være til stede i sigtebestanddelens porestruktur. Metalholdige zeolitter og andre molekylsigter kan fremstilles ved (1) efter-tilsætning af metaller til sigten eller til en katalysator indeholdende sigten(erne), (2) syntese af sigten(erne) indeholdende metalatomer i netværksstrukturen, og ved (3) syntese af sigten(erne) med fangede, voluminøse metal ioner i zeolitporene. Efter tilsætning
35 af metalbestanddelen bør der udføres vask for at fjerne ubundne ioniske stoffer og tørring og kalcinering. Disse teknikker er alle i sig selv kendte. Efter-tilsætning af

metal ionerne foretrækkes på grund af at dette er simpelt og økonomisk, idet det muliggør omformning af tilgængelige sigtematerialer til anvendelse til de foreliggende additiver. En lang række af fremgangsmåder for efter-tilsætning af metaller kan anvendes til at fremstille en katalysator ifølge vores opfindelse, for eksempel udveksling af metal ioner i vand, udveksling af ioner i faststoffetilstand ved anvendelse af metalhalogenidsalt(e), imprægnering med en metalsaltopløsning og dampdeponering af metaller. I hvert tilfælde er det dog vigtigt at udføre tilsætningen af metallet(erne), så at metalbestanddelen kommer ind i sigtebestanddelens porestruktur.

10

Det har vist sig, at når metallet er til stede som udvekslede kationiske stoffer i porerne i sigtebestanddelen, vil metalbestanddelens hydrogen overførselsaktivitet være reduceret til et punkt, hvor hydrogenoverførsels reaktioner, der sker under krakningsprocessen, med de foretrukne metalbestanddele normalt blive holdt på et acceptabelt lavt niveau. Således forøges dannelse af koks og let gas under krakning let, men de forbliver inden for tolerable grænser. Eftersom de umættede lette ender i alle tilfælde kan anvendes som alkyleringsføde og på denne måde tilbageføres til benzinpuljen, pådrages der ikke signifikant tab af carbonhydrider i benzinområdet ved anvendelse af de foreliggende additiver.

20

På grund af bekymring, hvad angår overdreven koks- og hydrogendannelse under krakningsprocessen, bør metallerne til inkorporering i additiverne ikke udvise hydrogeneringsaktivitet i udtalt grad. Af denne grund er ædelmetallerne, såsom platin og palladium, som har stærk hydrogenerings/dehydrogenerings funktionalitet, ikke ønskelige. Basemetaller og kombinationer af basemetaller med stærk hydrogenerings funktionalitet, såsom nikkel, molybden, nikkel-wolfram, cobalt-molybden og nikkel-molybden er af samme grund ikke ønskelige. Relevante basemetaller er således eksempelvis metallerne fra periode 3, grupperne 5, 8, 9, 12, (IUPAC klassifikation, tidligere gruppe 2B, 5B og 8B) i det periodiske system. Vanadium, zink, jern, cobalt, og gallium er virkningsfulde, idet vanadium er den foretrukne metalbestanddel. Det er overraskende, at vanadium kan anvendes på denne måde i en FCC-katalysatorsammensætning, eftersom vanadium normalt antages at have en meget alvorlig virkning på zeolit-krakningskatalysatorer, og der er gjort store anstrengelser for at udvikle vanadium-undertrykkere. Se for eksempel Wormsbecher et al, Vanadium Poisoning of Cracking Catalysts: Mechanism of Poisoning and Design of

35

Vanadium Tolerant Catalyst System, J. Catalysis 100, 130-137 (1986). Det antages, at placeringen af vanadiummet i sigtens porestruktur immobiliserer vanadiummet og forhindrer det i at blive vanadiumsyre stoffer, som kan kombinere skadeligt med sigtebestanddelen; i alle tilfælde har den foreliggende zeolit-

5 baserede svovlreduktionskatalysatorer indeholdende vanadium som metalbestanddelen undergået gentagen cirkulation mellem reductive og oxidative/damp betingelser, der er repræsentative for FCC-cyklussen under bibeholdelse af den karakteristiske zeolit-struktur, hvilket indikerer et andet miljø for metallet.

10

Vanadium er især egnet til benzinsvovl-reduktion, når båret på zeolit USY. Udbyttestrukturen af V/USY svovlreduktionskatalysatoren er særlig interessant. Selvom andre zeolitter efter tilsætning af metaller udviser benzinsvovl-reduktion, har de tendens til at omdanne benzin til C₃- og C₄-gas. Skønt meget af det

15 omdannede C₃= og C₄= kan alkyleres og genblandes tilbage i benzinpuljen, kan det høje C₄-vådgasudbytte udgøre en bekymring, eftersom mange raffinaderier er begrænset af deres vådgas-kompressorkapacitet. Den metalholdige USY har tilsvarende udbyttestruktur som nuværende FCC-katalysatorer; denne fordel ville gøre det muligt at justere V/USY zeolitindholdet i en katalysatorblanding til et

20 ønsket mål for afsvovlingsniveauet uden begrænsninger forårsaget af begrænsninger i FCC-enheden. Vanadium på Y zeolit-katalysatoren, hvor zeolitten er repræsenteret af USY, er derfor særlig favorabel for benzinsvovl-reduktion i FCC. Den USY, som har vist sig at give særligt gode resultater, er en USY med lav enhedscellestørrelse i området fra 2,435 til 2,450 nm og en

25 tilsvarende lav alfa-værdi. Kombinationer af basemetaller, såsom vanadium/zink, kan også være favorable, hvad angår samlet svovlreduktion.

Normalt vil det være mest hensigtsmæssigt at anvende svovlreduktionskatalysatoren som et separat partikeladditiv til

30 katalysatorbeholdningen. Når den anvendes på denne måde, kan den anvendes i form af den rene sigtekrystal, pelleteret (uden matrix) til den korrekte størrelse til FCC-anvendelse, men den metalholdige sigte vil sædvanligvis være matrixopbygget for at opnå hensigtsmæssig modstandsdygtighed over for nedslidning af partiklerne for at bibeholde tilfredsstillende fluidisering. Traditionelle

35 matrixmaterialer til krakningskatalysatorer, såsom alumina eller silica-alumina, sædvanligvis med tilsat ler, vil være egnede til dette formål. Mængden af matrix i

forhold til sigten vil normalt være fra 20:80 til 80:20 efter vægt. Traditionelle matrixopbygningsteknikker kan anvendes.

Som et alternativ til anvendelsen af det separate partikeladditiv kan svovlreduktionskatalysatoren inkorporeres i krakningskatalysatoren, så der dannes en integreret FCC-kraknings/benzinsvovlreduktionskatalysator.

Eftersom zeolit USY, som er en egnet krakningskatalysator-bestanddel, har vist sig at tilvejebringe god produktsvovlreduktionsaktivitet, er det passende at inkorporere metalbestanddelen i en krakningskatalysator på en måde, som sikrer,

at metallet kommer ind i sigtens indre porestruktur, dvs. USY zeolitten. Dette kan passende gøres ved omkalcinering af en USY krakningskatalysator for at sikre lav enhedscellestørrelse og derpå inkorporering af metallet, f.eks. vanadium ved ionbytning eller ved imprægnering under betingelser, som muliggør, at kationbytning kan finde sted, så at metal ionen er immobiliseret i zeolittens

porestruktur. I dette tilfælde bør imprægnerings/bytningsprocessen udføres med en reguleret mængde metal, så at det forlangte antal sites efterlades på sigten til katalyse af krakningsreaktionerne. Alternativt kan metallet blive inkorporeret i sigtebestanddelen, f.eks. USY zeolit eller ZSM-5, efter en hvilken som helst nødvendig kalcinering for at fjerne organisk materiale fra syntesen, efter hvilken

den metalholdige bestanddel kan formuleres til den færdige katalysatorsammensætning ved tilsætning af kraknings- og matrixbestanddelene, og formuleringen sprøjtetørres til dannelse af den endelige katalysator. Mængden af svovlreduktionsbestanddelen vil typisk være op til 25 vægtprocent af hele katalysatoren, som svarer til mængderne, hvor den kan anvendes som et separat partikeladditiv, som beskrevet nedenfor.

Mængden af metalbestanddelen i svovlreduktionsadditiv-katalysatoren er normalt fra 0,2 til 5 vægtprocent, typisk 0,5 til 5 vægtprocent (som metal i forhold til vægt af sigtebestanddel), men mængder udenfor dette område, for eksempel fra 0,10 til 10 vægtprocent, kan stadig vise sig at give en vis svovlfjernelsesvirkning. Når svovlreduktionskatalysatoren anvendes i form af en integreret kraknings/svovlreduktionskatalysator, vil mængden af metal være noget lavere, hvilket afspejler den dobbelte funktionalitet af systemet, men til praktisk formuleringsformål vil området for metalindhold typisk strække sig fra 0,1 til 5, mere typisk fra 0,2 til 2 vægtprocent, af hele katalysatoren.

Svovlreduktionskatalysator-anvendelse

Når katalysatoren formuleres som et integreret katalysatorsystem, foretrækkes det at anvende den aktive krakningsbestanddel af katalysatoren som sigtebestanddelen i svovlreduktionssystemet, fortrinsvis zeolit USY, både af
5 hensyn til enkelhed ved fabrikation men også for at bibeholde kontrollerede krakningsegenskaber. Det er imidlertid muligt at inkorporere et andet aktivt kraknings-sigtemateriale, såsom zeolit ZSM-5, i et integreret katalysatorsystem, og sådanne systemer kan være egnede, når egenskaberne af det andet aktive sigtemateriale er ønsket, for eksempel egenskaberne af ZSM-5.
10 Imprægnerings/udbytteprocessen bør i begge tilfælde udføres med en reguleret mængde metal, så at der efterlades det fornødne antal sites på sigten til at katalysere de krakningsreaktioner, som kan være ønsket med den aktive krakningsbestanddel eller en hvilken som helst sekundær krakningsbestanddel, som er til stede, f.eks. ZSM-5.

15

Anvendelse af svovlreduktionskatalysatorsammensætning

En passende måde at anvende svovlreduktionskatalysatoren på er som et separat partikeladditiv i katalysatorbeholdningen. I sin foretrukne form, med zeolit USY som sigtebestanddelen, vil tilsætningen af katalysatoradditivet til enhedens
20 totale katalysatorbeholdning ikke resultere i signifikant reduktion i samlet krakning på grund af krakningsaktiviteten af USY zeolitten. Det samme er tilfældet, når der anvendes et andet aktivt krakningsmateriale som sigtebestanddelen. Anvendt på denne måde kan sammensætningen anvendes i form af den rene sigtekrystal, pelleteret (uden matrix, men med tilsatte metalbestanddele) til den korrekte
25 størrelse til FCC- anvendelse. Normalt vil den metalholdige sigte dog være matrixopbygget for at opnå hensigtsmæssig modstandsdygtighed overfor partikelnedslidning og for at bibeholde tilfredsstillende fluidisering. Traditionelle krakningskatalysator-matrixmaterialer, såsom alumina eller silica-alumina, sædvanligvis med tilsat ler, vil være egnede til dette formål. Mængden af matrix i
30 forhold til sigten vil normalt være fra 20:80 til 80:20 efter vægt. Traditionelle matrixopbygningsteknikker kan anvendes.

Anvendelse som et separat partikelkatalysator-additiv gør det muligt at optimere forholdet mellem svovlreduktions- og krakningskatalysatorbestanddele i henhold
35 til svovlmængden i føden og den ønskede afsvovlingsgrad; anvendt på denne måde anvendes det typisk i en mængde fra 1 til 50 vægtprocent af hele

katalysatorbeholdningen i FCCU'en; i de fleste tilfælde vil mængden være fra 5 til 25 vægt %, f.eks. 5 til 15 vægt %. 10 % betegner en norm for de fleste praktiske formål. Additivet kan tilsættes på traditionel vis, med efterfyldningskatalysator til regeneratoren eller ved en hvilken som helst anden passende fremgangsmåde.

- 5 Additivet forbliver aktivt til svovlfjernelse i lange perioder, selvom føde med meget højt svovlindhold kan resultere i tab af svovlfjernelsesaktivitet i kortere tidsrum.

- Alternativet til anvendelsen af det separate partikeladditiv er at anvende svovlreduktionskatalysatoren inkorporeret i krakningskatalysatoren, så der dannes
- 10 en integreret FCC-kraknings- og benzinsvovlreduktions-katalysator. Hvis svovlreduktionsmetalbestanddelene anvendes i kombination med en anden sigte end den aktive krakningsbestanddel, for eksempel på ZSM-5 eller zeolit beta, når den aktive hovedkrakningsbestanddel er USY, vil mængden af svovlreduktionsbestanddelen (sigte plus metaller) typisk være op til 25 vægt % af hele
- 15 katalysatoren eller mindre, hvilket svarer til mængderne, hvori den kan anvendes som et separat partikeladditiv, som beskrevet ovenfor. Nærværet af metalbestanddelene resulterer imidlertid ikke i en signifikant nedgang i krakningsaktivitet, og af denne grund er det muligt at formulere et integreret kraknings/svovlreduktions-katalysatorsystem ved tilsætning af metalbestanddelen
- 20 til den aktive krakningsbestanddel af krakningskatalysatoren, f.eks. USY. Niveauet af tilsætning for metalbestanddelen kan justeres i henhold til servicekrav, idet den ønskede balance mellem krakningsaktivitet og svovlreduktionsaktivitet bibeholdes.

- Udover krakningskatalysatoren og svovlfjernelsesadditivet kan andre katalytisk
- 25 aktive bestanddele være til stede i den cirkulerende beholdning af katalytisk materiale. Eksempler på sådanne andre materialer omfatter de octan-forøgende katalysatorer baseret på zeolit ZSM-5, CO-forbrændingsfremmere baseret på et båret ædelmetal, såsom platin, skorstensgas-afsvovlingsadditiver, såsom DESOX™ (magnesium-aluminium-spinel), vanadiumfælder og bundkraknings-
- 30 additiver, såsom dem, der er beskrevet i Krishna, Sadeghbeigi, op cit, og Scherzer, Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Marcel Dekker, New York, 1990, ISBN 0-8247-8399-9. Disse andre bestanddele kan anvendes i deres traditionelle mængder.

- 35 Virkningen af de foreliggende additiver er at reducere svovlindholdet i de væskeformige krakningsprodukter, især de lette og tunge benzinfraktioner, selvom

- reduktioner også ses i de lette cyklusolier, som gør dette mere egnet til anvendelse som en diesel- eller blandingsbestanddel for olie til opvarmning af huse. Svovlet, som er fjernet ved anvendelsen af katalysatoren, omdannes til uorganisk form og frigives som hydrogensulfid, som kan indvindes på den normale måde i FCCU'ens produktindvindingssektion på samme måde som det hydrogensulfid, der traditionelt frigives i krakningsprocessen. Den forhøjede belastning af hydrogensulfid kan medføre yderligere sur gas/vandbehandlingskrav, men med de signifikante reduktioner i benzinsvovl, der opnås, er det ikke sandsynligt, at disse vil blive betragtet som begrænsende.
- Meget signifikante reduktioner i benzinsvovl kan opnås ved anvendelse af de foreliggende katalysatorer, i nogle tilfælde op til 75 % i forhold til basistilfældet ved anvendelse af en traditionel krakningskatalysator, ved konstant omdannelse, ved anvendelse af den foretrukne form af katalysatoren beskrevet ovenfor.
- Benzinsvovl-reduktion på 25 % er let opnåelig med mange af additiverne ifølge opfindelsen, som vist med eksemplerne nedenfor. Graden af svovlreduktion kan afhænge af krakningsfødens oprindelige organiske svovlindhold, idet de største reduktioner opnås med føde med højt svovlindhold. Metalindholdet i ligevægtskatalysatoren i enheden kan også påvirke den opnåede afsvovlingsgrad, idet et lavt metalindhold, især vanadiumindhold, på ligevægtskatalysatoren favoriserer større afsvovling. Afsvovling vil være meget virkningsfuld med E-katalysator-vanadiumindhold under 1000 ppm, selvom den foreliggende katalysator forbliver virkningsfuld selv ved meget højere vanadiumindhold, som vist i tabel 17 nedenfor. Svovlreduktion kan være virkningsfuld, ikke kun til at forbedre produktkvalitet, men også til at forøge produktudbytte i tilfælde, hvor den raffinaderikrakkede benzins endepunkt har været begrænset af svovlindholdet i den tunge benzinfraktion; ved at tilvejebringe en virkningsfuld og økonomisk måde til at reducere svovlindholdet i den tunge benzinfraktion på, kan benzinendepunktet udvides uden behov for at søge til kostbar vandbehandling med en deraf følgende favorabel virkning på raffinaderi-økonomi. Fjernelse af de forskellige thiophenderivater, som er modstandsdygtige over for fjernelse ved vandbehandling under mindre strenge betingelser, er også ønskelig, hvis efterfølgende vandbehandling forventes.
- Eksempel 1 til eksempel 7 beskriver fremstilling af metalholdige zeolitter.

EKSEMPEL 1**Fremstilling af zink-byttede zeolitter**

En serie af Zn^{2+} -byttede zeolitter med varierende porestørrelser blev fremstillet som opsummeret i tabel 1. ZSM-5 med 26/1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold, MCM-49 med 19/1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold, beta med 35/1 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -forhold og kiselholdig MCM-41 blev først fremstillet i hydrogenformen ved ammonium-bytning og kalcinering. En prøve af USY med lille enhedscellestørrelse (CBV600 USY, 2,438 nm UCS) med et bulkforhold $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ på 5,4 blev opnået fra PQ og anvendt uden yderligere behandling. Zink blev tilsat til H-forms zeolitterne ved vandig bytning med ZnCl_2 -opløsning. De Zn-byttede zeolitter blev vasket, indtil den vaskede opløsning var Cl^- -fri for at fjerne alle ubundne ioniske stoffer. Derpå blev zeolitterne tørret og kalcineret i strømmende luft ved 540 °C i 3 timer. Zn-belastninger til zeolitporer varierede fra 0,9 % Zn til 8,3 % Zn. Fysiske egenskaber af Zn/zeolitterne er opsummeret i tabel 1.

Tabel 1**Fysiske egenskaber af zink/zeolit eksempler**

	Zn/ZSM-5	Zn/MCM-49	Zn/beta	Zn/USY	Zn/MCM-41
Kalcineret Kat.					
Zn-belastning,					
vægt-%	1,5	0,9	2	0,9	8,3
Na, ppm	-	-	-	580	-
Overflade-areal, m^2g^{-1}	392	542	711	685	779
Alfa	1050	420	60	60	-
UCS, nm	-	-	-	2,438	-
Dampdeaktiveret Kat.					
(815 °C, 4 h)					
Overflade-areal, m^2g^{-1}	290	362	187	534	545
Alfa	13	2	8	1	-

EKSEMPEL 2**Fremstilling af vanadium-byttede zeolitter**

En serie af vanadium-byttede zeolitter med varierende porestørrelser blev fremstillet som opsummeret i tabel 2. Fremstillingsmetoderne svarede til dem i eksempel 1, bortset fra, at der blev anvendt vanadylsulfat til vanadiumbytninger. Vanadiumbelastninger i zeolitterne varierer fra 0,1 til 1,1 vægt-% V.

Røntgenfotoelektron-spektroskopi (XPS) blev anvendt til at estimere oxidationstilstanden af V i V/USY. Bindingsenergiene målt for det friske og det dampede V/USY er tæt på dem for referenceprøver, V_2O_4 og V_2O_5 . XPS-

5 resultaterne antyder, at vanadiumstofferne i V/USY har et oxidationstrin i området IV og V. Når det er fuldt oxideret, er oxidationstrinnet tæt på V^{5+} . Efter reduktion med en propylen/ N_2 -gasstrøm ved en forhøjet temperatur er oxidationstrinnet ændret til V^{4+} (se Catalysis at Surfaces, I. M. Campbell, Chapter 4.4.4, Chapman og Hall Ltd., New York, 1988, for en beskrivelse af XPS til

10 katalysatorkarakterisering).

Tabel 2

Fysiske egenskaber af vanadium/zeolit eksempler

	V/ZSM-5	V/MCM-49	V/beta	V/USY	V/MCM-41
Kalcineret Kat.					
V-belastning, vægt-%	0,2	0,4	0,8	1,1	0,1
Na, ppm	205	-	-	330	-
Overfladeareal, m^2g^{-1}	409	543	723	732	770
Alfa	950	430	840	20	-
UCS, Å	-	-	-	24,36	-
Dampdeaktiveret Kat. (815 °C, 4 h)					
Overfladeareal, m^2g^{-1}	328	404	169	268	549
Alfa	-	-	-	1	-

15 EKSEMPEL 3Fremstilling af jern-byttede zeolitter

En serie af jern-byttede zeolitter med varierende porestørrelser blev fremstillet som vist i tabel 3. ZSM-5 med 26/1 SiO_2/Al_2O_3 -forhold, MCM-49 med 19/1 SiO_2/Al_2O_3 -forhold, beta med 35/1 SiO_2/Al_2O_3 -forhold og USY med lille

20 enhedscellestørrelse (CBV600 USY, 24,38 Å UCS) med et bulkforhold SiO_2/Al_2O_3 på 5,4 blev anvendt. Fremstillingsmetoderne svarede til dem for eksempel 1, bortset fra, at der blev anvendt jern(III)chlorid til jernbytninger. Fe-belastningen i zeolitterne varierer bredt, og ligger i området fra 0,6 til 3,5 vægt-% Fe. Alle de

byttede zeolitter udviser fremragende bibeholdelse af overfladeareal og zeolitkrystallinitet efter dampdeaktivering.

Tabel 3

5 Fysiske egenskaber af jern/zeolit-eksempler

	Fe/ZSM-5	Fe/MCM-49	Fe/beta	Fe/USY
Kalcineret Kat.				
Fe-belastning,				
vægt-%	0,6	1,2	2	3,5
Overfladeareal,				
m ² g ⁻¹	402	586	704	771
Alfa	1540	320	140	20
UCS, Å	-	-	-	24,35
Dampdeaktiveret Kat.				
(815 °C, 4 h)				
Overfladeareal, m ² g ⁻¹	322	456	419	509
Alfa	1,4	1,9	1,7	0,8

EKSEMPEL 4

Fremstilling af cobalt-byttede zeolitter

- En serie af faststof-tilstands cobalt-byttede zeolitter med varierende porestørrelser
- 10 blev fremstillet som vist i tabel 4. Bytningsmetoden blev overtaget fra eksperimenter offentliggjort i Applied Catalysis A: 150, 1997, pp 231-242, af Li et al. ZSM-5 med 26/1 m²g⁻¹ forhold, kiselholdig ZSM-5 med 450/1 SiO₂/Al₂O₃-forhold, beta med 35/1 SiO₂/Al₂O₃-forhold, USY (Z14 USY fra Grace, 24,52 Å UCS) med et bulkforhold SiO₂/Al₂O₃ på 5,4 og kiselholdig MCM-41 blev anvendt.
- 15 28,2 g CoCl₃·6H₂O indkøbt fra Aldrich blev formalet fint, blandet med 50 g af 26/1 SiO₂/Al₂O₃-forholds ZSM-5 krystaller, og derpå blev blandingen formalet let sammen. Vægten af CoCl₃·6H₂O svarer til et 2:1 molært forhold mellem Co- og Al-indholdet i ZSM-5. Blandingen blev lagt på en keramisk skive med et løst dække og kalcineret i atmosfæren ved 370 °C i 6 timer. Det kalcinerede produkt
- 20 blev hældt i DI-vand og hensat i 10 minutter, filtreret, og vasket med DI-vand, indtil vaskeopløsningen var Cl⁻ fri. Derpå blev filterkagen tørret og kalcineret i atmosfæren ved 540 °C i 3 timer. Fremstillingsmetoder for andre zeolitter svarede til dem for Co/ZSM-5, bortset fra, at der blev anvendt et 0,5:1 Co:Al-molforhold til USY, og at der blev anvendt overskud af Co til kiselholdige zeolitter. Co-
- 25 belastningen i zeolitten ligger i området fra 1,5 til 3,2 vægt-% Co. Alle de byttede

zeolitter udviser fremragende bibeholdelse af overfladeareal og zeolitkrystallinitet efter dampdeaktivering.

Tabel 4

5 Fysiske egenskaber af cobalt/zeolit eksempler

	Co/ZSM-5 (26/1)	Co/ZSM-5 (450/1)	Co/beta	Co/USY	Co/MCM-41
Kalcineret Kat. Co-belastning, vægt-%	3,2	2,2	1,9	2,1	1,5
Na, ppm	125	110	160	1380	120
Overflade- areal, m ² g ⁻¹	363	410	739	776	738
Alfa	200	40	94	108	0
Dampdeaktiveret Kat. (815 °C, 4 h)					
Overfladeareal, m ² g ⁻¹	284	378	182	197	409
Alfa	3	4	3	0	0

EKSEMPEL 5

Fremstilling af gallium-byttede zeolitter

- En serie af gallium-byttede zeolitter med varierende porestørrelser blev fremstillet som vist i tabel 5. ZSM-5 med 26/1 SiO₂/Al₂O₃-forhold, MCM-49 med 19/1 SiO₂/Al₂O₃-forhold, beta med 35/1 SiO₂/Al₂O₃-forhold og USY (Z14 USY fra Grace, 2,452 nm UCS) med et bulkforhold SiO₂/Al₂O₃ på 5,4 blev anvendt. Fremstillingsmetoderne svarede til dem fra eksempel 1, bortset fra, at der blev anvendt gallium(III)nitrat til galliumbytninger. Ga-belastningen i zeolitten varierer fra 0,7 til 5,6 vægt-% Ga. Alle de byttede zeolitter udviser fremragende bibeholdelse af overfladeareal og zeolitkrystallinitet efter dampdeaktivering.

Tabel 5

Fysiske egenskaber af gallium/zeolit-eksempler

	Ga/ZSM-5	Ga/MCM-49	Ga/beta	Ga/USY
Kalcineret Kat. Ga-belastning, vægt-%	0,7	1,2	3,1	5,6
Overflade- areal, m ² g ⁻¹	403	571	708	788

20

Alfa	1700	320	60	-
UCS, nm	-	-	-	2,45

Dampdeaktiveret Kat.

(815 °C, 4 h)

Overflade-

areal, m²g⁻¹ 331 429 244 714

Alfa 3 40 18 -

EKSEMPEL 6Fremstilling af netværks-Fe-holdige ZSM-5 zeolitter

- 5 [Fe]ZSM-5 zeolitprøver med varierende netværks-Fe-indhold blev først kalcineret under nitrogen ved 480 °C i 3 timer. De N₂-kalcinerede [Fe]ZSM-prøver blev ammonium-byttet ved anvendelse af 1 M ammoniumacetatopløsning (10 cm³/g zeolit) ved 65 °C i 1 time, filtreret og vasket med deioniseret vand. Ammoniumbytningen blev gentaget endnu en gang, og derpå blev filterkagen tørret og kalcineret i luft ved 540 °C i 6 timer. Fysiske egenskaber af H-forms
- 10 [Fe]ZSM-5 prøverne er opsummeret i tabel 6. Alle de byttede zeolitter udviser fremragende bibeholdelse af overfladeareal og zeolitkrystallinitet efter dampdeaktivering.

Tabel 6

- 15 Fysiske egenskaber af jern/zeolit-eksempler

	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5
Kalcineret Kat.				
Fe-belastning,				
vægt-%	2,4	4,4	6,2	10,4
Al, vægt-%	0,53	0,23	0,29	0,34
Na, vægt-%	0,012	0,036	0,052	1,3
Overfladeareal				
m ² g ⁻¹	-	385	375	243
Alfa	26	8	4	1
Dampdeaktiveret Kat.				
(815 °C, 4 h)				
Overfladeareal,				
m ² g ⁻¹	335	354	338	194

EKSEMPEL 7Netværks-metalholdige MeAPO-molekylsigter

Metalholdig AlPO-11 og AlPO-5 blev opnået fra UOP (MeAPO). De blev dampet i 100 % damp ved 815 °C i 4 timer før evaluering. Fysiske egenskaber opsummeret i tabel 7 indikerer, at FeAPO-5 og ZnAPO-5 har bedre hydrotermisk stabilitet end FeAPO-11 og MnAPO-5.

Tabel 7Fysiske egenskaber af MeAPO-molekylsigterne

	FeAPO-11	MnAPO-5	FeAPO-5	ZnAPO-5
Kalcineret Kat.				
Metalbelastning,				
vægt-%	2,3 % Fe	0,3 % Mn	2,1 % Fe	0,3 % Zn
Na, ppm	160	<50	<50	120
Overflade-				
areal, m ² g ⁻¹	227	371	372	345
Alfa	0,5	1,4	1,1	2,6

Dampdeaktiveret Kat.

(815 °C, 4 h)

Overflade-

areal, m ² g ⁻¹	6	7	134	186
---------------------------------------	---	---	-----	-----

EKSEMPEL 8Fremstilling af vanadium/alumina og zink/alumina katalysatorer

Katalysatorer i dette eksempel blev fremstillet som referencetilfælde for at sammenligne med vanadium-imprægnerede alumina-katalysatorer for at påvise det unikke ved metal/zeolitsystemet (se nedenstående eksempel 16).

1. Fremstilling af V/Al₂O₃ katalysator

Pseudo-bohemit amorft alumina blev gjort til flydende katalysatorpartikler ved sprøjtetørring af en vandig opslæmning af alumina. De sprøjtetørrede Al₂O₃-partikler med et overfladeareal på 200 m²g⁻¹ blev imprægneret til 1 vægt-% vanadium ved anvendelse af en opløsning indeholdende vanadiumoxalat. Vanadiumoxalatopløsningen (6 vægt-% V) blev fremstillet ved opvarmning af 15 g oxalsyre og 9,5 g V₂O₅ i 70 g deioniseret H₂O. Blandingen blev opvarmet, indtil al V₂O₅ reagerede og opløstes. Yderligere H₂O blev tilsat til den resulterende

vanadiumopløsning, indtil der var i alt 100 g opløsning. De sprøjtetørrede Al_2O_3 -partikler (99 g tør basis) blev imprægneret med 8,3 g af 6 % vanadium opløsningen, som var blevet fortyndet med H_2O til 48 ml for at fylde katalysatorporene. Materialet blev derpå tørret i 2 timer ved 100 °C.

5

2. Fremstilling af $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalysator

Sprøjtetørret Al_2O_3 med et overfladeareal på 200 m^2g^{-1} blev imprægneret til 10 vægt-% Zn ved anvendelse af en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -opløsning. 87,5 g Al_2O_3 (tør basis) blev imprægneret med 45,5 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ opløst i nok H_2O til at frembringe 49 ml opløsning. Materialet blev tørret i 2 timer ved 100 °C og derpå kalcineret i 2 timer ved 650 °C.

10

Tabel 8

Fysiske egenskaber af $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - og $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -additiver

15	$\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Kalcineret Kat.		
Metalbelastning, vægt-%	9,1 % Zn	0,95 % V
Overfladeareal, m^2g^{-1}	162	173

20

Følgende eksempler, eksempel 9 til 15, viser forbedret katalytisk krakningsproces med brug af de foreliggende svovlfjernelsesadditiver.

EKSEMPEL 9

Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af zink-byttede zeolitter

25 $\text{Zn}/\text{zeolitter}$ fra eksempel 1 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 7 μmeter (T) og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere katalysator-deaktivering i en FCC-enhed. Ti vægtprocent dampede Zn/zeolit -pelleter blev blandet med en dampdeaktiveret Super Nova D™ FCC-katalysator opnået fra W. R. Grace. Super Nova D™ blev deaktiveret ved 770 °C, 20 timer, 50 % damp.

30

Additiverne blev undersøgt for gasolie-krakningsaktivitet og selektivitet ved anvendelse af en ASTM mikroaktivitetstest (ASTM fremgangsmåde D-3907). Vakuumbasolieråmaterialeegenskaberne er vist i en tabel nedenfor. Et område af omdannelser blev scannet ved at variere katalysator-til-olie-forholdene, og

35

- reaktioner forløb ved 525 °C. Benzinområde-produkt fra hver materialebalance blev analyseret med en svovl-GC (AED) for at bestemme benzin-S-koncentrationen. For at reducere eksperimentelle fejl i S-koncentration knyttet til fluktuationer i destillationsskæringspunkt for benzin blev S-stoffer rækkende fra
- 5 thiophen til C₄-thiophener i synteseråolie (bortset fra benzothiophen og højerekogende S-stoffer) kvantificeret, og summen blev defineret som "skærings-benzin S".

Egenskaber af vakuumgasolie-føde			
10	Fyldningsmateriale-egenskaber		
	API-gravitet		26,6
	Anilin-punkt, °C		83
	CCR, vægt-%		0,23
15			
	Svovl, vægt-%		1,05
	Nitrogen, ppm		600
	Basisk nitrogen, ppm	310	
20	Ni, ppm		0,32
	V, ppm		0,68
	Fe, ppm		9,15
	Cu, ppm		0,05
	Na, ppm		2,93
25	Destillation		
	IBP, °C		180
	50 vægt-%, °C		380
	99,5 vægt-%, °C		610
30	Katalysatorenes ydeevne er opsummeret i tabel 9, hvor produktselektiviteten blev interpoleret til en konstant omdannelse, 65 vægt-% eller 70 vægt-% omdannelse af føde til 220 °C-materiale.		

Tabel 9

Katalytisk krakningsdydeevne af zink/zeolit-eksemplerne

	Basis- tilfælde	10% Zn/ ZSM-5	10% Zn/ MCM-41	Basis- tilfælde	10% Zn/ MCM-49	10% Zn/ beta
Vægt-% Zn-belastning kun på zeolit	N.A.	1,5	8,3	N.A.	0,9	2
MAT produktudbytter						
Omdannelse, vægt-%	65	65	65	70	70	70
Kat/olie	2,4	2,3	2,4	3,2	3,2	3,1
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,05	0,02	0	0,06	0,04	0,13
C1+C2 gas, vægt-%	1,1	0,4	-0,1	1,4	0,3	0
Total C3-gas, vægt-%	4,1	3,7	0	4,8	1,9	0,8
C3= udbytte, vægt-%	3,5	3,1	0	4,1	1,3	0,7
Total C4-gas, vægt-%	8,4	3,4	0	9,6	2,2	1,2
C4= udbytte, vægt-%	4,4	1,3	0	4,8	0,2	0,5
IC4-udbytte, vægt-%	1	1,8	0	4	1,7	0,6
C5+ benzin, vægt-%	48,9	-8	-0,4	50,8	-5,5	-3
LFO, vægt-%	29,5	-8	-0,1	24,9	-0,2	-0,3
HFO, vægt-%	5,52	0,8	0	4,6	0,1	0,3
Koks, vægt-%	2,2	0,4	0	2,6	0,9	0,8
Skæringsbenzin-S, ppm	502	394	453	374	328	284
% Reduktion i skæringsbenzin-S	basis	21,4	9,6	basis	12,4	24,3
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	basis	34,2	9	basis	21,8	28,7

De første tre kolonner i tabel 9 opsummerer ydeevneforøgelsen med Zn^{2+} -byttede ZSM-5 og MCM-41 zeolitter, når 10 vægt-% zeolitkrystaller blev blandet i en typisk FCC-katalysator til benzinsvovl-reduktion. Benzinsvovl-koncentration blev reduceret med 21,4 % med Zn/ZSM-5 zeolitter og 9,6 % med Zn/MCM-41.

5 Zn/ZSM-5 omdannede noget materiale fra benzin og LCO området til C3- og C4-olefiner og isobutan. Disse værdifulde C3- og C4-bestanddele alkyleres typisk til et benzinområde-produkt og tilbageblandes derpå til benzinpuljen. Således vil netto benzinvolumenet ikke blive reduceret signifikant, når det potentielle alkylatudbytte er inkorporeret.

10

For at belyse benzinvolumentabet med forskellige zeolitter blev afsvovlingseffektiviteten baseret på føde-S også sammenlignet. Når afsvovlingsresultaterne blev genberegnet for at inkorporere benzinvolumen-tabet, gav Zn/ZSM-5 34 % S reduktion, Zn/MCM-41 9 %. Vi observerede kun små

15 forøgelser i hydrogen- og koksudbytter. Den ringere ydeevne af Zn/MCM-41 resultater antyder, at syre-sites såvel som metal-sites er nødvendige for benzinsvovl-reduktion.

Zn-byttede MCM-49 og beta zeolitter udviste også potentiale for benzinsvovl-reduktion ved FCC-betingelser (tabel 9). Benzin-S koncentration blev reduceret med 12 % med Zn/MCM-49 og 24 % med Zn/beta. Når resultaterne blev genberegnet for at inkorporere benzinvolumen-tabet, gav Zn/MCM-49 22 % S-reduktion, Zn/beta 29 %. Kun moderate forøgelser i hydrogen- og koksudbytter blev observeret.

25

EKSEMPEL 10

Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af vanadium-byttede zeolitter

Vanadium-byttede zeolitter fra eksempel 2 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 μm og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer. Ti vægtprocent af de dampede V/ZSM-5, V/MCM-49 og

30 V/beta pelleter blev blandet med en damp-deaktiveret, Super Nova D™ FCC katalysator opnået fra W. R. Grace. Damp-deaktiveret V/USY pelletkatalysator blev blandet med en ligevægtskatalysator (Ecat) fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni).

35 Ydeevne af V/zeolitterne er opsummeret i tabel 10.

Tabel 10

Katalytisk krakningsdygtighed af vanadium/zeolit

		Dampet FCC- katalysator			E- katalysator	
	Basis- tilfælde	10% V/ZSM-5	10% V/MCM-49	10% V/beta	ECat basis	10% V/USY
Vægt-% V-belastning kun på zeolit	N.A.	0,2	0,4	0,8	N.A.	2
MAT produktudbytter						
Omdannelse, vægt-%	70	70	70	70	70	70
Kat/olie	3,7	3,3	3,6	3,4	4,2	3,1
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,07	0,03	0,01	0,1	0,04	0,13
C1 + C2 gas, vægt-%	1,5	1,3	0,2	0	1,6	0,03
Total C3 gas, vægt-%	4,9	6,5	1,7	1	5,4	-0,3
C3= udbytte, vægt-%	4	4,9	1,2	0,8	4,4	-0,5
Total C4 gas, vægt-%	10,2	5,5	2,2	1,2	10,5	-0,7
C4= udbytte, vægt-%	4,7	1,5	0,5	0,7	4,9	-0,7
IC4 udbytte, vægt-%	4,6	3,5	1,5	0,5	4,8	-0,1
C5+ benzin, vægt-%	50	-14,4	-3,8	-2,9	49,3	0,4
LFO, vægt-%	25,6	-0,9	-0,3	-0,4	25,6	-0,5
HFO, vægt-%	4,4	0,9	0,3	0,4	4,4	0,5
Koks, vægt-%	3,2	0,9	0,4	0,6	3,2	0,2
Skæringsbenzin-S, ppm	412	370	344	243	505	127
% reduktion i Skæringsbenzin-S	basis	10,1	16,6	41	basis	74,8
% reduktion i benzin-S, fødebasis	basis	35,9	22,8	44,4	basis	74,6

Vandige vanadium-byttede zeolitter er meget virkningsfulde til benzin-S-reduktion i MAT-evalueringer. Ti vægt-% blandinger af V/ZSM-5, V/MCM-49, V/beta og V/USY (0,8 %) med en basiskrækningskatalysator efter damp-deaktivering gav favorable resultater, idet henholdsvis 10 %, 17 %, 41 % og 75 % benzin-S-reduktioner blev observeret (på benzin-S-koncentrationsbasis). Når resultaterne blev genberegnet for at inkorporere benzinvolumen-tabet, ser V/ZSM-5, V/beta og V/USY alle lovende ud. Kun moderate forøgelse i hydrogen- og koksudbytter blev observeret.

10 EKSEMPEL 11

Fluid-katalytisk kræknings-evaluering af jern-byttede zeolitter

Jern-byttede zeolitter fra eksempel 3 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 T og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en FCC-enhed. Ti vægtprocent Fe/MCM-49, Fe/beta og Fe/USY pelleter blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne af Fe/zeolitterne er opsummeret i tabel 11.

20 Tabel 11

Katalytisk krækningsydeevne af jern/zeolit-eksempler

	ECat Basis- tilfælde	10% Fe/MCM-49	10% Fe/beta	10% Fe/USY
Zeolit Fe-belastning, vægt-%	N.A.	1,2	2	3,5
MAT produktudbytter				
Omdannelse, vægt-%	65	65	65	65
Kat/olie	3	4,3	3,4	2
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,03	0,07	0,15	0,19
C1 + C2 gas, vægt-%	1	0,5	0,2	0
Total C3 gas, vægt-%	4,2	2,7	1,9	-0,3
C3= udbytte, vægt-%	3,5	1,5	1,5	-0,4
Total C4 gas, vægt-%	9,3	4	2,1	-0,8
C4= udbytte, vægt-%	4,7	-0,1	0,9	-1
i-C4 udbytte, vægt-%	4	3,5	1,1	0,1
C5+ benzin, vægt-%	47,9	-9,6	-6,1	-0,8
LFO, vægt-%	29,7	-1,7	-0,3	-0,1
HFO, vægt-%	5,4	1,7	0,3	0,1
Koks, vægt-%	2,5	2,5	1,9	1,6

Skæringsbenzin-S, ppm	566	395	347	283
% Reduktion i skæringsbenzin-S	basis	30,2	38,7	50
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	basis	44,2	46,4	50,9

- Jern-byttede zeolitter er også virkningsfulde til benzin-S-reduktion i MAT-evalueringer. Ti vægt-% blandinger af Fe/MCM-49, Fe/beta og Fe/USY med en ligevægts FCC-katalysator gav 30 %, 39 % og 50 % benzin-S-reduktioner (på benzin-S-koncentrationsbasis). Når resultaterne blev genberegnet for at inkorporere benzinvolumen-tabet, reducerede Fe/MCM-49, Fe/beta og Fe/USY benzin-S med henholdsvis 44 %, 46 % og 51 %. Fe/MCM-49 og Fe/beta omdannede signifikante dele af benzin- og LCO-områdeprodukter til C3- og C4-olefiner og paraffiner. Fe/USY bibeholdt de væskeformige udbytter og reducerede C3- og C4-olefinudbytterne lidt.

- Ovenstående udbyttestruktur antyder, at metal-byttet ZSM-5, MCM-49 og beta vil være foretrukne afsvovlingsadditiver, når der ønskes forøgede mængder af C4-olefiner og isoparaffiner fra en FCC sammen med benzin med lavt svovlindhold. En metal-byttet USY katalysator kunne foretrækkes, når der snarere ønskes maksimering af benzinudbytte.

EKSEMPEL 12

Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af cobalt-byttede zeolitter

- Faststof-tilstands cobalt-byttede zeolitter fra eksempel 4 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 μ m og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en FCC-enhed. Ti vægtprocent dampede zeolitpelleter blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne af Co/zeolitterne er opsummeret i tabel 12.

Tabel 12

Katalytisk krakningsydeevne af cobalt/zeolit-eksempler

ECat	10%	10%	10%	10%
	Co/	Co/	CO/	Co/
Basis-	ZSM-5	ZSM-5	USY	MCM-41

	tilælde (26/1)		(450/1)		
Zeolit Co-belastning, vægt-%	N.A.	3,2	2,2	2,1	1,5
MAT produktudbytter					
Omdannelse, vægt-%	72	72	72	72	72
Kat/olie	3,7	3,5	3,8	2,3	4
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,04	0,19	0,07	0,09	0,14
C1 + C2 gas, vægt-%	1,7	1,2	0,1	0,4	0,1
Total C3 gas, vægt-%	5,8	4,9	1,6	0,2	0,1
C3= udbytte, vægt-%	4,9	3,5	1,4	-0,6	0,1
Total C4 gas, vægt-%	11,4	3,9	1,7	-0,2	0,2
C4= udbytte, vægt-%	5,6	0,9	0,9	-1,6	0,3
IC4 udbytte, vægt-%	5	2,6	0,7	0,9	-0,1
C5+ benzin, vægt-%	50	-12	-3,7	-1,4	-0,9
LFO, vægt-%	24	-1,1	-0,3	-0,6	0
HFO, vægt-%	4	1,1	0,3	0,6	0
Koks, vægt-%	3	1,7	0,3	0,9	0,6
Skæringsbenzin-S, ppm	502	409	337	305	414
% Reduktion i skæringsbenzin-S	basis	18,5	32,9	39,2	17,5
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	basis	38,1	37,9	40,8	19,1

Disse resultater viser, at cobalt-byttede zeolitter også er virkningsfulde til benzinsvovl-reduktion i MAT-evalueringer. Ti vægt-% blandinger af Co/ZSM-5 (26/1), Co/ZSM-5 (450/1), Co/USY og Co/MCM-41 med en ligevægts FCC-katalysator gav 19 %, 33 %, 39 % og 18 % benzin-S-reduktioner (på benzin-S-koncentrationsbasis). Når resultaterne blev genberegnet for at inkorporere benzinvolumen-tabet, blev benzin-S reduceret med henholdsvis 38 %, 38 %, 41 % og 19 %.

10 EKSEMPEL 13

Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af gallium-byttede zeolitter

Gallium-byttede beta og USY zeolitter fra eksempel 5 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 T og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en

FCC-enhed. Ti vægtprocent zeolitpelletter blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne af Ga/zeolitterne er opsummeret i tabel 13.

5

Tabel 13

Katalytisk krakningsydeevne af gallium/zeolit-eksempler

	ECat Basis- tilfælde	10% Ga/beta	10% Ga/USY
Zeolit Ga-belastning, vægt-%	N.A.	3,1	5,6
MAT produktudbytter			
Omdannelse, vægt-%	70	70	70
Kat/olie	3,3	3,3	2,4
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,04	0,15	0,22
C1 + C2 gas, vægt-%	1,5	0,1	0,1
Total C3 gas, vægt-%	5,7	0,6	-0,2
C3= udbytte, vægt-%	4,8	0,5	-0,4
Total C4 gas, vægt-%	11,5	0,8	-0,6
C4= udbytte, vægt-%	5,6	0,6	-0,9
IC4 udbytte, vægt-%	4,9	0,2	0,2
C5+ benzin, vægt-%	48,5	-2,4	-1
LFO, vægt-%	25,3	0,3	-0,6
HFO, vægt-%	4,7	0,3	0,6
Koks, vægt-%	2,6	0,8	1,4
Skæringsbenzin-S, ppm	505	440	320
% reduktion i skæringsbenzin-S	Basis	13	36
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	Basis	17	38

- 10 Som vist med disse resultater, reducerer gallium-byttede zeolitter også benzinsvovl ved FCC-betingelser. Ti vægt-% blandinger af Ga/beta og Ga/USY med en ligevægts FCC-katalysator gav 13 % og 36 % benzin-S-reduktioner (på benzin-S-koncentrationsbasis).

EKSEMPEL 14

- 15 Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af netværks-Fe-holdige ZSM-5 zeolitter
Netværksjern indeholdende [Fe]ZSM-5 zeolitter fra eksempel 6 blev pelletteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 T og derpå

dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en FCC-enhed. Ti vægtprocent zeolitpelletter blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne af [Fe]ZSM-5 er opsummeret i

5 tabel 14.

Tabel 14

Katalytisk krakningsydeevne af [Fe]ZSM-5-eksempler

		10%	10%	10%
	Basis			
	tilfælde	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5	[Fe]ZSM-5
Zeolit Fe-belastning, vægt-%	N.A.	4,4	6,2	10,4
MAT produktudbytter				
Omdannelse, vægt-%	70	70	70	70
Kat/olie	3,3	3,2	3,1	3,5
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,03	0,06	0,07	0,07
C1 + C2 gas, vægt-%	1,4	0,4	0,2	0,1
Total C3 gas, vægt-%	5,4	0,7	0,3	0,1
C3= udbytte, vægt-%	4,5	0,5	0,1	0,1
Total C4 gas, vægt-%	10,8	0,8	0,3	0,2
C4= udbytte, vægt-%	5,3	0,2	0	0,2
i-C4 udbytte, vægt-%	4,6	0,4	0,2	0
C5+ benzin, vægt-%	49,6	-2,1	-0,9	-0,6
LFO, vægt-%	25,8	-0,6	-0,6	-0,2
HFO, vægt-%	4,2	0,6	0,6	0,2
Koks, vægt-%	2,6	0,5	0,3	0,4
Skæringsbenzin-S, ppm	495	246	326	453
% Reduktion i				
skæringsbenzin-S	Basis	54,1	39	15,2
% Reduktion i benzin-S,				
fødebasis	Basis	56,1	40,2	16,2

- 10 ZSM-5 indeholdende netværks-Fe er virkningsfuld til benzin-S-reduktion i disse MAT-evalueringer. Afhængigt af netværks-Fe-indhold udviste blandinger af [Fe]ZSM-5, som blev behandlet med en ligevægts FCC-katalysator, reduktioner på henholdsvis 54 %, 39 % og 15 % benzin-S (på benzin-S-koncentrationsbasis). Den 4 % Fe-holdige ZSM-5 udviste den mest favorable afsvovlingsaktivitet. H₂- og

koks-udbytter blev kun let forøget med afsvovlingsydeevnen. [Fe]ZSM-5 prøverne udviste lavt benzinvolumen-tab og lave forøgelse af koks- og hydrogenudbytter.

EKSEMPEL 15

- 5 Fluid-katalytisk kraknings-evaluering af netværksmetalholdige MeAPO-molekylsigter

- Netværksjern-holdig FeAPO-5-molekylsigte fra eksempel 7 blev pelleteret og størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 T og derpå dampet i en muffelovn ved 815 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en
- 10 FCC-enhed. Ti vægtprocent FeAPO-5 pelleter blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne af FeAPO-5 er opsummeret i tabel 15.

- 15 Tabel 15

Katalytisk krakningsydeevne af FeAPO-5-molekylsigter

	Basis	10%
	ECat	FeAPO-5
Molekylsigtemetal-belastning, vægt-%	N.A.	2,1 % Fe

MAT produktudbytter
Omdannelse, vægt-%
Kat/olie

70	70
3,2	3,1

H ₂ -udbytte, vægt-%	0,03	0,02
C1 + C2 gas, vægt-%	1,4	0,3
Total C3 gas, vægt-%	5,4	0,6
C3= udbytte, vægt-%	4,5	0,2
Total C4 gas, vægt-%	10,9	1,4
C4= udbytte, vægt-%	5,5	0,1
i-C4 udbytte, vægt-%	4,6	1,2

C5+ benzin, vægt-%	49,5	-2,7
LFO, vægt-%	25,7	-1
HFO, vægt-%	4,3	1
Koks, vægt-%	2,6	0,5

Skæringsbenzin-S, ppm	482	336
% Reduktion i		

skæringsbenzin-S	Basis	11,5
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	Basis	16,3

FeAPO-5-molekylsigter reducerer også benzinsvovlet ved FCC-betingelser. Ti vægt-% blandinger af FeAPO-5 med en ligevægts FCC-katalysator gav 12 % reduktion af benzin-S (på benzin-S-koncentrationsbasis).

5

Følgende eksempler, eksempel 16 og 17, viser, at det til virkningsfuld benzinafsvovling er vigtigt, at metalbestanddelen er anbragt i sigtebestanddelens indre porestruktur.

10 EKSEMPEL 16

Ydeevnesammenligning af vanadium-byttede beta-katalysatorer vs. vanadium / alumina-katalysator

Vores opfindelse af metal-byttet zeolitkoncept praktiseres i dette eksempel i en kommercielt anvendelig fluidkatalysatorform (katalysator A og B) og sammenlignes med en referencekatalysator (V-imprægneret alumina-katalysator, ikke-opfindelse) fra eksempel 8.

En V/beta-katalysator, katalysator A, blev fremstillet ved anvendelse af en kommerciel NH_4 -forms beta med et silica-til-alumina-forhold på 35. NH_4 -forms beta'en blev kalcineret under N_2 ved 480 °C i 3 timer og derpå under luft ved 540 °C i 6 timer. Resulterende H-forms beta blev byttet med V^{4+} ved en bytning med en VOSO_4 -opløsning. Den byttede beta blev yderligere vasket, tørret og luftkalcineret. Den resulterende V/beta indeholder 1,3 vægt-% V. En fluidkatalysator blev fremstillet ved sprøjtetørring af en vandig opslæmning indeholdende 40 vægt-% V/beta-krystaller i en silica-alumina-gel/ler-matrix. Matrixen indeholdt 25 vægt-% silica, 5 vægt-% alumina og 30 vægt-% kaolinler. Den sprøjtetørrede katalysator blev kalcineret ved 540 °C i 3 timer. Den endelige katalysator indeholder 0,56 % V. Før evaluering i en pilotenhed blev katalysatoren deaktiveret ved 770 °C og 1 atm i 20 timer ved anvendelse af 50 % damp og 50 % luft. En V/beta-katalysator, katalysator B, blev fremstillet ved anvendelse af tilsvarende fremgangsmåde som for katalysator A, bortset fra, at vanadium blev lagt på en H-forms beta-katalysator via efter-bytning af vanadium. En kommerciel NH_4 -forms beta med et silica-til-alumina-forhold på 35 blev omdannet til en fluidkatalysator ved sprøjtetørring af vandig opslæmning indeholdende 40 vægt-%

- beta-krystaller i en silica-alumina-gel/ler-matrix. Matrixen indeholdt 25 vægt-% silica, 5 vægt-% alumina og 30 vægt-% kaolinler. Den sprøjtetørrede katalysator blev calcineret ved 540 °C i 3 timer. H-forms beta-katalysatoren blev byttet med V^{4+} ved en bytning med en $VOSO_4$ -opløsning. Den byttede beta-katalysator blev
- 5 yderligere vasket, tørret og luftcalcineret. Den resulterende V/beta-katalysator indeholder 0,45 vægt-% V. Før evaluering i en pilotenhed blev katalysatoren deaktiveret ved 770 °C og 1 atm i 20 timer ved anvendelse af 50 % damp og 50 % luft.
- 10 Ti vægtprocent af hver katalysator blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget lave metalindhold (120 ppm V og 60 ppm Ni). Ydeevne er opsummeret i tabel 16.

Tabel 16

15 Katalytisk krakningsydeevne af V/beta- vs. V/Al_2O_3 katalysator

		10 %	10 %	10 %
	Basis tilfælde	V/beta (katalysator A)	V/beta (katalysator B)	V/alumina
Additiv katalysator- V-belastning, vægt-%	N.A.	0,56	0,45	1
MAT produktudbytter				
Omdannelse, vægt-%	70	70	70	70
Kat/olie	3,2	3,2	2,8	3,8
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,03	0,06	0,04	0,19
C1 + C2 gas, vægt-%	1,4	0	-0,1	0,1
Total C3 gas, vægt-%	5,4	0	0,4	-0,1
C3= udbytte, vægt-%	4,5	0	0,4	-0,1
Total C4 gas, vægt-%	10,9	0,1	1	-0,2
C4= udbytte, vægt-%	5,5	0,2	0,6	0,1
i-C4 udbytte, vægt-%	4,6	-0,1	0,4	-0,2
C5+ benzin, vægt-%	49,5	-0,3	-1,5	-0,9
LFO, vægt-%	25,7	0	-0,3	0
HFO, vægt-%	4,3	0	0,3	0
Koks, vægt-%	2,6	0,2	0,1	1
Skæringsbenzin-S, ppm	482	336	342	408

% Reduktion i skæringsbenzin-S	Basis	30,3	29,2	15,5
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	Basis	30,8	31,2	17,1

Katalysatorer formuleret på basis af den foreliggende opfindelse (Katalysator A og Katalysator B) udviser meget virkningsfuld reduktion af benzin-S-stoffer. Når 10 vægt-% af katalysator A og B (4 vægt-% beta-zeolittilsætning) hver blev blandet med en ligevægts FCC-katalysator, blev der opnået 30 % reduktion i benzinsvovl-koncentration. Til sammenligning gav V/alumina-katalysator kun 15 % reduktion i benzin-S. Selv om vanadiumbelastningen var meget højere i den endelige blandingskatalysator med V/alumina-katalysatoren (0,1 % vs. 0,02 % V) var afsvovlingsaktiviteten meget lavere. Disse uventede resultater viser klart fordele ved vores opfindelse. Desuden udviste katalysatorer ifølge opfindelsen lavere forøgelse i hydrogen- og koksudbytter.

EKSEMPEL 17

Ydeevnesammenligning af vanadium-byttet USY- vs. vanadiumholdig ligevægts FCC-katalysator

En V/USY-katalysator, Katalysator C, blev fremstillet ved anvendelse af en USY med lille enhedscellestørrelse (24,35 Å UCS) med et bulkforhold silica-til-alumina på 5,4. Som-modtaget H-forms USY blev byttet med V^{4+} ved en bytning med en $VOSO_4$ -opløsning. Den byttede USY blev yderligere vasket, tørret og luftkalcineret. Den resulterende V/USY indeholder 1,3 vægt-% V. En fluid-katalysator blev fremstillet ved sprøjtetørring af vandig opslæmning indeholdende 40 vægt-% V/USY-krystaller i en silica-alumina-gel/ler-matrix. Matrixen indeholdt 25 vægt-% silica, 5 vægt-% alumina og 30 vægt-% kaolinler. Den sprøjtetørrede katalysator blev calcineret ved 540 °C i 3 timer. Den endelige katalysator indeholder 0,46 % V. Før evaluering i en pilotenhed blev katalysatoren deaktiveret ved 770 °C og 1 atm i 20 timer ved anvendelse af 50 % damp og 50 % luft.

Femogtyve vægtprocent af V/USY-katalysator blev blandet med en ligevægtskatalysator fra en FCC-enhed. Ligevægtskatalysatoren har meget høje metalindhold (2900 ppm V og 720 ppm Ni). Ydeevner er opsummeret i tabel 17.

Tabel 17

Katalytisk krakningsydeevne af V/USY-additivkatalysator vs. ECat med højt vanadiumindhold

	ECat med Højt V-indhold	+25 % V/USY (Katalysator C) Jf. opfindelse
Total V-belastning på katalysator, vægt-%	0,29	0,33
MAT produktudbytter		
Omdannelse, vægt-%	70	70
Kat/olie	3,0	3,7
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,08	+0,13
C1 + C2 gas, vægt-%	1,2	+0,3
Total C3 gas, vægt-%	5,0	+0,3
C3= udbytte, vægt-%	4,3	+0,2
Total C4 gas, vægt-%	10,1	+0,1
C4= udbytte, vægt-%	5,8	+0,2
i-C4 udbytte, vægt-%	3,7	-0,2
C5+ benzin, vægt-%	46,2	-1,5
LFO, vægt-%	29,1	-0,3
HFO, vægt-%	5,9	+0,3
Koks, vægt-%	2,1	+0,7
Skæringsbenzin-S, ppm	367	273
% Reduktion i skæringsbenzin	Basis	25,6
% Reduktion i benzin-S, fødebasis	Basis	28,0

- En katalysator formuleret på basis af vores opfindelse (Katalysator C) udviser yderligere fordele i forhold til ligevægtskatalysator med højt V-indhold med hensyn til at reducere benzin-S-koncentrationen. Når 25 vægt-% af katalysator C (10 vægt-% V/USY zeolittilsætning) blev blandet med en ligevægts FCC-katalysator, blev der opnået yderligere 28 % reduktion i benzinsvovl. For begge tilfælde i tabel 17 var vanadium-belastningerne af de endelige blandingskatalysatorer tilsvarende (0,29 % vs. 0,33 % V), men katalysator C udviste yderligere afsvovlingsaktivitet.

EKSEMPEL 18Ydeevne af Mo/MCM-49/alumina- og Pd/beta/alumina-katalysatorer

Dette eksempel viser vigtigheden af at inkorporere metalionerne i zeolitporene og af et ordentligt valg af metal for at opnå lav-S-benzin-produktion i FCC.

5

En Mo/MCM-49/alumina-katalysator, katalysator D, blev fremstillet ved anvendelse af H-forms 65 vægt-% MCM-49/ 35 vægt-% alumina-ekstrudater. En fysisk blanding af 65 dele MCM-49 og 35 dele pseudobohemit-aluminapulver (LaRoche Versal™ alumina) blev sammenblandet for at danne en ensartet blanding og formet til 1,5 mm ekstrudater med cylindrisk form ved anvendelse af en standardsnekkeekstruder. Ekstrudaterne blev tørret på et båndfilter ved 120 °C og kalcineret under N₂ ved 540 °C i 3 timer. Ekstrudaterne blev ammonium-byttet ved anvendelse af 5 cm³/g NH₄NO₃-opløsning efterfulgt af tørring og luftkalcinering ved 540 °C. Derpå blev katalysatoren dampet med 100 % damp ved 480 °C i cirka 4 timer.

H-forms MCM-49/alumina-ekstrudaterne blev imprægneret med 4 vægt-% Mo og 2 vægt-% P ved anvendelse af en opløsning indeholdende ammoniumheptamolybdat og H₃PO₄. Molybden-ioner i ammoniumheptamolybdatopløsning foreligger i polyanion-burstukturer med 7 molybdenatomer og 24 oxygenatomer, [Mo₇O₂₄]⁶⁻ (Greenwood og Earnshaw, "Chemistry of the Elements", pp 1177, Pergamon Press, 1984). Mo-polyanionerne er for store til at passe i zeolitporene, og således er alle Mo-atomer selektivt deponeret på den ydre overflade af zeolitkrystallerne og aluminamatrixen. De Mo-imprægnerede ekstrudater blev tørret og kalcineret i luften ved 540 °C i 3 timer.

En Pd/beta/alumina-katalysator, Katalysator E, blev fremstillet ved følgende fremgangsmåde. En fysisk blanding af 65 dele zeolit beta og 35 dele pseudobohemit-aluminapulver blev sammenblandet for at danne en ensartet blanding. En fortyndet opløsning af palladiumtetraamin-chlorid (svarende til 0,6 vægt-% Pd) blev tilsat for at justere faststofindholdet i den sammenblandede blanding til en ekstruderbar pasta. Den sammenblandede blanding blev formet til 1,5 mm ekstrudater med cylindrisk form ved anvendelse af en standardsnekkeekstruder. Ekstrudaterne blev tørret natten over ved 120 °C og derpå nitrogenkalcineret ved 480 °C i 3 timer efterfulgt af en 6 timers luftkalcinering ved 540 °C.

- Katalysator D og E blev størrelsessorteret til en gennemsnitlig partikelstørrelse på cirka 70 m og derpå dampet i en muffelovn ved 540 °C i 4 timer for at simulere ligevægtsydeevne i en FCC-enhed. Ti vægtprocent af additivet blev blandet med
- 5 en laboratorie-deaktiveret FCC-katalysator (Super Nova D™, W. R. Grace). Ydeevne er opsummeret i tabel 18.

Tabel 18

Katalytisk krakningsydeevne af Mo/MCM-49- og Pd/beta-katalysatorer

	Basis-tilfælde	10% Mo/MCM-49/alumina (Katalysator D)	10% Pd/beta/alumina (Katalysator E)
Additiv katalysator-metalbelastning, vægt-%	N.A.	4 % Mo	1 % Pd
MAT produktudbytter			
Omdannelse, vægt-%	75	75	75
Kat/olie	3,8	4,4	4,2
H ₂ -udbytte, vægt-%	0,11	0,33	0,75
C1 + C2 gas, vægt-%	2,2	-0,2	0,3
Total C3 gas, vægt-%	5,4	-0,5	0,4
C3= udbytte, vægt-%	4,5	-0,4	0,4
Total C4 gas, vægt-%	12,3	-0,7	-0,4
C4= udbytte, vægt-%	6,3	0	0,2
i-C4 udbytte, vægt-%	4,9	-0,5	-0,4
C5+ benzin, vægt-%	50,2	-1,3	-5,8
LFO, vægt-%	21,3	0,1	-0,4
HFO, vægt-%	3,7	-0,1	0,3
Koks, vægt-%	3,4	2,4	4,8
Skæringsbenzin-S, ppm	368	359	668
% Reduktion i skæringsbenzin-S	Basis	2,5	-81

10

Mo/MCM-49/alumina-katalysatoren (ikke-opfindelse) viste meget ringe ydeevne med hensyn til benzinafsvovling, med en svovlreduktion på kun 2,5 % i benzinen. Den ringe ydeevne af katalysatoren skyldes sandsynligvis udvælgelse af uønsket metal (Mo) og placeringen af Mo (alt i bindemidlet i modsætning til inde i zeolittens porestruktur).

15

- Pd/beta-katalysatoren udviste ekstremt ringe ydeevne, 80 % forøgelse af benzin-S-indholdet. Den ringe ydeevne af Pd/beta skyldes sandsynligvis udvælgelse af uønsket metal med høj hydrogeneringsfunktionalitet. Begge
- 5 katalysatorer udviser væsentlige forøgelser i koks- og hydrogenudbytter. Dette eksempel påviste, at placeringen af og udvælgelsen af metal spiller nøgleroller ved benzinafsvovling ved FCC-betingelser.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåde til reduktion af organosvovlindholdet i en flydende katalytisk krakket jordoliefraktion, som omfatter katalytisk krakning af en jordoliefødefraktion indeholdende organosvovlforbindelser ved forhøjet temperatur i nærvær af en
5 organosvovlreduktions-katalysator, som omfatter en porøs molekylsigte med en metalbestanddel, som befinder sig i molekylsigtens indre porestruktur, og som omfatter vanadium i et oxidationstrin på over nul, hvor metalkomponenten er blevet introduceret i sigten som et kationisk materiale, der er blevet underkastet
10 ionbytte i sigtens porer.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, hvor krakningen udføres i nærvær af en krakningskatalysator, som omfatter en faujasit-zeolit med stor porestørrelse.
- 15 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, hvor svovlreduktionskatalysatoren omfatter en zeolit med stor porestørrelse eller mellemstor porestørrelse som molekylsigtebestanddelen.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, hvor zeolitten i svovlreduktionskatalysatoren
20 omfatter USY-zeolit, beta-zeolit, ZSM-5, MCM-22 eller MCM-49.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, hvor svovlreduktionskatalysatoren omfatter en USY zeolit med en UCS på fra 2,420 til 2,455 nm, en alfa-værdi på fra 0,2 til 300 og et bulkforhold silica:alumina på mindst 5,0 som molekylsigtebestanddelen.
25
6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 5, hvor svovlreduktionskatalysatoren er et separat partikulært katalysatoradditiv, som er til stede foruden krakningskatalysatoren.
- 30 7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 5, hvor svovlreduktionskatalysatoren er til stede i et integreret kraknings/svovlreduktionskatalysatorsystem.
8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, hvor molekylsigtebestanddelen af
35 svovlreduktionskatalysatoren er den aktive molekylsigtekrakningsbestanddel af katalysatorsystemet.

9. Fluidiserbart katalysatoradditiv til organosvovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt, dvs. til reduktion af svovlindholdet i en katalytisk krakket benzinfraktion under den katalytiske krakningsproces, som omfatter fluidiserbare partikler med en størrelse fra 20 til 100 mikrometer af en molekylsigtekrakningsbestanddel, som i sigtens indre porestruktur indeholder en metalbestanddel, som omfatter vanadium i et oxidationstrin på over nul, hvor metalbestanddelen er introduceret i sigten som et kationisk materiale, der er blevet underkastet ionbytte i sigtens porer.
10. Fluidiserbart katalysatoradditiv til organosvovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt ifølge krav 9, hvor molekylsigtebestanddelen omfatter en zeolitisk molekylsigte med stor porestørrelse eller mellemstor porestørrelse.
11. Fluidiserbart katalysatoradditiv til organosvovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt ifølge krav 10, hvor den zeolitiske molekylsigte med stor porestørrelse omfatter en USY zeolit med en UCS på fra 2,420 til 2,455 nm, en alfa-værdi på fra 0,2 til 300 og et bulkforhold silica:alumina på mindst 5,0.
12. Fluidiserbart katalysatoradditiv til organosvovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt ifølge krav 9, hvor den zeolitiske molekylsigte med stor porestørrelse omfatter beta-zeolit, mordenit eller ZSM-20.
13. Fluidiserbart katalysatoradditiv til organosvovlreduktion i katalytisk krakningsprodukt ifølge et hvilket som helst af kravene 9 til 12, som indeholder fra 0,2 til 5 vægtprocent vanadium baseret på vægten af zeolitten.
14. Integreret fluidiserbar katalysator til organosvovlreduktion i et katalytisk krakningsprodukt fra krakning af en tung carbonhydridføde til fremstilling af væskeformige krakningsprodukter, herunder benzin, som omfatter fluidiserbare partikler med en størrelse fra 20 til 100 μ m af en zeolitisk molekylsigtebestanddel med stor porestørrelse, som indeholder en metalbestanddel i den indre porestruktur af molekylsigten, hvilken metalbestanddel omfatter vanadium, og er blevet introduceret til sigten som et kationisk materiale, der er blevet underkastet ionbytte i sigtens porer.

15. Integreret fluidiserbar katalysator til organosvovlreduktion i et katalytisk krakningsprodukt ifølge krav 14, hvor molekylsigtebestanddelen med stor porestørrelse omfatter en USY zeolit med en UCS på fra 2,420 til 2,455 nm, en alfa-værdi fra 0,2 til 300 og et bulkforhold silica:alumina på mindst 5,0.

5

16. Integreret fluidiserbar katalysator til organosvovlreduktion i et katalytisk krakningsprodukt ifølge krav 14 eller 15, som indeholder fra 0,1 til 5 vægtprocent af metalbestanddelen baseret på vægten af zeolitten.