



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105813740 B

(45)授权公告日 2020.06.23

(21)申请号 201480067942.X

(22)申请日 2014.12.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105813740 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据
14/134,600 2013.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/069816 2014.12.11

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/094922 EN 2015.06.25

(73)专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 G·M·史密斯 R·麦圭尔
B·耶尔马兹

(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.
B01J 29/82(2006.01)
B01J 29/89(2006.01)
C10G 47/20(2006.01)
C10G 49/02(2006.01)

(56)对比文件
US 2013/0115164 A1, 2013.05.09,
CN 1203623 A, 1998.12.30,
审查员 程远梅

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

含磷FCC催化剂

(57)摘要

描述了流化催化裂化(FCC)组合物,制造方法和用途。FCC催化剂组合物包含含有沸石、非沸石组分和稀土组分的催化微球。微球用磷改性。FCC催化剂组合物可用于将烃进料,特别是包含高V和Ni的残油进料裂化,产生较低的氢气和焦炭收率。

1. 制造FCC催化剂的方法,所述方法包括:
将包含非沸石材料和氧化铝的前体微球预成型;
使Y沸石在预成型微球上原位结晶以提供含沸石微球;
将一部分磷组分加入含沸石微球中形成第一磷改性的微球;
将稀土组分加入第一磷改性的微球中以提供含稀土微球;和
将另外量的磷组分加入含稀土前体微球中以提供催化微球。
2. 根据权利要求1的方法,其中磷组分通过与磷酸二铵接触而加入。
3. 根据权利要求2的方法,其中稀土组分包含氧化镧,其中氧化镧通过离子交换加入。
4. 根据权利要求3的方法,其中稀土组分和磷组分在分开的步骤中顺序地加入。
5. 根据权利要求1的方法,其中非沸石材料选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、变高岭石、莫来石、尖晶石、三水铝石(氧化铝三水合物)、勃姆石、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、氧化镁和海泡石组成的组。
6. 根据权利要求1的方法,其中非沸石材料选自高岭土。
7. 根据权利要求1的方法,其中非沸石材料选自无定形高岭土。
8. 根据权利要求1的方法,其中非沸石材料选自水洗高岭土。
9. 根据权利要求1的方法,其中非沸石材料选自粘土。
10. 根据权利要求1的方法,其中所述方法进一步包括将含稀土微球通过铵离子进一步离子交换的步骤。
11. 根据权利要求1的方法,其中稀土组分选自二氧化铈、氧化镧、氧化镨和氧化钕中的一种或多种。
12. 根据权利要求3的方法,其中进行离子交换直到所得催化剂包含小于0.2重量%的 Na_2O 。
13. 根据权利要求1的方法,其中磷组分通过与亚磷酸、磷酸、亚磷酸的盐、磷酸的盐或其组合接触而加入。
14. 根据权利要求1的方法,其中磷组分通过与磷酸一铵、磷酸二铵及其混合物接触而加入。
15. 根据权利要求14的方法,其中所得催化剂包含基于氧化物为1%至5%的量的磷。
16. 根据权利要求1的方法,其中FCC催化剂包含
5-25重量%过渡型氧化铝;
20%至65重量%的Y沸石,其中沸石与非沸石组分共生;和
基于氧化物为1%至5重量%的磷组分。

含磷FCC催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及流化催化裂化催化剂和使用该催化剂的烃催化裂化方法。更特别地，本发明涉及用于加工金属污染的残油进料的含磷催化剂。

[0002] 背景

[0003] 催化裂化为商业上非常大规模应用的石油精炼方法。催化裂化，特别是流化催化裂化(FCC)惯常用于将重质烃原料转化成较轻的产物，例如汽油和馏出物范围馏分。在FCC方法中，将烃原料注入FCC装置的提升器部分中，在那里在与从催化剂再生器循环至提升器反应器中的热催化剂接触时将原料裂化成较轻的、更有价值的产物。

[0004] 认识到为了使流化催化裂化催化剂在商业上成功，它必须具有商业上可接受的活性、选择性和稳定性特性。它必须是足够活性的以得到经济上有吸引力的收率，具有对产生想要的产物且不产生不想要的产物的良好选择性，并且它必须是足够水热稳定和耐磨的以具有商业上有用的寿命。

[0005] 过多的焦炭和氢气在商业催化裂化方法中是不理想的。甚至这些产物的收率相对于汽油收率的小的提高可能导致明显的实践问题。例如，产生的焦炭的量的提高可能导致不理想的热提高，所述热通过催化剂的高放热再生期间烧掉焦炭而产生。相反，不充分的焦炭产生也可能扭曲裂化方法的热平衡。另外，在商业精炼厂中，使用昂贵的压缩机处理高体积气体，例如氢气。因此，产生的氢气的体积提高可能实质性地增加精炼厂的资金费用。

[0006] 裂化催化剂的裂化活性和汽油选择性的改进未必是齐头并进的。因此，裂化催化剂可具有显著高的裂化活性，但如果活性以汽油为代价产生高焦炭和/或气体转化率，则催化剂具有有限的效用。现有FCC催化剂中的催化裂化可归因于沸石和非沸石(例如基体)组分。沸石裂化倾向于是汽油选择性的，而基体裂化倾向于是为较小汽油选择性的。

[0007] 近年来，由于原油的价格结构和可用性的变化，炼油工业转向加工较大量的残余(残油)进料和含残油进料。许多精炼厂在其装置中至少加工一部分残油，且几种现在运行全部残油裂化程序。加工残油进料可相对于轻质进料负方向地急剧地改变有价值产物的收率。除操作最佳化外，催化剂对产物分布具有大的影响。几个因素对残油催化剂设计而言是重要的。非常有利的是催化剂可使焦炭和氢气形成最小化，使催化剂稳定性最大化，并使由于残油原料中金属污染物导致的有害污染物选择性最小化。

[0008] 残油进料通常包含污染物金属，包括Ni、V、Fe、Na、Ca和其它。全球上用于转化具有高Ni和V污染物的重残油进料的残油FCC构成最快增长的FCC部门。Ni和V催化不想要的脱氢反应，但Ni是尤其活性的脱氢催化剂。Ni显著提高提高H₂和焦炭收率。除了参与不想要的脱氢反应外，V是另一主要考虑，因为它在FCC条件下是高度流动的，且它与沸石的相互作用破坏其骨架结构，其本身表现为提高的H₂和焦炭收率，以及较低的沸石表面积保持力。进料中甚至少量(例如1-5ppm)污染物金属累积地沉积于催化剂上，并且可在FCC操作期间产生高H₂和焦炭收率，这是精炼工业的主要顾虑。

[0009] 自从20世纪60年代，多数商业流化催化裂化催化剂包含沸石作为活性组分。这类催化剂采取小颗粒的形式，称为微球，其包含活性沸石组分以及富氧化铝、二氧化硅-氧化

铝(铝硅酸盐)的基体形式的非沸石组分。活性沸石组分通过两种一般技术中的一种结合到催化剂微球中。在一种技术中,沸石组分结晶,然后在分开的步骤中结合到微球中。在第二种技术,原位技术中,首先形成微球,然后使沸石组分本身在微球中结晶以提供包含沸石和非沸石组分的微球。多年来,世界上使用的显著部分的商业FCC催化剂通过原位合成由前体微球制备,所述前体微球包含高岭土,将其以不同的严苛性煅烧,然后通过喷雾干燥成型成微球。通过引用全部结合到本文中的美国专利No.4,493,902(“902专利”)公开了流体裂化催化剂的制造,所述流体裂化催化剂包含含有高Y型沸石的抗磨微球,其通过钠Y型沸石在包含变高岭石和尖晶石的多孔微球中结晶而形成。’902专利中的微球包含多于约40%,例如50-70重量%Y型沸石。这类催化剂可通过多于约40%钠Y型沸石在多孔微球中结晶而制备,所述多孔微球包含两种不同形式的化学反应性煅烧粘土的混合物,即变高岭石(煅烧以经历与脱羟基有关的强吸热反应的高岭土)和在比用于将高岭土转化成变高岭石的那些条件更严苛的条件下煅烧的高岭土,即煅烧以经历特性高岭土放热反应的高岭土,有时称为尖晶石形式的煅烧高岭土。该特性高岭土放热反应有时称为通过其“特性放热”煅烧的高岭土。将包含两种形式的煅烧高岭土的微球浸入碱性硅酸钠溶液中,将其加热,直至最大可得量的具有八面沸石结构的Y型沸石在微球中结晶。

[0010] 包含二氧化硅-氧化铝或氧化铝基体的流化裂化催化剂称为具有“活性基体”的催化剂。这类催化剂可与包含未处理粘土或大量二氧化硅的那些(称为“非活性基体”催化剂)相比。关于催化裂化,尽管选择性的明显缺点,包含氧化铝或二氧化硅-氧化铝在某些情况下是有利的。例如当加工加氢处理/脱金属化减压瓦斯油(加氢处理VGO)时,非选择性裂化的缺点通过将,起初较大而不能适合沸石孔的严格边界内的较大进料分子裂化或“提升”的优点弥补。当在氧化铝或二氧化硅-氧化铝表面上“预裂化”时,较小的分子然后可在催化剂的沸石部分下进一步选择性裂化成汽油材料。尽管技术人员预期该预裂化方案对残油进料而言可能是有利的,不幸的是,它们的特征是被金属如镍和钒重度污染以及较小程度的铁污染。当金属如镍沉积在高表面积氧化铝如典型FCC催化剂中发现的那些上时,它分散并作为高活性中心参与催化反应,导致形成污染物焦炭(污染物焦炭指由污染物金属催化的反应离散产生的焦炭)。该另外的焦炭超过精炼厂可接受的。也可发生催化剂的活性或选择性损失,如果来自烃原料的金属污染物(例如Ni、V)沉积在催化剂上。这些金属污染物未通过标准再生(燃烧)而除去,并贡献于高水平的氢气、干气体和焦炭并明显降低可制备的汽油的量。

[0011] 理想的是提供降低焦炭和氢气收率,特别是包含高含量过渡金属的进料中,例如残油进料中的焦炭和氢气收率的FCC催化剂组合物、制造方法和FCC方法。

[0012] 概述

[0013] 本发明一方面涉及用于加工残油进料的流化催化裂化(FCC)催化剂组合物。各个实施方案列于下文中。应当理解根据本发明的范围,下文列出的实施方案不仅可如下文所列组合,而且可以为其它合适的组合。

[0014] 在实施方案1中,催化剂组合物包含:包含非沸石组分5-25重量%过渡型氧化铝、20%至65重量%与非沸石组分共生的沸石组分(稀土组分)和基于氧化物1%至5重量%的磷组分的催化微球,其中催化微球通过将包含非沸石组分、过渡型氧化铝、在非沸石组分内共生的沸石组分和氧化钇或稀土组分的含稀土微球成型,进一步将磷组分加入含稀土微球

中以提供催化微球而得到,且其中FCC催化剂组合物有效防止镍和钒中的至少一种在烃裂化期间提高焦炭和氢气收率。

[0015] 实施方案2涉及催化剂组合物实施方案1的改进,其中非沸石组分选自由高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、无定形高岭土(amorphous kaolin)、变高岭石、莫来石、尖晶石、水洗高岭土(hydrous kaolin)、粘土、三水铝石(氧化铝三水合物)、勃姆石、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、氧化镁和海泡石组成的组。

[0016] 实施方案3涉及催化剂组合物实施方案1或2的改进,其中磷组分基于氧化物为2重量%至约4.0重量% P_2O_5 。

[0017] 实施方案4涉及催化剂组合物实施方案1-3中任一项的改进,其中稀土组分选自二氧化铈、氧化镧、氧化镨和氧化钕中的一种或多种。

[0018] 实施方案5涉及催化剂组合物实施方案1-4中任一项的改进,其中稀土组分为氧化镧,且氧化镧以基于氧化物为1重量%至约5.0重量%的范围存在。

[0019] 实施方案6涉及催化剂组合物实施方案1-5中任一项的改进,其中磷组分以基于氧化物为2重量%和约3.5重量% P_2O_5 的范围存在。

[0020] 实施方案7涉及催化剂组合物实施方案1-6中任一项的改进,其中微球具有基于氧化物为约2.5-3.5重量% P_2O_5 的磷含量且稀土金属组分以基于氧化物为约2-3重量%的量存在。

[0021] 本发明另一方面涉及将烃进料在流化催化裂化条件下裂化的方法。因此,本发明的第八实施方案涉及包括使烃进料与实施方案1-7中任一项的催化剂组合物接触的方法。

[0022] 实施方案9涉及方法实施方案8的改进,其中非沸石基体组分选自由高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、无定形高岭土、变高岭石、莫来石、尖晶石、水洗高岭土、粘土、三水铝石(氧化铝三水合物)、勃姆石、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、氧化镁和海泡石组成的组。

[0023] 实施方案10涉及方法实施方案8或9的改进,其中磷组分基于氧化物为1重量%至约5.0重量% P_2O_5 。

[0024] 实施方案11涉及方法实施方案8-10中任一项的改进,其中稀土组分选自二氧化铈、氧化镧、氧化镨和氧化钕中的一种或多种。

[0025] 实施方案12涉及方法实施方案8-11中任一项的改进,其中稀土组分为氧化镧,且氧化镧以基于氧化物为1重量%至约5.0重量%的范围存在。

[0026] 实施方案13涉及方法实施方案8-12中任一项的改进,其中微球具有基于氧化物为约2.5-3.5重量% P_2O_5 的磷含量,且稀土金属组分以基于催化剂的重量为约2-3重量%的量存在。

[0027] 本发明另一方面涉及制造FCC催化剂的方法。因此,本发明的第十四实施方案涉及一种方法,所述方法包括将包含非沸石材料和氧化铝的前体微球预成型;使沸石在预成型微球上原位结晶以提供含沸石微球;将稀土组分加入含沸石微球中以提供含稀土微球;和将磷组分加入含稀土前体微球中以提供催化微球。

[0028] 实施方案15涉及方法实施方案14的改进,其中磷组分通过与磷酸二铵接触而加入。

[0029] 实施方案16涉及方法实施方案14或15的改进,其中稀土组分包含氧化镧,其中氧化镧通过离子交换加入。

[0030] 实施方案17涉及方法实施方案14-16中任一项的改进,其进一步包括将磷组分加入含沸石微球中。

[0031] 实施方案18涉及方法实施方案14-17中任一项的改进,其中稀土组分和磷组分在分开的步骤中顺序地加入。

[0032] 实施方案19涉及方法实施方案14-18中任一项的改进,其中所述方法包括加入一部分磷组分,然后将稀土组分离子交换,然后加入另外的磷组分。

[0033] 附图简述

[0034] 图1为对比根据一个或多个实施方案的裂化催化剂和对比催化剂在将重芳族进料裂化时的氢气收率的图;

[0035] 图2为对比根据一个或多个实施方案的裂化催化剂和对比催化剂在将重芳族进料裂化时的污染物焦炭收率的图;

[0036] 图3为对比根据一个或多个实施方案的裂化催化剂和对比催化剂在将轻进料裂化时的氢气收率的图;和

[0037] 图4为对比根据一个或多个实施方案的裂化催化剂和对比催化剂在将轻芳族进料裂化时的污染物焦炭收率的图。

[0038] 详述

[0039] 在描述本发明的几个例示实施方案以前,应当理解本发明不限于以下描述中所述的结构或工艺步骤细节。本发明能赋予其它实施方案并且以各种方式实践或进行。

[0040] 本发明实施方案提供使用磷改性微球的FCC催化剂,根据一个或多个实施方案,所述磷改性微球可通过将莫来石、水洗高岭土、勃姆石和硅酸盐粘合剂的混合物喷雾干燥,其后将沸石Y原位结晶,然后离子交换、磷负载和煅烧而制备。FCC催化剂微球的磷改性在加工烃进料,特别是被过渡金属,即Ni和V污染的残油进料时不仅导致较低的氢气和焦炭收率,而且导致较高的沸石表面积保持率。

[0041] 根据一个或多个实施方案,提供由于磷酸盐物种与污染物金属的相互作用而显示出较高性能的催化剂组合物。磷酸盐物种防止污染物金属干扰催化剂选择性,从而降低焦炭和氢气收率并提高沸石稳定性。

[0042] 关于本公开内容中所用的术语,提供以下定义。

[0043] 如本文所用,术语“催化剂”或者“催化剂组合物”或“催化剂材料”指促进反应的材料。

[0044] 如本文所用,术语“流化催化裂化”或“FCC”指炼油厂的转化方法,其中将石油原油的高沸点、高分子量馏分转化成更有价值的汽油、烯属气体和其它产物。

[0045] “裂化条件”或“FCC条件”指典型FCC工艺条件。典型的FCC方法在450-650℃的反应温度下进行,具有600-850℃的催化剂再生温度。将热再生催化剂在提升反应器的底部加入烃进料中。固体催化剂颗粒的流化可用提升用气体促进。催化剂蒸发并将进料过加热至所需裂化温度。在催化剂和进料的向上通过期间,进料裂化且焦炭沉积在催化剂上。焦化催化剂和裂化产物离开提升器并进入在反应容器上面的固体-气体分离系统如一系列旋风分离器中。将裂化产物分馏成一系列产物,包括气体、汽油、轻瓦斯油和重循环瓦斯油。一些较重

烃可再循环至反应器中。

[0046] 如本文所用,术语“进料”或“原料”指具有高沸点和高分子量的原油部分。在FCC方法中,将烃原料注入FCC装置的提升器段中,在那里在接触从催化剂再生器循环至提升器反应器中的热催化剂时将原料裂化成较轻的、更有价值的产物。

[0047] 如本文所用,术语“残油”指具有高沸点和高分子量且通常包含污染物金属(包括Ni、V、Fe、Na、Ca及其它)的原油部分。污染物金属,特别是Ni和V对催化剂活性和性能具有有害影响。在一些实施方案中,在残油进料操作中,Ni和V金属中的一种累积在催化剂上,并且FCC催化剂组合物有效用于在裂化期间接触镍和钒。

[0048] 如本文所用,术语“非沸石组分”指不是沸石或分子筛的FCC催化剂的组分。如本文所用,非沸石组分可包含粘合剂和填料。非沸石组分可称为基体。根据一个或多个实施方案,“非沸石组分”可选自由粘土、高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、无定形高岭土、变高岭石、莫来石、尖晶石、水洗高岭土、粘土、三水铝石(氧化铝三水合物)、勃姆石、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、氧化镁和海泡石组成的组。非沸石组分可以为铝硅酸盐。

[0049] 如本文所用,术语“沸石”指具有基于氧离子的广延三维网络(extensive three-dimensional network)的骨架且具有基本均匀的孔分布的结晶铝硅酸盐。

[0050] 如本文所用,术语“共生沸石”指通过原位结晶方法形成的沸石。

[0051] 如本文所用,术语“原位结晶”指其中沸石直接在微球上/中生长或共生并且与基体或非沸石材料紧密联合的方法,例如如美国专利Nos.4,493,902和6,656,347所述。沸石在微球的大孔中共生,使得沸石均匀分散于基体或非沸石材料上。

[0052] 如本文所用,术语“预成型微球”或“前体微球”指通过将非沸石基体组分和过渡型氧化铝喷雾干燥和煅烧而得到的微球。

[0053] 如本文所用,术语“含沸石微球”指通过沸石材料在预成型前体微球上原位结晶而得到的微球。沸石直接在前体微球的大孔上/或中共生,使得沸石密切缔合并均匀分散于基体或非沸石材料上。

[0054] 如本文所用,术语“含稀土微球”指包含原位结晶沸石(即含沸石微球)并用稀土组分处理使得稀土组分与基体或非沸石材料密切缔合的微球。

[0055] 如本文所用,术语“催化微球”指通过将磷组分加入含稀土微球中而得到的微球。催化微球包含非沸石组分(或者基体材料)、过渡型氧化铝、原位结晶沸石、稀土组分和磷组分。

[0056] “过渡型氧化铝”定义为在光谱的一端上三水铝石、三羟铝石、勃姆石、假勃姆石和诺三水铝石的与另一端上的 α 氧化铝或刚玉的热动力稳定相之间的任何氧化铝。这类过渡型氧化铝可视为亚稳相。变换序列的方案可在以下文本中找到:Oxides and Hydroxides of Aluminum by K.Wefers and C.Misra;Alcoa Technical Paper No.19,修订版;版权Aluminum Company of America Laboratories,1987。

[0057] 包含沸石组分的FCC催化剂组合物具有催化活性结晶铝硅酸盐材料,例如在包含非沸石材料的微球上或中结晶的大孔沸石。大孔沸石裂化催化剂具有大于约7埃有效直径的开孔。常规大孔分子筛包括沸石X;REX;沸石Y;超稳定Y(USY);稀土交换Y(REY);稀土交换USY(REUSY);脱铝Y(DeAl Y);超疏水Y(UHPY);和/或脱铝富硅沸石,例如LZ-210。根据一个

或多个实施方案,FCC催化剂包含含有结晶铝硅酸盐材料和非沸石组分的催化微球,所述结晶铝硅酸盐材料选自沸石Y、ZSM-20、ZSM-5、沸石 β 、沸石L;和天然存在的沸石,例如八面沸石、丝光沸石等。可使这些材料经受常规处理,例如煅烧和与稀土离子交换以提高稳定性。

[0058] 包含水洗高岭土和/或变高岭石、可分散勃姆石、任选尖晶石和/或莫来石和硅酸钠或硅溶胶粘合剂的微球可根据美国专利No.6,716,338所述技术制备,通过引用将其结合到本文中。例如,催化剂可通过将所需量的钠Y型沸石在包含两种不同形式的化学反应性煅烧粘土,即变高岭石和尖晶石的混合物的多孔微球中结晶而制备。将含有两种形式的煅烧高岭土的微球浸入碱性硅酸钠溶液中,将其加热,直至最大可得量的Y型沸石在微球中结晶。根据本发明实施方案,沸石的量基于FCC催化剂组合物的总重量为20%至95%,或者30%至60%,或者30%至45重量%。

[0059] 含磷微球的制备

[0060] 本发明第一方面涉及用于残油进料精炼的流化催化裂化(FCC)催化剂组合物。在一个或多个实施方案中,FCC催化剂组合物包含催化微球,所述催化微球包含非沸石组分5-25重量%过渡型氧化铝、20%至95重量%的与非沸石组分共生的沸石组分(稀土组分)和基于氧化物为1%至5重量%的磷组分。在一个或多个实施方案中,催化微球通过将包含非沸石组分、过渡型氧化铝、在非沸石组分内共生的沸石组分和稀土组分的含稀土微球成型,进一步将磷组分加入含稀土微球中以提供催化微球而得到。在一个或多个实施方案中,FCC催化剂组合物有效防止镍和钒中的至少一种以防在烃裂化期间提高焦炭和氢气收率。

[0061] 制备细碎水洗高岭土、通过其特性放热而煅烧的高岭土和粘合剂的含水淤浆。淤浆可任选包含勃姆石。在具体实施方案中,将水洗高岭土、煅烧高岭土和粘合剂在一个罐中预混合并从一个管线供入喷雾干燥器中。当存在时,恰在整个混合料进入喷雾干燥器中以前,将例如用甲酸胶溶的含水氧化铝淤浆从分开的管线引入。其它混合和注射协议也可以是有用的。例如,聚合物分散(例如用**Flospense**[®]分散)的氧化铝可用于方法中。最终淤浆固体为约30-70重量%。然后将含水淤浆喷雾干燥以得到包含水合高岭土、勃姆石和通过其特性放热而至少实质性煅烧的高岭土(尖晶石,或者莫来石,或者尖晶石和莫来石)的二氧化硅结合混合物的微球。预成型微球具有商业流化催化裂化催化剂典型的平均粒径,例如65-85 μm 。合适的喷雾干燥条件描述于'902专利中。

[0062] 用于形成预成型微球的淤浆的反应性高岭土可由水合高岭土或者煅烧水洗高岭土(变高岭石)或其混合物形成。进料淤浆的水洗高岭土可合适地为衍生自粗糙粗白色高岭土的**ASP**[®]600或**ASP**[®]400高岭土中的一种或混合物。也可使用较细粒度的水洗高岭土,包括衍生自灰色粘土沉积物的那些,例如LHT颜料。也可使用来自Middle Georgia的纯水加工高岭土。这些水洗高岭土的煅烧产物可用作进料淤浆的变高岭石组分。

[0063] 通过放热煅烧的粉状高岭土的商业来源可用作尖晶石组分。通过将高岭土通过其特性放热至少基本完全煅烧而将水合高岭土转化成该状态。(放热量可通过常规差热分析,DTA检测)。在煅烧完成时,在引入供入喷雾干燥器中的淤浆中以前,将煅烧粘土粉化成细碎颗粒。将喷雾干燥产物再粉化。典型尖晶石形式高岭土的表面积(BET)是低的,例如5-10 m^2/g ;然而,当该材料置于苛性环境如用于结晶的环境中时,二氧化硅浸提,留下具有高表面积,例如100-200 m^2/g (BET)的富氧化铝残余物。

[0064] 莫来石也可用作基体组分。莫来石通过将粘土在2000°F以上的温度下烧制而制备。例如,M93莫来石可由用于制备尖晶石组分的相同高岭土来源作为Ansilex 93而制备。莫来石也可由其它高岭土制备。莫来石也可由蓝晶石粘土制备。将蓝晶石粘土加热至3000°F的高温提供煅烧产物中比由高岭土得到的那些更结晶、更纯的莫来石。

[0065] 根据一个或多个实施方案,用于制备预成型微球的氧化铝为高分散性勃姆石。水合氧化铝的分散性为氧化铝有效地分散于酸性介质如pH小于约3.5的甲酸中的属性。该酸处理称为将氧化铝胶溶。高分散是90%或更多氧化铝分散成小于约1 μ m的颗粒。当将该分散氧化铝溶液随高岭土和粘合剂喷雾干燥时,所得预成型微球包含在整个微球中均匀分布的氧化铝。

[0066] 在喷雾干燥以后,将预成型微球洗涤并在足以将微球的水化粘土组分转化成变高岭石,留下微球的尖晶石组分基本不变的温度和时间(例如在马弗炉中在约1500-1550°F的室温下2-4小时)下煅烧。在具体实施方案中,煅烧预成型微球包含约30-70重量%变高岭石、约10-50重量%尖晶石和/或莫来石和5至约25重量%过渡相氧化铝。在一个或多个实施方案中,过渡相氧化铝包含 γ 、 δ 、 θ 、 η 或 ϕ 相中的一种或多种。在具体实施方案中,结晶勃姆石(以及过渡型氧化铝)的表面积(BET,氮气)为低于150m²/g,具体地低于125m²/g,更具体而言,低于100m²/g,例如30-80m²/g。

[0067] 当将勃姆石结合到FCC催化剂中时,它可用作过渡金属,尤其是Ni的阱。不意欲受理论束缚,认为勃姆石通过将Ni转化成铝酸镍(NiAl₂O₄)而抑制烃进料中Ni的脱氢活性。在一个或多个实施方案中,催件包含约0.5%至20重量%勃姆石。在制备程序期间由可分散勃姆石产生并形成最终催化剂的基体的一部分的过渡型氧化铝相使在裂化过程期间,尤其是在重质残油进料裂化期间沉积在催化剂上的Ni和V钝化。

[0068] 使预成型或前体微球基本如美国专利No.5,395,809所述与沸石晶种和碱性硅酸钠溶液反应,通过交叉引用将其教导结合到本文中。沸石组分与基体组分共生。使微球结晶至所需沸石含量(例如20-65重量%,或者30-60重量%,或者30-45重量%),过滤,洗涤,铵交换,如果需要的话与稀土阳离子交换,煅烧,与铵离子第二次交换,并且如果需要的话第二次煅烧,和任选离子交换。用于粘合剂的硅酸盐可通过具有1.5-3.5SiO₂:Na₂O的比,更具体而言,2.00-3.22的比的硅酸钠提供。

[0069] 在具体实施方案中,结晶铝硅酸盐材料包含基于所结晶钠八面沸石形式沸石表示约20至约65重量%,例如30%至65重量%,或者30%至45重量%沸石Y。在一个或多个实施方案中,钠形式的结晶铝硅酸盐的Y-沸石组分具有**24.64-24.73Å**的结晶晶胞尺寸范围,对应于约4.1-5.2的Y沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比。

[0070] 在通过在接种硅酸钠溶液中反应而结晶以后,预成型微球包含钠形式的结晶Y沸石。可将微球中的钠阳离子用更理想的阳离子替代。这可通过使微球与包含铵、钇阳离子、稀土阳离子或其组合的溶液接触而实现。在一个或多个实施方案中,进行一个或多个离子交换步骤使得所得催化剂包含少于约0.7%,更具体而言少于约0.5%,甚至更具体而言少于约0.2重量%Na₂O。在离子交换以后,将微球干燥。预期0.1%至12重量%,具体地1-5重量%,更具体而言2-3重量%的稀土含量。更具体而言,稀土化合物的实例为镧、铈、镨和钕的硝酸盐。通常,作为稀土氧化物加入催化剂中的稀土的量为约1-5%,通常2-3重量%稀土氧化物(REO)。

[0071] 在铵和稀土交换以后,将含稀土微球催化剂组合物用磷进一步改性以提供催化微球。可使微球催化剂组合物与含有阴离子如磷酸二氢根阴离子(H_2PO_4^-)、亚磷酸二氢根阴离子(H_2PO_3^-)或其混合物的介质接触足以将磷与催化剂复合的时间。结合到催化剂中的磷的合适量包括基于沸石加无论什么基体保持与沸石缔合的重量,作为 P_2O_5 计算为至少约0.5重量%,具体地至少约0.7重量%,更具体而言约1-4重量%。

[0072] 阴离子衍生自选自如下的含磷组分:磷的无机酸、磷的无机酸的盐及其混合物。合适的含磷组分包括亚磷酸(H_3PO_3)、磷酸(H_3PO_4)、亚磷酸的盐、磷酸的盐及其混合物。尽管亚磷酸和磷酸的任何可溶性盐,例如碱金属盐和铵盐可用于提供磷酸二氢根或亚磷酸根,在具体实施方案中,使用铵盐,因为碱金属盐的使用需要随后将碱金属从催化剂中除去。在一个实施方案中,阴离子为衍生自磷酸一铵、磷酸二铵及其混合物的磷酸二氢根阴离子。与阴离子接触可作为至少一个接触或者一系列接触步骤进行,其可以为一系列交替和连续煅烧和磷酸二氢根或亚磷酸根阴离子接触步骤。在具体实施方案中,在单一步骤中实现至多约3-4% P_2O_5 含量。

[0073] 阴离子与沸石和高岭土衍生基体的接触适当地在约2至约8的pH下接触。选择pH下限以使沸石的结晶度损失最小化。pH上限显示出通过阴离子浓度的影响设置。液体介质中合适的磷酸二氢根或亚磷酸二氢根阴离子浓度为约0.2至约10.0重量%阴离子。

[0074] 在上述程序中,稀土离子交换在加入磷组分以前进行。然而,应当理解根据一个或多个实施方案,可以为理想的是在稀土离子交换以前加入磷组分。在其它实施方案中,可以为理想的是在稀土离子交换以前和在稀土离子交换以后加入磷组分。

[0075] 根据一个或多个实施方案,催化剂包含约1%至约5%磷(P_2O_5),包括1、2、3、4和5%。在具体实施方案中,催化剂包含至少2% P_2O_5 。具体范围为2.5-3.5重量% P_2O_5 。

[0076] 不意欲受理论束缚,认为顺序地加入稀土组分,其后加入磷组分,产生表面积稳定化的微球。换言之,使催化微球稳定化以抵抗FCC裂化期间的表面积损失。认为如果磷组分在加入稀土组分以前加入,且不加入另外的磷,则不将微球表面积稳定化。如本文所用,术语“表面积稳定化”指老化表面积超过其中不顺序地加入稀土组分和磷组分的催化微球的老化表面积的催化微球。在一个或多个实施方案中,磷组分在加入稀土组分以前加入,然后在加入稀土组分以后,加入另外的磷组分,使得总磷含量为约1%至约5% P_2O_5 ,包括1、2、3、4、5%。

[0077] 根据一个或多个实施方案,加入磷的选择性优点产生增强的金属钝化,特别是在将磷加入包含过渡型氧化铝的催化剂中时。特别地,除了表面积稳定化,将磷加入含过渡型氧化铝的催化剂中提供显著的优点,包括较低的氢气和焦炭收率和较高的活性。降低氢气收率在湿气体压缩机受限方法中是有利的。

[0078] 在稀土交换和磷添加以后,然后将催化剂组合物干燥,然后在800°-1200°F的温度下煅烧。煅烧条件使得沸石催化剂的晶胞尺寸不会明显降低。通常,在稀土交换以后的干燥步骤是除去实质部分的催化剂内所含水。

[0079] 在煅烧以后,现在将含稀土氧化物的催化剂通常通过铵离子进一步离子交换以再次将钠含量降至少于约0.5重量% Na_2O 。可重复铵交换以确保钠含量降至少于0.5重量% Na_2O 。通常,钠含量降至作为 Na_2O 低于0.2重量%。在铵交换以后,可使包含Y型沸石和高岭土衍生基体的低钠催化剂再次与包含如上文关于第一次磷处理所述的磷化合物的介质接触。

介质包含足够的磷以提供相对于包含沸石和高岭土衍生基体的催化剂作为 P_2O_5 为至少2.0重量%的磷含量,更通常地,作为 P_2O_5 为2.8-3.5重量%的磷的量。第二次磷处理的温度和pH条件如同上述第一次处理中的。在磷处理以后,将浸渍催化剂在 700° - 1500° F的温度下再次煅烧。

[0080] 本发明催化剂也可与其它V阱联合使用。因此,在一个或多个实施方案中,催化剂进一步包含V阱。V阱可选自一种或多种常规V阱,包括但不限于 MgO/CaO 。不意欲受理论束缚,认为 MgO/CaO 通过酸/碱反应与 V_2O_5 相互作用以得到钒酸盐。

[0081] 本发明第二方面涉及将烃进料在流化催化裂化条件下裂化的方法。在一个或多个实施方案中,本方法包括使烃进料与一个或多个实施方案的磷改性催化剂接触。在一个或多个实施方案中,烃进料为残油进料。在一个或多个实施方案中,在残油进料操作中,Ni和V金属中的一种累积在催化剂上,且FCC催化剂组合物有效用于在裂化期间接触镍和钒,因此降低焦炭和氢气收率。

[0082] 使用本发明催化剂操作FCC装置中有用的条件是本领域中已知的,并且是使用本发明催化剂中预期的。这些条件描述于大量出版物中,包括Catal.Rev.—Sci.Eng.,18(1),1-150(1978),通过引用将其全部结合到本文中。一个或多个实施方案的催化剂特别用于将残油和含残油进料裂化。

[0083] 本发明另一方面涉及制造FCC催化剂组合物的方法。在一个或多个实施方案中,本方法包括将包含非沸石基体材料和氧化铝的前体微球预成型;将沸石在预成型微球上原位结晶以提供含沸石微球;将稀土组分加入含沸石微球中以提供含稀土微球;和将磷组分加入含稀土微球中以提供催化微球。在一个或多个实施方案中,磷通过含稀土微球与磷酸二铵反应/接触而加入。在具体实施方案中,稀土组分包含氧化镧,且氧化镧通过离子交换引入含沸石微球中。

[0084] 在一个或多个实施方案中,制造方法进一步包括将磷组分加入含沸石微球中。在具体实施方案中,稀土和磷组分在分开的步骤中顺序地加入。

[0085] 在其它实施方案中,本方法包括加入一部分磷组分,然后与稀土组分离子交换,然后加入另外的磷组分。应当指出同时加入稀土组分和磷组分可有害地影响催化活性。

[0086] 现在参考以下实施例描述本发明。

实施例

[0087] 实施例1:

[0088] 将制备至49%固体的煅烧高岭土(莫来石)(36.6kg)淤浆加入59%固体水洗高岭土(25.9kg)中,同时使用Cowles混合机混合。接着,将56%固体勃姆石氧化铝(14kg)淤浆缓慢地加入混合粘土淤浆中并使其混合多于5分钟。将混合物筛分并转移至喷雾干燥器进料罐中。恰在进入雾化器中以前将粘土/勃姆石淤浆用在线注入的硅酸钠喷雾干燥。硅酸钠(20.2kg,3.22模量)以1.14升/分钟淤浆:0.38升/分钟硅酸盐的计量比使用。微球的目标粒度为 $80\mu m$ 。通过将微球浆化30分钟并使用硫酸保持3.5-4的pH而将粘合剂钠从形成的微球中除去。最后,将酸中和的微球干燥并在 $1350-1500^{\circ}$ F下煅烧2小时。使用原位结晶方法加工微球以生长60-65%沸石Y。使用硝酸铵将结晶的NaY微球试样(250g)离子交换以实现2.0%的 Na_2O 。然后将稀土加入2重量% REO 中。将稀土交换试样在 1000° F下煅烧2小时以将催化剂

稳定化并促进沸石钠脱除。在煅烧以后,进行一系列硝酸铵离子交换至<0.2重量%Na₂O。最后,用降低的钠在1100°F下进行第二次煅烧2小时以进一步将催化剂稳定化并降低晶胞尺寸。为评估循环提升器装置中的残油催化剂,在方法以后使用25加仑反应容器和盘式过滤器离子交换和P处理而制备试样(20kg)。煅烧在马弗炉中在覆盖板中完成。将催化剂组合物进一步用3000ppm镍和2500ppm钒浸渍并在循环还原和氧化条件下在蒸汽的存在下在1350-1500°F下老化。使用先进裂化评估(ACE)反应器和协议测定催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0089] 实施例2

[0090] 将制备至49%固体的煅烧高岭土(莫来石)(36.6kg)淤浆加入59%固体水洗高岭土(25.9kg)中,同时使用Cowles混合机混合。接着,将56%固体勃姆石氧化铝(14kg)淤浆缓慢地加入混合粘土淤浆中并使其混合多于5分钟。将混合物筛分并转移至喷雾干燥器进料罐中。恰在进入雾化器中以前将粘土/勃姆石淤浆用在线注入的硅酸钠喷雾干燥。硅酸钠(20.2kg,3.22模量)以1.14升/分钟淤浆:0.38升/分钟硅酸盐的计量比使用。微球的目标粒度为80μm。通过将微球浆化30分钟并使用硫酸保持3.5-4的pH而将粘合剂钠从形成的微球中除去。最后,将酸中和的微球干燥并在1350-1500°F下煅烧2小时。使用原位结晶方法加工微球以生长60-65%沸石Y。使用硝酸铵将结晶的NaY微球试样(250g)离子交换以实现2.0%的Na₂O。将钠调整的试样用磷处理至1.5%P₂O₅。然后将稀土(镧)加入2重量%REO中。将磷和稀土交换试样在1000°F下煅烧2小时以将催化剂稳定化并促进沸石钠脱除。在煅烧以后,进行一系列硝酸铵离子交换至<0.2重量%Na₂O。当在所需钠含量下时,进行第二次磷处理以将总P₂O₅提高至3%。最后,用降低的钠在1100°F下进行第二次煅烧2小时以进一步将催化剂稳定化并降低晶胞尺寸。为评估循环提升器装置中的P改性残油催化剂,在方法以后使用25加仑反应容器和盘式过滤器离子交换和P处理而制备试样(20kg)。煅烧在马弗炉中在覆盖板中完成。将催化剂组合物进一步用3000ppm镍和2500ppm钒浸渍并在循环还原和氧化条件下在蒸汽的存在下在1350-1500°F下老化。使用先进裂化评估(ACE)反应器和协议测定催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0091] 实施例3—

[0092] 在金属浸渍和减活以前将实施例1与分开的颗粒钒阱结合并使用先进裂化评估(ACE)反应器和协议测定催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0093] 实施例4—

[0094] 在金属浸渍减活以前将实施例2的催化剂与分开的颗粒钒阱结合并使用先进裂化评估(ACE)反应器和协议测定催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0095] 结果

[0096] 表征和在70%转化率下的催化试验结果显示于表1中。

[0097] 表4:关于残油进料的ACE结果

[0098]

	实施例2 (本发明)	实施例1 (对比)	实施例4 (本发明)	实施例3 (对比)
H₂	0.29	0.38	0.20	0.30
丙烯	4.34	4.15	4.57	4.56
LPG	14.42	14.21	15.08	14.68
总C4	16.47	16.41	17.01	16.76
汽油	43.98	43.72	44.25	44.03
LCO	15.29	15.98	15.65	15.92
HCO	14.71	14.02	14.35	14.08
焦炭	9.54	9.88	8.74	9.21
催化剂/油	3.06	2.81	3.44	3.34
活性@ C/O = 7.7	4.52	4.56	4.27	4.25
转化率@ C/O=7.7	81.88	82.02	81.04	80.94

[0099] 用镍和钒浸渍的催化剂的ACE试验显示在70重量%转化率下,在相同活性下以几乎相同的LPG和总C4,相对于实施例1,实施例2得到:24%较低氢气,3%较低焦炭,以及0.6%较高汽油和4.5%较高丙烯。

[0100] 实施例3将实施例1与分开的颗粒钒阱结合,实施例4将实施例2与分开的颗粒钒阱结合。结果表明实施例4的催化剂提供与实施例3的催化剂相比的优点,包括33%较低氢气和5%较低焦炭。

[0101] 实施例5和6

[0102] 上述实施例3和4根据上文解释的程序制备,并在载有污染物金属(3000ppm Ni和2500ppm V),其后水热减活以后在实验室规模FCC装置中使用两种不同类型的进料测试。

[0103] 图1-2显示关于残油进料的焦炭和H₂结果。图3-4显示关于较轻(VGO)进料的焦炭和H₂结果。

[0104] 实施例7-双阶段磷添加

[0105] 在实施例2的方法以后,制备具有2重量%的稀土含量且总磷为3%P₂O₅的试样。

[0106] 实施例8-单阶段磷添加

[0107] 类似于实施例2中的方法,制备试样,其中如实施例2所述,仅在第二次应用阶段期间使用磷添加。稀土为2%REO且总磷为在一个阶段中加入的3%P₂O₅。

[0108] 实施例9-对比例(无磷)

[0109] 使用实施例1的微球,制备具有2重量%的稀土含量的FCC催化剂。

[0110] 制备三个试样(实施例7、8和9)以使用以下协议ACE催化评估:

[0111] 在1350°F/2小时/100%蒸汽下预汽蒸处理

[0112] 用3000ppm Ni和3000ppm V浸渍

[0113] 以1500°F/5小时/90%蒸汽和10%空气汽蒸处理

[0114] 催化评估显示于表V中。结果在恒定的70重量%转化率下显示。

[0115] 表2:ACE结果

	实施例 9 0%P₂O₅	实施例 7 单阶段 3%P₂O₅	实施例 8 双阶段 3%P₂O₅
[0116]	H₂	1.34	1.09
	丙烯	4.07	4.30
	LPG	13.19	14.62
	汽油	42.88	43.07
	LCO	17.48	15.85
[0117]	HCO	12.53	14.16
	焦炭	10.34	9.22
	催化剂/油	7.43	6.34
	活性@ C/O = 7.7	2.39	2.60
	转化率@ C/O = 7.7	70.47	72.22

[0118] 实施例7和8显示与实施例9相比的优选氢气和焦炭收率。

[0119] 通过引用将本文引用的所有参考文件,包括出版物、专利申请和专利的所有目的结合到本文中至如同各参考文件单独且具体地表示通过引用结合并全部描述于本文中的相同程度。

[0120] 除非本文中另外说明或者上下文明显矛盾,在描述本文讨论的材料和方法的上下文中(尤其是在以下权利要求书的上下文中)术语“一个/一种”和“该”以及类似提及的使用应当解释涵盖单数和复数。除非本文中另外说明,本文中值的范围的叙述仅意欲用作单独地指落入该范围内的各单独值的速记方法,且各个单独值结合到本说明书中,如同它是本文中单独叙述的。除非本文中另外说明或者另外上下文明显矛盾,本文所述所有方法可以以任何合适的顺序进行。除非另外主张,本文提供的任何和所有实例或者示例语句(例如“例如”)的使用仅意欲更好地阐明材料和方法且不对范围施以限制。说明书中的语言不应解释为表示任何未主张元素对执行所公开的材料和方法而言是必要的。

[0121] 在本说明书中对“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或者“实施方案”意指与实施方案有关描述的特定特征、结构、材料或特性包括在至少一个本发明实施方案中。因此,在本说明书中的各个地方,表述“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”、或者“在实施方案中”的出现未必指相同的本发明实施方案。此外,特定特征、结构、材料或特性在一个或多个实施方案中可以以任何合适的方式组合。

[0122] 尽管参考特定实施方案描述了本文的发明,应当理解这些实施方案仅为对本发明的原理和应用的说明。本领域技术人员了解可不偏离本发明的精神和范围作出对本发明方法和设备的各种改进和改变。因此,意欲本发明包括在所附权利要求书及其等价物的范围内的改进和改变。

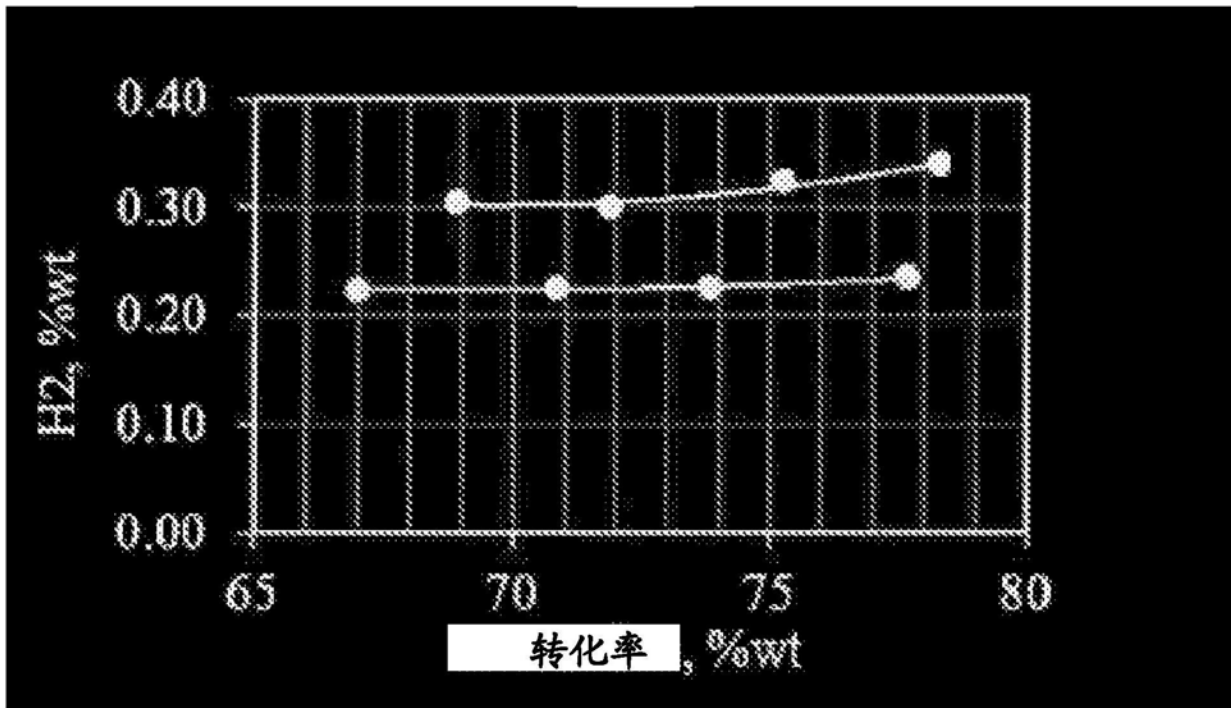


图1

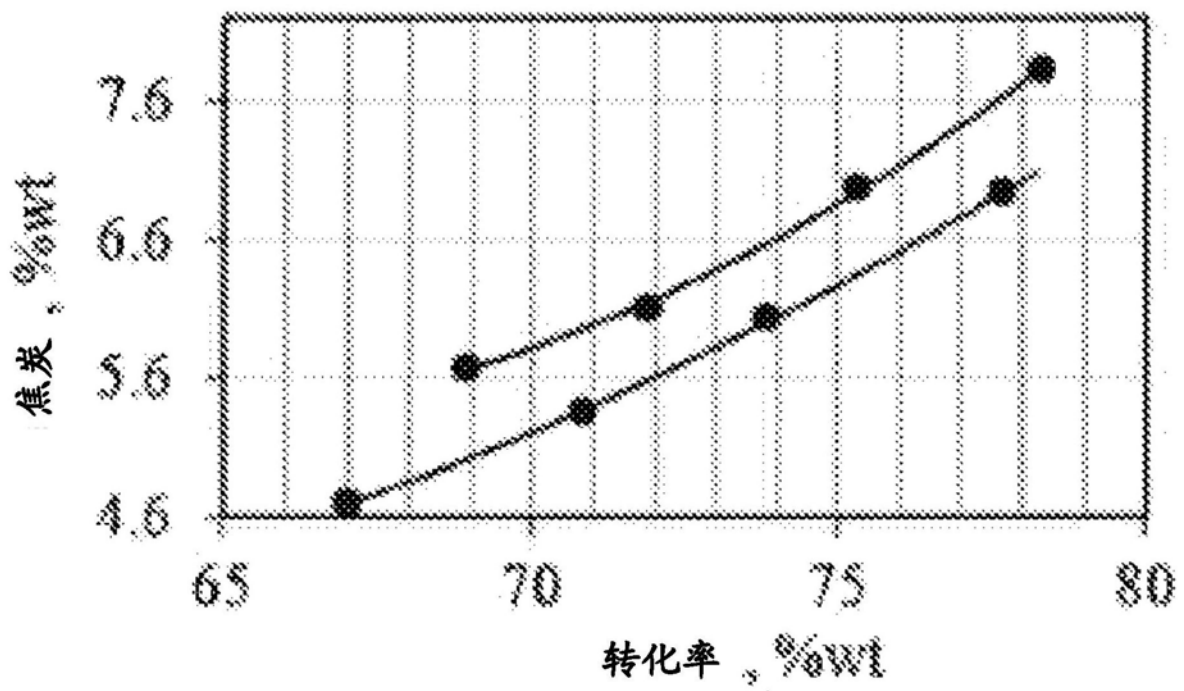


图2

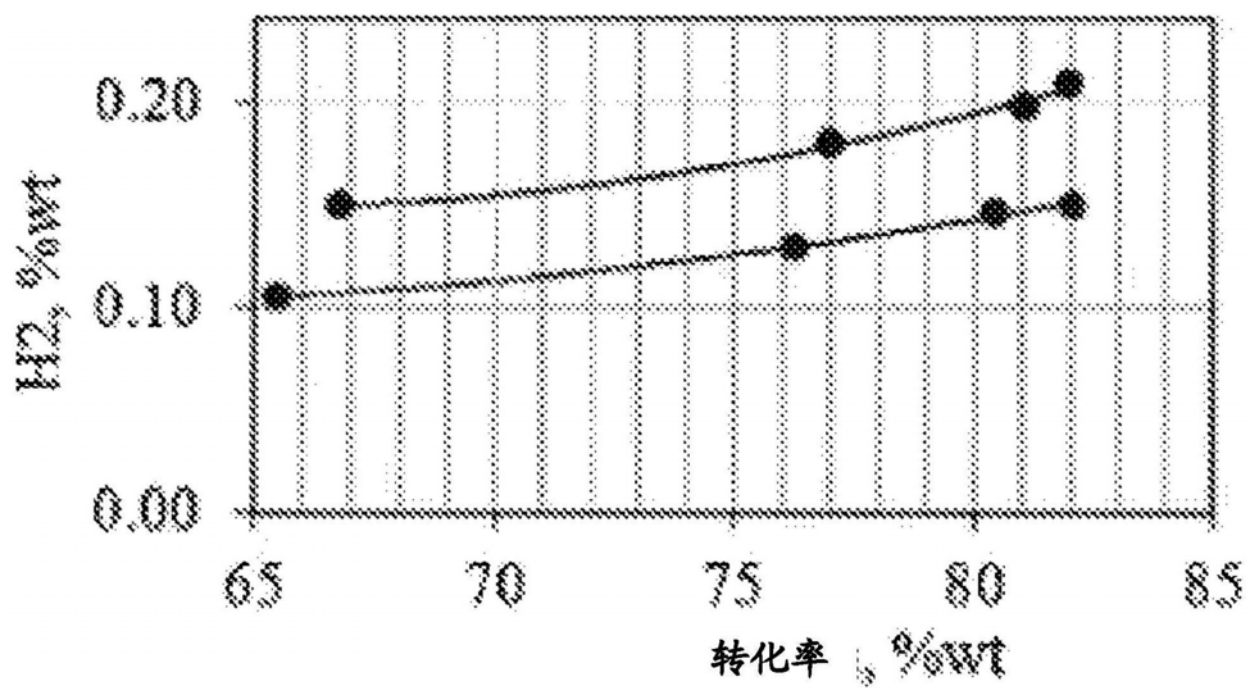


图3

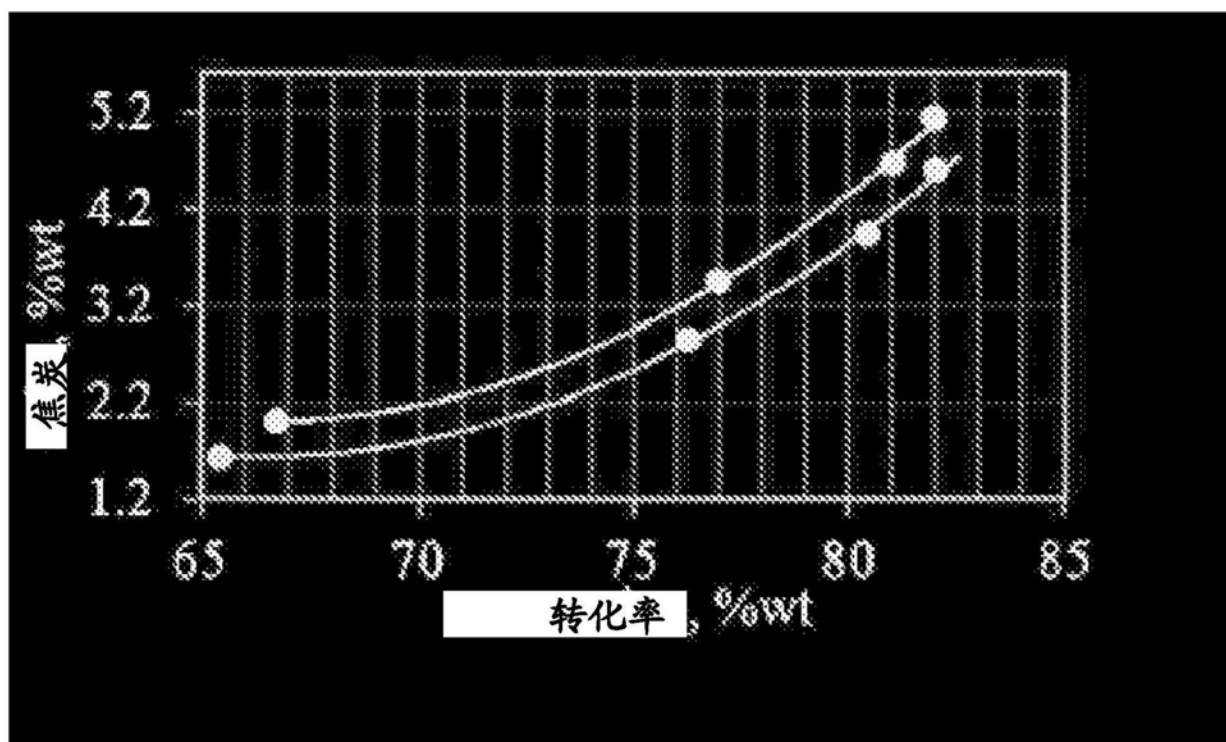


图4