



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 013 T2** 2004.08.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 968 256 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C10G 11/05**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 013.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/03057**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 906 504.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/041595**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(30) Unionspriorität:
819900 18.03.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
ExxonMobil Oil Corp., Fairfax, Va., US

(72) Erfinder:
KOWALSKI, Anne, Jocelyn, Clarksboro, US

(74) Vertreter:
Kador und Kollegen, 80469 München

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN CRACKEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Cracken von Kohlenwasserstoffbeschickungen, um eine bessere Ausbeute an C_3 - C_5 -Olefinen zu erzeugen.

[0002] Das katalytische Cracken und insbesondere das katalytische Wirbelschichtcracken (FCC) wird routinemäßig verwendet, um hochsiedende Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterialien in geringersiedende Produkte, wie Fraktionen im Benzin- und Destillatbereich, zu überführen. Es besteht jedoch zunehmender Bedarf, die Ausbeute an geringersiedenden Olefinen, insbesondere C_3 - C_5 -Olefinen, in der Produktliste von katalytischen Crackverfahren zu verbessern. C_3 - C_5 -Olefine sind zum Beispiel bei der Herstellung von Ethern und Alkylat vorteilhaft, für die als die Octanzahl verbessernde Zusätze für Benzin großer Bedarf besteht.

[0003] Herkömmliche Verfahren zum katalytischen Cracken von hochsiedenden Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterialien zu Benzin- und Destillatfraktionen verwenden typischerweise ein Molekularsieb mit großen Poren, wie Zeolith Y, als primäre Crackkomponente. Es ist auch allgemein bekannt, der Crackkatalysatorzusammensetzung einen Zeolith mit mittleren Poren, wie ZSM-5, zuzusetzen, um die Octanzahl der Benzinfraktion zu erhöhen. Wie in US-Patent Nr. 4,828,679 offenbart, haben herkömmliche Crackzusätze aus ZSM-5 eine Kristallgröße von mehr als 0,2 Mikrometer, da kleinere Kristallmaterialien eine geringere hydrothermische Beständigkeit aufweisen und folglich schnell die Aktivität verlieren, wenn sie dem bei der FCC-Regenerierung erzeugten Dampf mit hoher Temperatur ausgesetzt werden.

[0004] US-Patent Nr. 5,472,594 offenbart, daß die Ausbeute an C_4 - und C_5 -Olefinen beim katalytischen Cracken verbessert werden kann, wenn einem herkömmlichen Crackkatalysator aus Zeolith Y ein phosphorhaltiger Zeolith mit mittleren Poren, wie ZSM-5, zugesetzt wird, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen dem phosphorhaltigen Zeolith mit mittleren Poren und dem Zeolith Y im Bereich von 0,005 bis 0,10 liegt. US-Patent Nr. 5,472,594 sagt jedoch nichts zur Kristallgröße des ZSM-5.

[0005] EP 0 490 435A offenbart, daß die Ausbeuten, insbesondere von C_2 - C_3 -Olefinen, beim katalytischen Cracken durch die Verwendung eines Zeoliths verbessert werden können, der eine mittlere Kristallitgröße von weniger als 2 Mikrometer und einen Porendurchmesser von 0,3 bis 0,7 nm aufweist. EP 0 490 435A sagt jedoch nichts über den Zusatz von Phosphor und über die Verhinderung der Probleme, die auftreten, wenn Zeolithe mit mittleren Poren verwendet werden (schnelle Alterung und Aktivitätsverlust).

[0006] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nunmehr festgestellt, daß die Zugabe eines phosphorhaltigen Zeoliths mit mittleren Poren, wie ZSM-5, mit einer Kristallgröße von weniger als 0,1 Mikrometer zu einem herkömmlichen Crackkatalysator aus einem Molekularsieb mit großen Poren die Ausbeute an C_3 - C_5 -Olefinen ohne einen deutlichen Verlust bei den Alterungseigenschaften des Zusatzes mit mittleren Poren verbessert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die vorliegende Erfindung besteht folglich in einem Verfahren zum katalytischen Cracken eines Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterials, das den Kontakt des Beschickungsmaterials in einem katalytischen Wirbelschichtcrackverfahren mit einer Katalysatorzusammensetzung umfaßt, die der Deaktivierung in Gegenwart von beim Regenerierungsschritt erzeugtem Dampf unterzogen wurde, die ein Molekularsieb mit großen Poren, das eine Porengröße von etwa mehr als 7 Angström aufweist, und eine Additiv- bzw. Zusatzkomponente umfaßt, die einen phosphorhaltigen Zeolith mit einem Zwangsindex von etwa 1 bis etwa 12 und einer Kristallgröße von weniger als 0,2 Mikrometer umfaßt.

[0008] Der Zeolith der Zusatzkomponente hat vorzugsweise eine Kristallgröße von weniger als 0,1 Mikrometer und stärker bevorzugt weniger als 0,05 Mikrometer.

[0009] Der Zeolith der Zusatzkomponente ist vorzugsweise ZSM-5.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung gibt ein Verfahren zur Umwandlung eines Beschickungsmaterials aus Kohlenwasserstoffverbindungen in ein Produkt in Form von Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem geringeren Molekulargewicht als die Kohlenwasserstoffverbindungen des Beschickungsmaterials an. Insbesondere gibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum katalytischen Cracken einer Kohlenwasserstoffbeschickung in ein Gemisch von Produkten, das Benzin, Alkylat und C_3 - C_5 -Olefine umfaßt, in Gegenwart eines Crackkatalysators bei Bedingungen für das katalytische Cracken an. Anlagen für das katalytische Cracken, die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich sind, arbeiten bei Temperaturen von etwa 200 bis etwa 870°C und bei reduziertem Druck, Atmosphärendruck oder Überdruck. Das katalytische Verfahren kann entweder ein Festbett, ein Bewegtbett oder ein Wirbelbett sein, und der Kohlenwasserstoffstrom kann zum Katalysatorstrom entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom vorliegen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich bei Verfahren zum katalytischen Wirbelschichtcracken (FCC) anwenden.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren wird beim katalytischen Wirbelschichtcracken (FCC) angewendet,

bei dem der Crackkatalysator typischerweise ein feines Pulver mit einer Partikelgröße von etwa 10 bis 200 Mikrometer ist. Das Pulver wird im allgemeinen in der Beschickung suspendiert und in der Reaktionszone nach oben getrieben.

[0012] Ein relativ hochsiedendes Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial, zum Beispiel Gasöl, wird mit dem Crackkatalysator gemischt, wodurch eine verwirbelte Suspension bereitgestellt wird, und in einem länglichen Reaktor oder Steigrohrreaktor bei erhöhten Temperaturen gecrackt, wodurch ein Gemisch von geringersiedenden Kohlenwasserstoffprodukten bereitgestellt wird. Die gasförmigen Reaktionsprodukte und die verbrauchten Katalysatoren werden aus dem Steigrohrreaktor in einen Abscheider, zum Beispiel eine Zykloneinheit, abgegeben, der sich im oberen Abschnitt eines eingeschlossenen Strippinggefäßes oder Strippers befindet, wobei die Reaktionsprodukte zu einer Produktgewinnungszone befördert werden und der verbrauchte Katalysator ein dichtes Katalysatorbett im unteren Abschnitt des Strippers betritt. Um die mitgerissenen Kohlenwasserstoffe vom verbrauchten Katalysator zu entfernen, bevor letzterer zur Regeneratoranlage für den Katalysator geleitet wird, wird ein inertes Strippinggas, zum Beispiel Dampf, durch das Katalysatorbett geleitet, worin es solche Kohlenwasserstoffe desorbiert, indem diese zur Produktgewinnungszone befördert werden. Der verwirbelbare Katalysator zirkuliert kontinuierlich zwischen dem Steigrohr und dem Regenerator und dient der Wärmeübertragung von letzterem zu ersterem, wodurch der Wärmebedarf der Crackreaktion erfüllt wird, die endotherm ist.

[0013] Typischerweise beinhalten die Bedingungen für die FCC-Umwandlung eine Temperatur an der Oberseite des Steigrohrs von etwa 500 bis etwa 595°C, vorzugsweise von etwa 520 bis etwa 565°C und besonders bevorzugt von etwa 530 bis 550°C; ein Gewichtsverhältnis von Katalysator/Öl von etwa 3 bis etwa 12, vorzugsweise etwa 4 bis 11 und besonders bevorzugt etwa 5 bis 10; und eine Verweilzeit des Katalysators von etwa 0,5 bis etwa 15 Sekunden, vorzugsweise etwa 1 bis 10 Sekunden.

[0014] Das zu crackende Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterial kann vollständig oder teilweise ein Gasöl (zum Beispiel leichtes, mittleres oder schweres Gasöl) mit einem Anfangssiedepunkt von mehr als 204°C, einem 50%-Punkt von mindestens 260°C und einem Endpunkt von mindestens 315°C einschließen. Das Beschickungsmaterial kann auch Vakuumgasöle, Wärmeträgeröle, Rückstandsöle, Rückführmaterialien, die gesamten Topprückstände, Teersandöle, Schieferöle, synthetische Brennstoffe, hochsiedende Kohlenwasserstofffraktionen, die von der zerstörenden Hydrierung von Kohle, Teer, Pechmaterialien, Asphaltmaterialien stammen, der Hydrobehandlung unterzogene Beschickungsmaterialien, die von irgendwelchen vorstehenden abgeleitet sind, und dergleichen einschließen. Wie bekannt ist, muß die Destillation von höhersiedenden Erdölfraktionen oberhalb etwa 400°C unter Vakuum durchgeführt werden, um das thermische Cracken zu vermeiden. Die hier angewendeten Siedetemperaturen werden der Bequemlichkeit halber als auf Atmosphärendruck korrigierter Siedepunkt angegeben. Rückstände oder schwerere destillierte Gasöle mit hohem Metallgehalt können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls gecrackt werden.

[0015] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysatorzusammensetzung umfaßt ein Molekularsieb mit großen Poren, das eine Porengröße von mehr als etwa 7 Angström aufweist, als primäre Crackkomponente und einen Zeolith mit mittleren Poren mit einem Zwangsindex von etwa 1 bis etwa 12 als Zusatzkomponente. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Zeolith mit mittleren Poren und dem Molekularsieb mit großen Poren beträgt typischerweise etwa 0,005 bis 0,50, vorzugsweise 0,01 bis 0,25.

[0016] Die primäre Crackkomponente kann irgendein herkömmliches Molekularsieb mit großen Poren sein, das eine Crackaktivität aufweist, einschließlich Zeolith X (US-Patent 2,882,442); REX, Zeolith Y (US-Patent 3,130,007); Ultrastabiler Zeolith Y (USY) (US-Patent 3,449,070); mit Seltenen Erden ausgetauschter Y (REY) (US-Patent 4,415,438); mit Seltenen Erden ausgetauschter USY (REUSY); dealuminisierter Y (DeAl Y) (US-Patent 3,442,792, US-Patent 4,331,694); ultrahydrophober Y (UHPY) (US-Patent 4,401,556) und/oder dealuminisierte, mit Silicium angereicherte Zeolithe, zum Beispiel LZ-210 (US-Patent 4,678,765). Stärker siliciumhaltige Formen des Zeoliths Y sind bevorzugt. Zeolith ZK-5 (US-Patent 3,247,195), Zeolith ZK-4 (US-Patent 3,314,752), ZSM-20 (US-Patent 3,972,983), Zeolith Beta (US-Patent 3,308,069) und Zeolith L (US-Patente 3,216,789 und 4,701,315). Natürlich vorkommende Zeolithe, wie Faujasit, Mordenit und dergleichen, können ebenfalls verwendet werden. Diese Materialien können herkömmlichen Behandlungen, wie dem Imprägnieren oder dem Innenaustausch mit Seltenen Erden, unterzogen werden, damit die Stabilität zunimmt. Das von den vorstehend aufgeführten bevorzugte Molekularsieb mit großen Poren ist ein Zeolith Y, stärker bevorzugt ein REY, USY oder REUSY.

[0017] Zu anderen geeigneten kristallinen Molekularsieben mit großen Poren gehören gestützte Silicate und/oder Tonmaterialien, Aluminophosphate, zum Beispiel ALP04-5, ALP04-8, VPI-5, Silicoaluminophosphate, zum Beispiel SAPO-5, SAPO-37, SAPO-31, SAPO-40, und andere Metallaluminophosphate. Diese sind in US-Patenten 4,310,440, 4,440,871, 4,554,143, 4,567,029, 4,666,875, 4,742,033, 4,880,611, 4,859,314 und 4,791,083 vielfach beschrieben.

[0018] Der Zusatzkatalysator ist ein Zeolith mit mittleren Poren mit einem Zwangsindex (der in US-Patent Nr. 4,016,218 definiert ist) von etwa 1 bis etwa 12. Zu geeigneten Zeolithen mit mittleren Poren gehören ZSM-5 (US-Patent 3,702,886 und Re. 29,948), ZSM-11 (US-Patent 3,709,979), ZSM-12 (US-Patent 4,832,449), ZSM-22 (US-Patent 4,556,477), ZSM-23 (US-Patent 4,076,842), ZSM-35 (US-Patent 4,016,245), ZSM-48

(US-Patent 4,397,827), ZSM-57 (US-Patent 4,046,685), PSH-3 (US-Patent 4,439,409) und MCM-22 (US-Patent 4,954,325) entweder allein oder in Kombination. Der Zeolith mit mittleren Poren ist vorzugsweise ZSM-5. [0019] Der Zeolith mit mittleren Poren muß eine geringe Kristallgröße haben, womit gemeint ist, daß die maximale Abmessung der Kristalle in irgendeiner Richtung weniger als 0,2 µm, vorzugsweise weniger als 1 µm und stärker bevorzugt weniger als 0,5 µm beträgt. Besonders bevorzugt liegt die Kristallgröße im Bereich von 0,02 bis 0,05 µm.

[0020] Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Zeolith mit mittleren Poren enthält Phosphor, das als Phosphorverbindung, normalerweise ein Oxid, im fertigen Katalysator vorliegt. Die Phosphormenge, auf elementarer Basis gemessen, kann zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Gew.-% liegen und liegt vorzugsweise zwischen etwa 1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Zeoliths mit mittleren Poren.

[0021] Das Einführen von Phosphor in den Zeolith mit mittleren Poren erfolgt herkömmlich nach Verfahren, die in US-Patenten Nr. 4,356,338, 5,110,776 und 5,231,064 beschrieben sind. Die Behandlung mit phosphorhaltigen Verbindungen kann leicht erfolgen, indem der Zeolith, entweder allein oder in Kombination mit einem Bindemittel- oder Matrixmaterial, mit einer Lösung einer geeigneten Phosphorverbindung in Kontakt gebracht wird, gefolgt vom Trocknen und Kalzinieren, um den Phosphor in seine Oxidform zu überführen. Der Kontakt mit der phosphorhaltigen Verbindung erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 25°C und etwa 125°C während eines Zeitraumes zwischen etwa 15 Minuten und etwa 20 Stunden. Die Konzentration von Phosphor in diesem Kontaktgemisch kann zwischen etwa 0,01 und etwa 30 Gew.-% liegen.

[0022] Repräsentative phosphorhaltige Verbindungen, die verwendet werden können, schließen Derivate der Gruppen ein, die mit PX_3 , RPX_2 , R_2PX , R_3P , X_3PO , $(XO)_3PO$, $(XO)_3P$, $R_3P=O$, $R_3P=S$, RPO_2 , RPS_2 , $RP(O)(OX)_2$, $RP(S)(SX)_2$, $R_2P(O)OX$, $R_2P(S)SX$, $RP(OX)_2$, $RP(SX)_2$, $ROP(OX)_2$, $RSP(SX)_2$, $(RS)_2PSP(SR)_2$ und $(RO)_2POP(OR)_2$ angegeben werden, worin R eine Alkyl- oder Arylgruppe, wie ein Phenylrest, ist und X Wasserstoff, R oder ein Halogenid ist. Zu diesen Verbindungen gehören primäre, RPH_2 , sekundäre, R_2PH , und tertiäre, R_3P , Phosphine, wie Butylphosphin, die tertiären Phosphinoxide, R_3PO , wie Tributylphosphinoxid, die tertiären Phosphinsulfide, R_3PS , die primären, $RP(O)(OX)_2$, und sekundären, $R_2P(O)OX$, Phosphonsäuren, wie Benzolphosphonsäure, die entsprechenden Schwefelderivate, wie $RP(S)(SX)_2$ und $R_2P(S)SX$, die Ester von Phosphonsäuren, wie Dialkylphosphonat, $(RO)_2P(O)H$, Dialkylalkylphosphonate, $(RO)_2P(O)R$, und Alkyl-dialkylphosphinate, $(RO)P(O)R_2$, Phosphinsäuren, R_2POX , wie Diethylphosphinsäure, primäre, $(RO)P(OX)_2$, sekundäre $(RO)_2POX$, und tertiäre, $(RO)_3P$, Phosphite und Ester davon, wie Monopropylester, Alkyldialkylphosphinite, $(RO)PR_2$, und Dialkylalkylphosphinitester, $(RO)_2PR$. Entsprechende Schwefelderivate können ebenfalls verwendet werden, dazu gehören $(RS)_2P(S)H$, $(RS)_2P(S)R$, $(RS)P(S)R_2$, R_2PSX , $(RS)P(SX)_2$, $(RS)_2PSX$, $(RS)_3P$, $(RS)PR_2$ und $(RS)_2PR$. Beispiele von Phosphitestern schließen Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Diisopropylphosphit, Butylphosphit und Pyrophosphite, wie Tetraethylpyrophosphit, ein. Die Alkylgruppen in den genannten Verbindungen enthalten vorzugsweise eins bis vier Kohlenstoffatome.

[0023] Andere geeignete phosphorhaltige Verbindungen schließen Ammoniumhydrogenphosphat, Phosphorhalogenide, wie Phosphortrichlorid, -bromid und -iodid, Alkylphosphordichloridite, $(RO)PCl_2$, Dialkylphosphorchloridite, $(RO)_2PCl$, Dialkylphosphinochloridite, R_2PCl , Alkylalkylphosphonochloridate, $(RO)(R)P(O)Cl$, Dialkylphosphinochloridate, $R_2P(O)Cl$, und $RP(O)Cl_2$ ein. Zu entsprechenden verwendbaren Schwefelderivaten gehören $(RS)PCl_2$, $(RS)_2PCl$, $(RS)(R)P(S)Cl$ und $R_2P(S)Cl$.

[0024] Bestimmte phosphorhaltige Verbindungen schließen Ammoniumphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat, Diammoniumhydrogenphosphat, Diphenylphosphinchlorid, Trimethylphosphit, Phosphortrichlorid, Phosphorsäure, Phenylphosphinoxychlorid, Trimethylphosphat, Diphenylphosphinsäure, Diphenylphosphinsäure, Diethylchlorthiophosphat, Methylsäurephosphat und andere Reaktionsprodukte von Alkohol- P_2O_5 ein.

[0025] Nach dem Kontakt mit der phosphorhaltigen Verbindung kann der Zeolith getrocknet und kalziniert werden, um den Phosphor in eine Oxidform zu überführen. Das Kalzinieren kann für mindestens 1 Stunde, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden in einer inerten Atmosphäre oder in Gegenwart von Sauerstoff, zum Beispiel in Luft, bei einer Temperatur von etwa 150 bis 750°C, vorzugsweise etwa 300 bis 500°C, erfolgen.

[0026] Der Crackkatalysator enthält normalerweise auch ein oder mehrere Matrix- oder Bindemittelmateriale, die gegenüber den Temperaturen und den anderen Bedingungen, zum Beispiel dem mechanischen Abrieb, beständig sind, die beim Cracken auftreten. Es ist allgemein notwendig, daß die Katalysatoren gegenüber dem mechanischen Abrieb, das heißt der Bildung von Feinstoffen, beständig sind, die kleine Partikel mit zum Beispiel weniger als 20 µm sind. Die Zyklen aus Cracken und Regenerieren bei hohen Fließraten und Temperaturen, wie bei einem FCC-Verfahren, neigen dazu, den Katalysator zu Feinstoffen zu zerbrechen – verglichen mit einem mittleren Durchmesser der Katalysatorpartikel von etwa 60 bis 90 µm. Bei einem FCC-Verfahren liegen die Katalysatorpartikel im Bereich von etwa 10 bis etwa 200 µm, vorzugsweise von etwa 20 bis 120 µm. Eine übermäßige Erzeugung von Katalysatorfeinstoffen erhöht die Katalysatorkosten für den Raffineur.

[0027] Die Matrix kann sowohl physikalische als auch katalytische Funktionen erfüllen. Matrixmaterialien schließen aktive oder inaktive anorganische Materialien, wie Tonmaterialien, und/oder Metalloxide, wie Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Magnesiumoxid, ein. Das Metalloxid kann in Form eines Sols oder eines gelatinösen Niederschlags oder eines Gels vorliegen.

[0028] Die Verwendung eines aktiven Matrixmaterials in Verbindung mit der Molekularsiebkomponente, das heißt damit kombiniert, kann die Umwandlung und/oder Selektivität der gesamten Katalysatorzusammensetzung bei bestimmten Kohlenwasserstoffumwandlungsverfahren verbessern. Inaktive Materialien können als Verdünnungsmittel dienen, um das Ausmaß der Umwandlung bei einem gegebenen Verfahren zu steuern, so daß die Produkte ökonomisch und geregelt erhalten werden können, ohne daß andere Maßnahmen zur Regelung der Reaktionsgeschwindigkeit ergriffen werden müssen. Diese Materialien können als natürlich vorkommende Tonmaterialien eingeführt werden, um die Abriebbeständigkeit des Katalysators bei kommerziellen Verfahrensbedingungen zu verbessern.

[0029] Natürlich vorkommende Tonmaterialien, die mit dem Katalysator verbunden werden können, schließen die Montmorillonit- und Kaolingroupen, die die Subbentonite und die Kaoline einschließen, die gewöhnlich als Dixie-, McNamee-, Georgia- und Florida-Tone bekannt sind, oder andere ein, bei denen der Hauptmineralbestandteil Halloysit, Kaolinit, Dickrit, Nakrit oder Anauxit ist. Solche Tonmaterialien können im Rohzustand, so wie sie ursprünglich abgebaut wurden, verwendet werden oder am Anfang dem Kalzinieren, einer Säurebehandlung oder einer chemischen Modifizierung unterzogen werden.

[0030] Zusätzlich zu den vorstehend genannten Materialien können die Katalysatoren mit einem porösen Matrixmaterial, wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid-Thoriumdioxid, Siliciumdioxid-Berylliumoxid, Siliciumdioxid-Titandioxid, sowie auch ternären Materialien, wie Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Thoriumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Magnesiumoxid, Siliciumdioxid-Magnesiumoxid-Zirkoniumdioxid, verbunden werden. Die Matrix kann in Form eines Gels vorliegen. Es kann auch ein Gemisch dieser Komponenten verwendet werden.

[0031] Im allgemeinen schwanken die relativen Anteile der fein verteilten Komponente aus einem kristallinen Molekularsieb und der Matrix aus einem anorganischen Oxid stark, wobei der Gehalt des Molekularsiebs im Bereich von etwa 1 bis etwa 90 Gew.-% und noch üblicher von etwa 2 bis etwa 80 Gew.-% des Gemischs liegt.

[0032] Die Erfindung wird nachstehend anhand der folgenden Beispiele ausführlicher beschrieben.

Beispiel 1

[0033] Ein erster fluider Katalysatorzusatz, der etwa 36 Gew.-% ZSM-5 enthält, mit einer Kristallgröße von 0,2 bis 0,5 µm wurde durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Suspension hergestellt. Die Suspension war hergestellt worden, indem die folgenden gemischt wurden, bis sie gleichmäßig und homogen waren: 27,0 Teile Ton (Thiele Kaolin), 22,6 Teile Wasser, 9,5 Teile Phosphorsäure, 169 Teile einer wäßrigen Suspension, die 21,7% ZSM-5 enthielt, 2,5 Teile Aluminiumoxid (Condea), das mit 17,2 Teilen Wasser gemischt und einer Peptidbildung mit 0,5 Teil Ameisensäure unterzogen worden war, und 24,5 Teile Siliciumdioxid-Sol (Nalco). Diese Suspension wurde bei einer Temperatur am Auslaß von 177°C (350°F) sprühtrocknet und dann zwei Stunden bei 540°C (1000°F) in Luft kalziniert.

Beispiel 2

[0034] Ein zweiter fluider Katalysatorzusatz, der etwa 36 Gew.-% ZSM-5 enthält, mit einer Kristallgröße von mehr als 1 µm wurde durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Suspension hergestellt. Die Suspension war hergestellt worden, indem die folgenden gemischt wurden, bis sie gleichmäßig und homogen waren: 27,0 Teile Ton (Thiele Kaolin), 22,5 Teile Wasser, 9,5 Teile Phosphorsäure, 175,2 Teile einer wäßrigen Suspension, die 20,9 Gew.-% ZSM-5 enthielt, 2,5 Teile Aluminiumoxid (Condea), das mit 17,2 Teilen Wasser gemischt und einer Peptidbildung mit 0,5 Teil Ameisensäure unterzogen worden war, und 24,5 Teile Siliciumdioxid-Sol (Nalco). Diese Suspension wurde bei einer Temperatur am Auslaß von 175°C (347°F) sprühtrocknet und dann zwei Stunden bei 540°C (1000°F) in Luft kalziniert.

Beispiel 3

[0035] Ein dritter fluider Katalysatorzusatz, der etwa 36 Gew.-% ZSM-5 enthält, mit einer Kristallgröße von 0,02 bis 0,05 µm wurde durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Suspension hergestellt. Die Suspension war hergestellt worden, indem die folgenden gemischt wurden, bis sie gleichmäßig und homogen waren: 27,0 Teile Ton (Thiele Kaolin), 17,1 Teile Wasser, 9,5 Teile Phosphorsäure, 176,4 Teile einer wäßrigen Suspension, die 20,8 Gew.-% ZSM-5 enthielt, 2,5 Teile Aluminiumoxid (Condea), das mit 17,1 Teilen Wasser gemischt und einer Peptidbildung mit 0,5 Teil Ameisensäure unterzogen worden war, und 24,5 Teile Siliciumdioxid-Sol (Nalco). Diese Suspension wurde bei einer Temperatur am Auslaß von 174°C (345°F) sprühtrocknet und dann zwei Stunden bei 540°C (1000°F) in Luft kalziniert.

Beispiel 4

[0036] Die Katalysatorzusätze der Beispiele 1 bis 3 wurden mit Dampf deaktiviert, indem eine zehnstündige Behandlung mit 45% Dampf bei 790°C (1450°F) und Atmosphärendruck erfolgte. Die der Dampfbehandlung unterzogenen Zusätze wurden für die katalytische Auswertung als FCC-Zusatzkatalysatoren getrennt mit dem gleichen Grundkatalysator für das Cracken gemischt, der etwa 20 Gew.-% REUSY enthielt. Die Zusatzmenge betrug in jedem Gemisch 8 Gew.-%, und das Verhältnis von ZSM-5/USY betrug in jedem Gemisch etwa 0,15. Bei jedem Gemisch wurde die Fähigkeit zum Cracken von Joliet Sour Heavy Gas Oil (JSHGO) in einem Bereich der Verhältnisse von Katalysator/Öl bei 516°C (960°F) in einer Anlage mit stationärem Wirbelbett ausgewertet. Die Leistungen in Bezug auf Ausbeute und Octanzahl der Katalysatorgemische werden in Tabelle 1 bei einer intrapolierten konstanten Umwandlung von 70 Vol.-% verglichen. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß das Gemisch, das den kleinen Kristall von ZSM-5 gemäß Beispiel 3 enthielt, höhere Ausbeuten von C₃-C₅-Olefinen und ein höheres Verhältnis des C₃-C₅-Olefins zum äquivalenten gesättigten Kohlenwasserstoff als die Gemische der Beispiele 1 und 2 ergibt, die den größeren Kristall von ZSM-5 enthielten.

Tabelle 1

Katalysator	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Umwandlung, Vol.-%	70,0	70,0	70,0
Umwandlung, Gew.-%	66,5	66,7	66,6
C ₅ +-Benzin, Gew.-%	31,8	36,4	29,2
C ₅ +-Benzin, Vol.-%	38,0	44,7	35,9
Leichtgas, Gew.-%	4,1	3,1	5,2
C ₃ , ges., Vol.-%	22,9	19,9	24,6
C ₄ , ges., Vol.-%	19,9	18,0	18,1
Koks, Gew.-%	5,5	5,0	7,21
LFO, Gew.-%	26,2	25,3	21,4
HFO, Gew.-%	7,3	8,0	11,9
G+D, Gew.-%	58,1	61,7	50,6
Alkylat, Vol.-%	42,4	37,4	46,7
Benzin + Alkylat, Vol.-%	80,4	82,1	82,6
Außerhalb von i-C ₄ für Alkyl, %			24,2
n-C ₅ , Vol.-%	0,2	0,2	0,4
i-C ₅ , Vol.-%	6,0	6,3	4,3
C ₅ =, Vol.-%	3,6	3,0	3,9
n-C ₄ , Vol.-%	1,4	1,6	1,4
n-C ₄ , Gew.-%	0,9	1,0	0,9
i-C ₄ , Vol.-%	10,3	9,1	8,1
i-C ₄ , Gew.-%	6,2	5,5	4,9
C ₄ =, Vol.-%	8,2	7,3	8,6
C ₄ =, Gew.-%	5,3	4,8	5,6
C ₃ , Vol.-%	5,4	4,6	4,9
C ₃ , Gew.-%	2,9	2,5	2,7
C ₃ =, Vol.-%	17,5	15,3	19,7
C ₃ =, Gew.-%	9,7	8,6	11,0
C ₂ , Gew.-%	0,7	0,6	0,9
C ₂ =, Gew.-%	1,8	1,1	1,3
C ₁ , Gew.-%	0,7	0,6	0,9
H ₂ , Gew.-%	0,1	0,1	0,19
H ₂ S, Gew.-%	0,9	0,7	1,9
C ₃ =/C ₃ , Mol/Mol	3,3	3,4	4,1
C ₄ =/C ₄ , Mol/Mol	0,7	0,7	0,9
C ₅ =/C ₅ , Mol/Mol	0,6	0,4	0,9
Crackvermögen	2,3	2,3	2,3
Wasserstoff-Faktor			71

Beispiel 5

[0037] Beispiel 4 wurde wiederholt, jedoch mit dem Katalysatorgemisch, das aus dem phosphorhaltigen ZSM-5 von Beispiel 3 mit kleinen Kristallen hergestellt worden war, wobei es mit einem ähnlichen Gemisch,

das ZSM-5 mit kleinen Kristallen ohne Phosphor enthielt, und mit einem Gemisch verglichen wurde, das den ZSM-5 von Beispiel 1 mit 0,2 bis 0,5 µm, wiederum ohne Phosphor, enthielt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt, die zeigt, daß das Gemisch von Beispiel 3 die beste Kombination der C₃-C₅-Olefinausbeute und des Verhältnisses von C₃-C₅-Olefin/C₃-C₅-Paraffin der drei getesteten Katalysatoren ergab. Das Gemisch, das den ZSM-5 mit kleinen Kristallen ohne Phosphor enthielt, zeigte auch eine schnelle Alterung und einen schnellen Verlust der Aktivität.

Tabelle 2

Zusatz ZSM-5	Bsp. 1 (kein Phosphor)	Bsp. 3 (kein Phosphor)	Bsp. 3 (Phosphor)
Umwandlung, Vol.-%	70,0	70,0	70,0
Umwandlung, Gew.-%	66,7	67,0	66,6
C ₅ +-Benzin, Gew.-%	27,8	37,6	29,2
C ₅ +-Benzin, Vol.-%	33,8	46,1	35,9
Leichtgas, Gew.-%	5,6	3,9	5,2
C ₃ , ges., Vol.-%	23,7	14,7	24,6
C ₄ , ges., Vol.-%	21,1	17,3	18,1
Koks, Gew.-%	6,94	6,54	7,21
LFO, Gew.-%	21,5	22,8	21,4
HFO, Gew.-%	11,9	10,2	11,9
G+D, Gew.-%	49,2	60,4	50,6
Alkylat, Vol.-%	46,3	33,4	46,7
Benzin + Alkylat, Vol.-%	80,1	79,4	82,6
Außerhalb von i-C ₄ für Alkyl, %	22,0	15,2	24,2
n-C ₅ , Vol.-%	0,4	0,5	0,4
i-C ₅ , Vol.-%	4,0	5,9	4,3
C ₅ =, Vol.-%	3,2	3,9	3,9
n-C ₄ , Vol.-%	1,6	1,1	1,4
n-C ₄ , Gew.-%	1,0	0,7	0,9
i-C ₄ , Vol.-%	10,0	7,6	8,1
i-C ₄ , Gew.-%	6,0	4,6	4,9
C ₄ =, Vol.-%	9,5	8,5	8,6
C ₄ =, Gew.-%	6,2	5,5	5,6
C ₃ , Vol.-%	5,2	3,2	4,9
C ₃ , Gew.-%	2,8	1,7	2,7
C ₃ =, Vol.-%	18,5	11,6	19,7
C ₃ =, Gew.-%	10,3	6,5	11,0
C ₂ , Gew.-%	0,9	0,7	0,9
C ₂ =, Gew.-%	2,0	0,7	1,3
C ₁ , Gew.-%	0,9	0,8	0,9
H ₂ , Gew.-%	0,21	0,18	0,19
H ₂ S, Gew.-%	1,61	1,49	1,9
C ₃ =/C ₃ , Mol/Mol	3,6	3,7	4,1
C ₄ =/C ₄ , Mol/Mol	0,8	1,0	0,9
C ₅ =/C ₅ , Mol/Mol	0,7	0,6	0,9
Crackvermögen	2,3	2,3	2,3
Wasserstoff-Faktor	65	94	71

Patentansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Cracken eines Kohlenwasserstoffbeschickungsmaterials für eine verbesserte Ausbeute an C_3 - C_5 -Olefinen, das den Kontakt des Beschickungsmaterials in einem katalytischen Wirbelschichtcrackverfahren umfaßt, bei dem der Katalysator der Deaktivierung in Gegenwart von in einem Regenerierungsschritt erzeugten Dampf unterzogen wird, wobei eine Katalysatorzusammensetzung verwendet wird, die einen Crackkatalysator aus einem Molekularsieb mit großen Poren, das eine Porengröße von mehr als etwa 7 Angström aufweist, und eine Zusatzkomponente umfaßt, die einen phosphorhaltigen Zeolith mit einem Zwangsindex von etwa 1 bis etwa 12 und einer Kristallgröße von weniger als 0,2 Mikrometer umfaßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente eine Kristallgröße von weniger als 0,1 Mikrometer aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente eine Kristallgröße von weniger als 0,05 Mikrometer aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-57, PSH-3 und MCM-22 besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente ZSM-5 ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Molekularsieb mit großen Poren Zeolith Y ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Zeolith mit mittleren Poren und dem Molekularsieb mit großen Poren etwa 0,005 bis 0,50 beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Zeolith mit mittleren Poren und dem Molekularsieb mit großen Poren etwa 0,01 bis 0,25 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% Phosphor, auf elementarer Basis gemessen, enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zeolith der Zusatzkomponente etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% Phosphor, auf elementarer Basis gemessen, enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen