



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636227 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 05

(21) 申请号 200780045427. 1

(22) 申请日 2007. 11. 21

(30) 优先权数据

60/873, 467 2006. 12. 07 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/024335 2007. 11. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/073221 EN 2008. 06. 19

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 W·C·程 K·J·萨托维奇 R·胡

R·库马 X·赵

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01J 29/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1197692 A, 1998. 11. 04, 说明书第 2 页第

3 段, 第 8 页表 2.

CN 1197692 A, 1998. 11. 04, 说明书第 2 页第
3 段, 第 8 页表 2.

US 2005/0269246 A1, 2005. 12. 08, 说明书第
79 段.

CN 1240814 A, 2000. 01. 12, 说明书第 3 页实
施例 3.

CN 1240814 A, 2000. 01. 12, 说明书第 3 页实
施例 3.

CN 1160743 A, 1997. 10. 01, 说明书第 4 页倒
数第 1-2 段, 第 5 页最后 1 段.

审查员 丁德宝

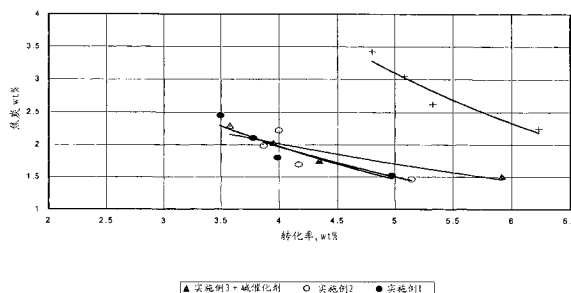
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

具有提高的渣油转化率的催化裂化催化剂组
合物

(57) 摘要

一种颗粒催化裂化催化剂, 其包括在催化裂
化条件下具有催化裂化能力的沸石、添加的二氧
化硅、沉淀氧化铝和任选地包括粘土。催化裂化催
化剂具有高的基体表面积, 并用在催化裂化工艺
中, 尤其是流化催化裂化工艺中, 以提高在恒定焦
炭形成下的渣油转化率。



1. 一种催化裂化催化剂,包括在催化裂化条件下具有催化裂化活性并在7的pH下具有负表面电荷的沸石、在7的pH下具有负表面电荷的含硅金属氧化物和沉淀氧化铝,其中催化剂组合物包括大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔表面积。

2. 权利要求1的催化剂,其中沸石为八面沸石。

3. 权利要求1的催化剂,其中含硅金属氧化物选自沉淀二氧化硅、二氧化硅凝胶、沸石二氧化硅、介孔二氧化硅和它们的混合物。

4. 权利要求3的催化剂,其中含硅金属氧化物为沉淀二氧化硅或二氧化硅凝胶。

5. 权利要求1的催化剂,其中介孔表面积大于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 权利要求1的催化剂,其中催化剂中存在的沸石数量为裂化催化剂的5wt%至60wt%。

7. 权利要求6的催化剂,其中催化剂中存在的沸石数量为催化剂组合物的10wt%至50wt%。

8. 权利要求1的催化剂,其中催化剂中存在的含硅金属氧化物数量为催化剂组合物的至少5wt%。

9. 权利要求8的催化剂,其中催化剂中存在的含硅金属氧化物数量为催化剂组合物的5wt%至40wt%。

10. 权利要求1的催化剂,其中催化剂中存在的沉淀氧化铝数量为催化剂组合物的5wt%至50wt%。

11. 权利要求1的催化剂,其中催化剂组合物中沸石:含硅金属氧化物比为0.5。

12. 权利要求1的催化剂,其中催化剂组合物中沸石:含硅金属氧化物比为0.1至10。

13. 权利要求12的催化剂,其中催化剂组合物中沸石:含硅金属氧化物比为0.2至5.0。

14. 权利要求13的催化剂,其中催化剂组合物中沸石:含硅金属氧化物比为0.25至4。

15. 权利要求14的催化剂,其中催化剂组合物中沸石:含硅金属氧化物比为0.5至2.0。

16. 权利要求1的催化剂,催化剂还包括粘土。

17. 一种形成具有高基体表面积的催化裂化催化剂的方法,所述方法包括:

a. 形成包括至少一种在催化裂化条件下具有催化裂化活性并在7的pH下具有负表面电荷的沸石颗粒、至少一种在7的pH下具有负表面电荷的含硅金属氧化物和羟铝基氯化物的含水浆料;

b. 研磨浆料;

c. 将研磨的浆料喷雾干燥以形成催化剂颗粒;

d. 在足以除去挥发物质的温度和时间下煅烧喷雾干燥的催化剂颗粒;

e. 在足以使氧化铝沉淀到整个催化剂颗粒上的时间和温度下在pH为7的碱水溶液中重新浆化煅烧的催化剂颗粒;和

f. 取出催化剂颗粒。

18. 权利要求17的方法,其中含水浆料包括数量足以在最终催化裂化催化剂中提供5wt%至60wt%沸石的沸石颗粒。

19. 权利要求17的方法,其中沸石颗粒为八面沸石。

20. 权利要求 17 的方法,其中含水浆料包括数量足以在最终催化裂化催化剂中提供至少 5wt%含硅金属氧化物的含硅金属氧化物。

21. 权利要求 17 的方法,其中含硅金属氧化物选自沉淀二氧化硅、二氧化硅凝胶、沸石二氧化硅、介孔二氧化硅和它们的混合物。

22. 权利要求 17 的方法,其中含硅金属氧化物为沉淀二氧化硅或二氧化硅凝胶。

23. 权利要求 17 的方法,其中在浆料中存在数量足以在最终催化裂化催化剂中提供 5wt%至 50wt%沉淀氧化铝的羟铝基氯化物。

24. 权利要求 17 的方法,其中在 5℃至 90℃的温度下重新浆化煅烧的催化剂颗粒 1 分钟至 2 小时。

25. 权利要求 17 的方法,其中用于制备重新浆化步骤的碱水溶液的碱选自氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵和它们的混合物。

26. 一种将烃进料催化裂化成较低分子量组分的方法,所述方法包括在升高的温度下使烃进料接触裂化催化剂,借此形成较低分子量烃组分,所述裂化催化剂包括权利要求 1、3、11 或 16 的催化裂化催化剂。

27. 权利要求 26 的方法,其中裂化催化剂还包括八面沸石。

28. 权利要求 27 的方法,其中沸石为 Y 型沸石。

29. 权利要求 26 的方法,还包括从所述接触步骤中回收裂化催化剂并在再生区中处理用过的催化剂以再生所述催化剂。

具有提高的渣油转化率的催化裂化催化剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及具有高的催化剂基体表面积的新型催化裂化催化剂、制备催化剂的方法和在催化裂化过程中使用催化剂提高渣油转化率的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 催化裂化是在商业上非常大规模应用的石油炼制方法。大部分炼制石油产品都使用流化催化裂化 (FCC) 工艺生产。FCC 工艺一般包括通过在循环催化剂再循环裂化过程中使进料接触循环可流化催化裂化催化剂藏量将重质烃进料裂化成轻质产品, 其中催化剂藏量包括平均粒径为约 50 至约 150 μm 、优选约 50 至约 100 μm 的颗粒。

[0004] 当相对高分子量烃进料通过在催化剂存在时在高温下发生的反应被转化成较轻质产品时发生催化裂化, 大部分转化或裂化发生在气相中。进料被转化成汽油、馏出物和其它液态裂化产物以及每个分子具有四个或更少碳原子的轻质气态蒸汽状裂化产物。蒸汽部分地由烯烃组成和部分地由饱和烃组成。蒸汽还包含焦炭沉积在催化剂上的渣油。希望产生恒定焦炭水平的最低级渣油。

[0005] FCC 催化剂通常由一系列极小球形颗粒组成。商业级通常具有约 50 至 150 μm 、优选约 50 至约 100 μm 的平均粒径。裂化催化剂包括大量组分, 组分的每一种都被设计增强催化剂的总体性能。一些组分影响活性和选择性, 而另一些影响催化剂颗粒的完整性和保持性能。FCC 催化剂通常包括沸石、活性基体、粘土和粘合剂, 全部组分都被结合到单一颗粒内, 或包括具有不同功能的单独颗粒的混合物。

[0006] 渣油改质能力是 FCC 催化剂的重要特性。通过将更多的不需要的重质产品转化成更多需要的产品如轻质循环油、汽油和烯烃, 提高的渣油转化率可显著提高 FCC 工艺的经济性。常规知识建议当裂化催化剂中基体表面积增加时, 渣油产率降低。

[0007] 增加催化基体表面积的一种尝试是控制氧化铝溶胶基裂化催化剂内的氧化铝分布。例如, 铝溶胶基 FCC 催化剂一般由用羟铝基氯化物粘合剂结合的沸石 (例如八面沸石)、一种或多种基体氧化铝和 / 或二氧化硅 - 氧化铝、粘土 (例如高岭土) 组成。催化剂一般通过喷雾干燥沸石、粘土和羟铝基氯化物的含水浆料来制备。然后一般在约 595 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧喷雾干燥的催化剂颗粒, 并任选地进行离子交换以除去不合需要的杂质。

[0008] 但是, 为了增加基体表面积, 在较温和的煅烧温度例如约 400 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧喷雾的催化剂颗粒。然后用 pH 为约 7 的碱水溶液重新浆化煅烧的催化剂颗粒以重新溶解粘合剂体系的氧化铝和在包含催化剂颗粒的沸石表面上重新沉淀氧化铝。尽管这种方法可产生最终催化剂表面上基体表面积的增加, 但方法具有不希望有的限制。这种方法的主要限制在于产生的基体表面积的增加和催化剂体系中沸石数量之间的比例关系。也就是说, 基体表面积的增加需要催化剂体系中沸石数量的成比例增加。但是, 当试图最大化 LCO 产率时, 沸石含量的增加可能不是需要的, 并因此限制了催化剂的应用范围。

[0009] 除了增加的渣油转化率外, 重要的是还避免或减少了 FCC 过程期间焦炭的产量。因此, 炼油工业中需要提供能减少焦炭形成同时增强催化裂化过程中渣油裂化性能的催化剂。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及具有高基体表面积氧化铝溶胶基催化裂化催化剂。与使用常规氧化铝溶胶基沸石催化裂化催化剂得到的渣油转化率相比,本发明的催化裂化催化剂组合物用于增加催化裂化过程中恒定焦炭形成下的渣油转化率。

[0012] 本发明还提供一种制备本发明的高基体表面积催化裂化催化剂的方法。有利地,本发明的方法允许与沸石含量和催化裂化活性分开的基体表面积产生的独立控制。除了通常构成常规氧化铝溶胶基裂化催化剂的沸石和羟铝基氯化物粘合剂组分外,本发明方法通过引入具有低裂化活性的高表面积无机氧化物组分到催化剂内来消除这两个参数的相互影响。高表面积、低裂化活性组分的引入允许产生高的基体表面积,同时减少或避免通常与高沸石含量有关的不合需要的裂化活性增加。

[0013] 根据本发明,催化剂组合物包括包含至少一种在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的沸石裂化组分的颗粒组合物、至少一种在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的含硅金属氧化物和包含沉淀氧化铝的粘合剂体系。催化剂组合物具有大于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 的基体表面积。在本发明的优选实施方案中,本发明的催化剂组合物具有约 2 的沸石对含硅金属氧化物比。

[0014] 根据本发明的方法,通过包括喷雾干燥含水浆料的方法制备催化剂组合物,其中含水浆料包括具有催化裂化活性和在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的沸石组分、在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的含硅金属氧化物和数量足以提供 DI 小于 50 的催化剂颗粒的羟铝基氯化物。煅烧喷雾干燥的催化剂颗粒,优选在约 400°C 的温度下。然后在 pH 为约 7 的碱水溶液中重新浆化煅烧的催化剂颗粒,以在整个最终催化剂组合物上均匀沉淀氧化铝。

[0015] 因此,本发明的优点是提供用于在催化裂化过程中提高渣油转化率的高基体表面积催化剂组合物。

[0016] 本发明的优点还在于在催化裂化过程中在恒定焦炭形成下提高渣油转化率的高基体表面积催化剂组合物。

[0017] 本发明的另一个优点在于提供具有低沸石含量的高基体表面积 FCC 催化剂组合物。

[0018] 本发明的还一个优点在于提供一种制备高基体表面积裂化催化剂的方法,该催化剂用于在催化裂化过程中在恒定焦炭形成下提高渣油转化率。

[0019] 本发明的另一个优点在于提供一种在高基体表面积的氧化铝溶胶基 FCC 催化剂组合物的制备过程中独立于沸石含量和裂化活性控制表面积产生的方法。

[0020] 本发明的又一个优点在于使用根据本发明的组合物和方法提供改进的 FCC 工艺。

[0021] 下面更详细地描述本发明的这些和其它方面。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1 为物质的 Zeta 电位作为 pH 的函数的示意图。

[0024] 图 2 为催化剂与油的比对转化率重量百分比的示意图,转化率被定义为 100% 减去在 221°C 以上沸腾的液体产品的 wt%。

[0025] 图 3 为渣油产率重量百分比对转化率重量百分比的示意图。

[0026] 图 4 为焦炭产率重量百分比对渣油产率重量百分比的示意图。

[0027] 发明详述

[0028] 本发明包括以下发现,即在某些催化裂化催化剂组合物中尤其是氧化铝溶胶基

FCC 催化剂组合物中包含添加的含硅组分对于制备具有增加的基体表面积而不需要按比例增加催化剂沸石含量的催化剂组合物非常有效。当与在催化裂化过程中一般使用常规催化裂化催化剂组合物获得的渣油转化率相比时,组合物在催化裂化过程中在恒定焦炭形成下表现出提高的渣油转化率。

[0029] 本发明的催化剂组合物一般包括包含至少一种在催化裂化条件下具有催化裂化活性并在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的沸石组分的颗粒组合物;至少一种在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的含硅无机氧化物组分和沉淀氧化铝。本发明的颗粒催化剂组合物一般具有大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、优选大于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 的基体表面积。优选地,本发明的催化剂组合物具有约 0.5 的沸石对含硅金属氧化物比。

[0030] 用在本发明组合物中的沸石组分可为在催化裂化条件下尤其是流化催化裂化条件下具有催化裂化活性并在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的任何沸石。典型地,沸石组分为合成八面沸石如 USY 或 REUSY。还考虑沸石可在结合到催化剂中前被部分离子交换以降低其钠水平。还考虑沸石组分可包括沸石如合成八面沸石与丝光沸石和 ZSM 型沸石的混合物。通常,沸石裂化组分占裂化催化剂的约 5wt% 至约 60wt%。优选沸石裂化组分占催化剂组合物的约 10wt% 至约 50wt%,最优选约 20wt% 至约 45wt%。

[0031] 本发明组合物中使用的含硅金属氧化物组分可为在约 7 的 pH 下具有负表面电荷的任何含硅金属氧化物。优选地,含硅金属氧化物为沉淀二氧化硅或二氧化硅溶胶。本发明中使用的其它含硅金属氧化物材料包括但不限于胶态二氧化硅、硅沸石如 β 沸石、丝光沸石、菱沸石、ferriette 等,和介孔二氧化硅材料如 MCM-41 或 MCM-22。典型地,本发明的催化剂组合物包括至少约 5wt% 的含硅金属氧化物组分。优选地,本发明的催化剂包括约 5wt% 至约 40wt%、最优选约 10wt% 至约 25wt% 的含硅金属氧化物组分。

[0032] 在本发明的一种实施方案中,催化剂组合物包括约 0.5 的沸石:含硅金属氧化物比。在本发明的优选实施方案中,本发明的催化剂组合物具有从约 0.1 到约 10、更优选从约 0.2 到约 5.0 的沸石:含硅金属氧化物比。在本发明甚至更优选的实施方案中,本发明的催化剂组合物具有从约 0.25 到约 4 和最优选从约 0.5 到约 2 的沸石:含硅金属氧化物比。

[0033] 构成本发明催化剂的沉淀氧化铝组分通过在催化剂制备期间由羟铝基氯化物形成的粘合剂体系使氧化铝沉淀来原位形成。本发明实施中使用的羟铝基氯化物可容易地从商业来源得到并一般具有式 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ 。羟铝基氯化物在本领域中经常被称为聚合阳离子羟基铝络合物或碱式氯化铝,其为由单体前体形成的聚合物。对于本申请,粘合剂组分将被称为羟铝基氯化物。羟铝基氯化物溶液的制备典型地公开在美国专利 2196016、加拿大专利 967136 和美国专利 4176090 中。通常,羟铝基氯化物的制备包括使能产生具有上述式的组成的数量的铝金属和盐酸反应。另外,可使用各种铝源如氧化铝 (Al_2O_3)、粘土和 / 或氧化铝和 / 或粘土与铝金属的混合物得到羟铝基氯化物。

[0034] 典型地,根据本发明的催化剂组合物包括数量足以粘结催化剂颗粒并形成 Davison Attrition Index (DI) 小于 50 的颗粒的沉淀氧化铝。优选地,沉淀氧化铝的数量为催化剂组合物的约 5% 至约 50%。最优选地,沉淀氧化铝的数量为催化剂组合物的约 15% 至约 25%。

[0035] 本发明的催化剂可任选地包括粘土。尽管高岭土为优选的粘土组分,但也考虑其它粘土,如本发明的催化剂可任选地包括改性高岭土(例如偏高岭土)。当使用时,粘土组

分一般将占催化剂组合物的约 0 至约 70wt%，优选约 10wt%至约 50wt%。

[0036] 任选地，本发明的催化剂组合物还可包括至少一种或多种基体材料。合适的基体材料包括氧化铝、二氧化硅-氧化铝等。本发明的催化剂中可存在数量为约 5wt%至约 30wt%、优选约 10wt%至约 20wt%的基体材料。

[0037] 本发明的催化剂组合物具有高的基体面积，即催化剂组合物具有大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 、优选大于 $80\text{m}^2/\text{g}$ 的介孔表面积。对于本发明，术语“介孔”在本文中用于指示具有直径在约 0.003 至约 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 的大致范围内的孔的材料。

[0038] 本发明催化剂的粒度和磨损性质影响催化裂化单元中的流化性质并决定催化剂如何良好地保留在商业单元中，尤其是 FCC 单元中。本发明的催化剂组合物一般具有约 45 至约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒度，更优选约 50 至约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。根据本发明的催化剂颗粒具有如小于 50 的 DI 所示的良好磨损性质，更优选 DI 小于 20，最优选小于 15。

[0039] 通常，通过形成包括以 Al_2O_3 计约 5wt%至约 50wt%羟铝基氯化物、优选约 15wt%至约 25wt%羟铝基氯化物、约 5wt%至约 60wt%的沸石组分、约 5wt%至约 60wt%的含硅无机氧化物组分和任选地包括约 0 至约 70wt%粘土的含水浆料来制备本发明的催化剂组合物。研磨含水浆料得到均匀或基本均匀的浆料，即其中浆料的所有固体组分都具有小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒度的浆料。或者，在形成浆料前研磨形成浆料的组分。然后混合含水浆料得到均匀或基本均匀的含水浆料。

[0040] 然后对含水浆料进行喷雾步骤，其中使用常规喷雾干燥技术喷雾干燥浆料。在喷雾干燥步骤中，浆料被转化成包括用羟铝基氯化物粘合剂结合的沸石和含硅金属氧化物组分的固体催化剂颗粒。喷雾干燥的催化剂颗粒一般具有大致约 60 至约 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的平均粒度。

[0041] 在喷雾干燥后，在约 370°C 至约 690°C 的温度下煅烧催化剂颗粒约 15 分钟至约 1.5 小时的时间。优选地，在约 400°C 的温度下煅烧催化剂颗粒约 45 分钟。在煅烧步骤中，羟铝基氯化物粘合剂被转化成氧化铝粘合剂。

[0042] 煅烧后，在碱的水溶液中重新浆化催化剂颗粒以将氧化铝均匀地沉淀在整个催化剂颗粒上。碱的水溶液包括足量的碱以在重新浆化步骤中在碱的含水浆料中保持约 7 的 pH。合适的碱包括但不限于氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵等。优选地，碱为氢氧化铵。重新浆化步骤中的温度为约 5°C 至约 90°C （优选温度保持在约 75°C ）持续约 1 分钟至约 2 小时。

[0043] 根据本发明的催化剂颗粒的形成通过“异相凝聚”法实现。也就是说，利用构成催化剂颗粒的沉淀氧化铝颗粒与沸石和含硅无机氧化物颗粒之间的吸引力。这种吸引力由源于催化剂颗粒的带负电荷的沸石和含硅无机氧化物组分和构成基体的带正电荷的氧化铝颗粒的等电位点差异的电荷差异引起。本发明的方法产生均匀分布或基本均匀分布在整个催化剂颗粒内的高质量的高表面积沉淀氧化铝。

[0044] 然后对催化剂颗粒任选地离子交换和 / 或洗涤，优选用水，以除去过量碱金属氧化物和任何其它可溶性杂质。通过常规技术例如过滤分离洗涤的催化剂颗粒和浆料，并在约 100°C 至约 200°C 下干燥形成自由流动粉末。

[0045] 本发明的催化剂组合物的主要组分包括沸石、含硅金属氧化物组分、沉淀氧化铝和任选地包括粘土和基体材料，即氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。

[0046] 本发明的催化剂组合物可与催化裂化工艺尤其是 FCC 工艺中常用的其它添加剂

联合使用也在本发明的范围内,其它添加剂例如 SO_x 还原添加剂、 NO_x 还原添加剂、汽油硫还原添加剂、CO 燃烧促进剂、产生轻质烯烃的添加剂等。

[0047] 对于本发明,术语“催化裂化条件”在本文中用于指典型催化裂化工艺的条件,典型催化裂化工艺几乎总是 FCC 工艺,其中使循环藏量的裂化催化剂在高温下接触重质烃进料以将进料转化成较低分子量化合物。

[0048] 术语“催化裂化活性”在本文中用于指化合物在催化裂化条件下催化烃至较低分子量化合物的转化的能力。

[0049] 本发明的裂化催化剂组合物尤其用于烃进料被裂化成较低分子量化合物的常规 FCC 工艺或其它催化裂化工艺。稍简单地说,FCC 工艺包括通过在循环催化剂再循环裂化工艺中使进料接触由尺寸为约 50 至约 150 μm 、优选约 50 至约 100 μm 的颗粒组成的循环可流化催化裂化催化剂藏量来裂化重质烃进料至较轻质产品。这些相对高分子量烃进料的催化裂化导致较低分子量烃产品的产生。循环 FCC 工艺中的重要步骤有:

[0050] (i) 通过在催化裂化条件下操作的催化裂化区通常是上升管裂化区中使进料接触热的再生裂化催化剂源来催化裂化进料产生包括裂化产物和废催化剂的流出物,其中废催化剂包含焦炭和可汽提的烃;

[0051] (ii) 排出流出物并分离成富裂化产物的气相和包括废催化剂的富固体相,通常在一个或多个旋流分离器中分离;

[0052] (iii) 取出气相作为产物,并在 FCC 主塔和它的关联测塔中分馏形成包括汽油的气体 and 液体裂化产物;

[0053] (iv) 汽提(通常用蒸汽)废催化剂从催化剂中除去堵塞的烃,然后在催化剂再生区中氧化再生汽提过的催化剂产生热的再生催化剂,然后使其循环回到裂化区用于裂化更多数量的进料。

[0054] 典型的 FCC 工艺在约 480 $^{\circ}\text{C}$ 至约 600 $^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下进行,催化剂再生温度为约 600 $^{\circ}\text{C}$ 至约 800 $^{\circ}\text{C}$ 。本领域中众所周知,催化剂再生区可由单个或多个反应器容器组成。本发明的组合物可用于任何典型烃进料的 FCC 加工中。使用的本发明组合物的数量可根据具体的 FCC 工艺变化。优选地,使用的组合物的数量为足以在 FCC 过程中在恒定焦炭形成下增加渣油转化率的数量。典型地,使用的组合物的数量为裂化催化剂藏量的至少 0.01wt%,优选约 0.01wt% 至约 50wt%,最优选约 0.1wt% 至约 20wt%。

[0055] 本发明的裂化催化剂组合物可在裂化过程正进行的同时被加入到循环 FCC 催化剂藏量中,或它们可在 FCC 操作启动时存在于藏量中。或者,催化剂颗粒可被直接加入到裂化区、FCC 裂化装置的再生区或 FCC 工艺中任何其它合适的点。

[0056] 单独使用本发明的裂化催化剂组合物或与其它常规 FCC 催化剂联合使用也在本发明的范围内,其它常规 FCC 催化剂包括例如在 Venuto 和 Habib 的研讨会综述 Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 以及众多其它来源如 Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1 中描述的具有八面沸石裂化组分的沸石类催化剂。典型地, FCC 催化剂由粘合剂(通常是二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝)、Y 型沸石酸性点活性组分、一种或多种基体氧化铝和 / 或二氧化硅-氧化铝以及粘土如高岭土组成。Y 沸石可以以一种或多种形式存在并可用稳定阳离子如任何一种稀土来超

稳定和 / 或处理。

[0057] 本发明的催化剂可用于裂化任何典型的烃进料,包括但不限于加氢处理的真空气体油料和非加氢处理的真空气体油料。本发明的裂化催化剂组合物尤其用于裂化包含与典型气体油料相比通常具有较高沸点分布和较高 Conradson 碳含量的重质 resid 石油进料的烃进料。

[0058] 与通过常规氧化铝溶胶基沸石催化裂化催化剂得到的渣油转化率相比,本发明的组合物用于提高催化裂化过程中恒定焦炭形成下的渣油转化率。可使用本发明的催化剂组合物在恒定焦炭形成下获得催化裂化期间渣油转化率的极显著增加,在一些情况下,相对于使用常规氧化铝溶胶基裂化催化剂能达到约 50%。但是,本领域技术人员能认识到,渣油还原程度可能取决于反应器温度、催化剂对油料比和进料类型这类因素。本发明允许独立于沸石数量控制本发明催化剂中的基体表面积。因此,可在增加基体表面积的同时在催化剂中使用较低的沸石水平。有利地,本发明的催化裂化催化剂组合物在没有因催化剂沸石含量不合需要增加而导致的催化活性增加的情况下实现渣油转化率的增加。

[0059] 为了进一步说明本发明及其有点,给出下面的具体例子。提供这些例子作为要求的发明的具体说明。但是,应认识到,本发明不限于例子中描述的具体细节。

[0060] 提及固体组成或浓度的例子以及说明书其它部分中的所有份数和百分比都以重量计,除非另外指明。但是,提及气体组成的例子以及说明书其它部分中的所有份数和百分比都以摩尔或体积计,除非另外指明。

[0061] 另外,说明书或权利要求书中所述的任何数值范围如表示性质、测量单位、条件、物理状态或百分比的具体集合的数值范围旨在通过引用或其它方式在本文中专门按字面意义包括落在这类范围的任何数值,包括在所述任何范围内的任何数值子集。

实施例

[0062] 实施例 1

[0063] 按如下制备包括 20wt%沸石、35wt%添加的二氧化硅和沉淀氧化铝的催化剂组合物:将 3509g 超稳 Y 沸石与 6522g 羟铝基氯化物和 1000g 去离子水混合。将 1412g Natka 粘土和 2234g 沉淀二氧化硅 ($SA = 181m^2/g$) 混入到这种溶液中。然后研磨混合物并喷雾干燥。然后在 400℃下煅烧喷雾干燥的材料 40 分钟。

[0064] 在 65℃下搅拌 1800-2000ml 去离子水。向这种水中加入 10-15ml 28-30%氢氧化铵以增加 pH 到 8.5-9.0。然后向混合物中加入 400-600g 煅烧材料。加入氢氧化铵保持约 7 的 pH。一旦 pH 被稳定在约 7 的 pH,就再搅拌它 10 分钟。然后利用真空通过 Buchner 漏斗过滤催化剂。用 pH 为约 7 的 500ml 80-85℃去离子水冲洗催化剂三次。然后在 120℃下干燥催化剂。

[0065] 得到的催化剂具有 $148m^2/g$ 的基体表面积、 $138m^2/g$ 的沸石表面积和 0.57 的沸石对二氧化硅比。

[0066] 实施例 2

[0067] 按如下制备包括 20wt%沸石、35wt%添加的二氧化硅和沉淀氧化铝的催化剂组合物:将 3509g 超稳 Y 沸石与 6522g 羟铝基氯化物和 1000g 去离子水混合。将 1412g Natka 粘土和 2222g 沉淀二氧化硅 ($SA = 130m^2/g$) 混入到这种溶液中。然后研磨混合物并喷雾

干燥。然后在 400℃下煅烧喷雾干燥的材料 40 分钟。

[0068] 在 65℃下搅拌 1800-2000ml 去离子水。向这种水中加入 10-15ml 28-30% 氢氧化铵以增加 pH 到 8.5-9.0。然后向混合物中加入 400-600g 煅烧材料。加入氢氧化铵保持约 7 的 pH。一旦 pH 被稳定在约 7 的 pH, 就再搅拌它 10 分钟。然后利用真空通过 Buchner 漏斗过滤催化剂。用 pH 为约 7 的 500ml 80-85℃去离子水冲洗催化剂三次。然后在 120℃下干燥催化剂。

[0069] 得到的催化剂具有 139m²/g 的基体表面积、138m²/g 的沸石表面积和 0.57 的沸石对二氧化硅比。

[0070] 实施例 3

[0071] 按如下制备包括 20wt% 沸石、35wt% 添加的二氧化硅和沉淀氧化铝的催化剂组合物: 将 3509g 超稳 Y 沸石与 6522g 羟铝基氯化物和 1000g 去离子水混合。将 1412g Natka 粘土和 2211g 胶态二氧化硅凝胶 (从 GraceDavison 得到的 Syloid 244) 混入到这种溶液中。然后研磨混合物并喷雾干燥。然后在 400℃下煅烧喷雾干燥的材料 40 分钟。

[0072] 在 65℃下搅拌 1800-2000ml 去离子水。向这种水中加入 10-15ml 28-30% 氢氧化铵以增加 pH 到 8.5-9.0。然后向混合物中加入 400-600g 煅烧材料。加入氢氧化铵保持约 7 的 pH。一旦 pH 被稳定在约 7 的 pH, 就再搅拌它 10 分钟。然后利用真空通过 Buchner 漏斗过滤催化剂。用 pH 为约 7 的 500ml 80-85℃去离子水冲洗催化剂三次。然后在 120℃下干燥催化剂。

[0073] 得到的催化剂具有 182m²/g 的基体表面积、133m²/g 的沸石表面积和 0.57 的沸石对二氧化硅比。

[0074] 实施例 4

[0075] 评价按上面实施例 1-3 每一个中所述制备的催化剂的催化裂化活性, 并与目前正由 W. R. Grace & Co. -Conn. 在哥伦比亚马里兰的分公司 GraceDavison 出售的商业可得到的裂化催化剂 Orion ULC 7698 (碱催化剂) 比较。这种催化剂具有 46m²/g 的 MSA 和 219m²/g 的 ZSA。在 816℃下用 100% 蒸汽在流化床中将催化剂蒸 4 小时, 并用于在 Davison Circulating Riser (“DCR”) 中裂化加氢处理的气体油料 (进料的性质显示在表 1 中), 其被设计以模拟常规 FCC 单元的条件。DCR 的描述和操作已公开在以下论文中: G. W. Young, G. D. Weatherbee, 和 S. W. Davey, “Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit”, National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; G. W. Young, “Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory”, in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, P. 257, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8。

[0076] 结果记录在下面的图 2 至 4 中。

[0077] 图 1 表明, 在 7 的 pH 下, 沸石和沉淀二氧化硅上的表面电荷为负的, 而羟铝基氯化物上的表面电荷在约 7 的 pH 下为正的。

[0078] 图 2 表明, 在给定转化率下, 碱催化剂具有最大活性或最低的催化剂对油料比。图 3 表明, 实施例 1-3 中制备的催化剂组合物在恒定转化率下都具有比碱催化剂低得多的渣

油产率。图 4 表明,当与碱催化剂相比时,按照实施例 1-3 制备的催化剂在恒定焦炭水平下都具有较低的渣油产率。

[0079] 表 1

[0080] 进料性质

[0081]

性质	值
API 引力 @60° F	23.5
比重 @60° F	0.9132
硫, wt%	0.035
总氮, wt%	0.12
碱性氮, wt%	0.0462
Conradson 碳, wt%	0.03
Ni, ppm	0.5
V, ppm	0
Fe, ppm	4.6
Na, ppm	0
Cu, ppm	0.1
K 因子	11.5
折射率	1.50245
平均分子量	332
%脂肪族环碳, Cp	47.2
%萘环碳, Cn	37.2
%芳香环碳, Ca	15.6

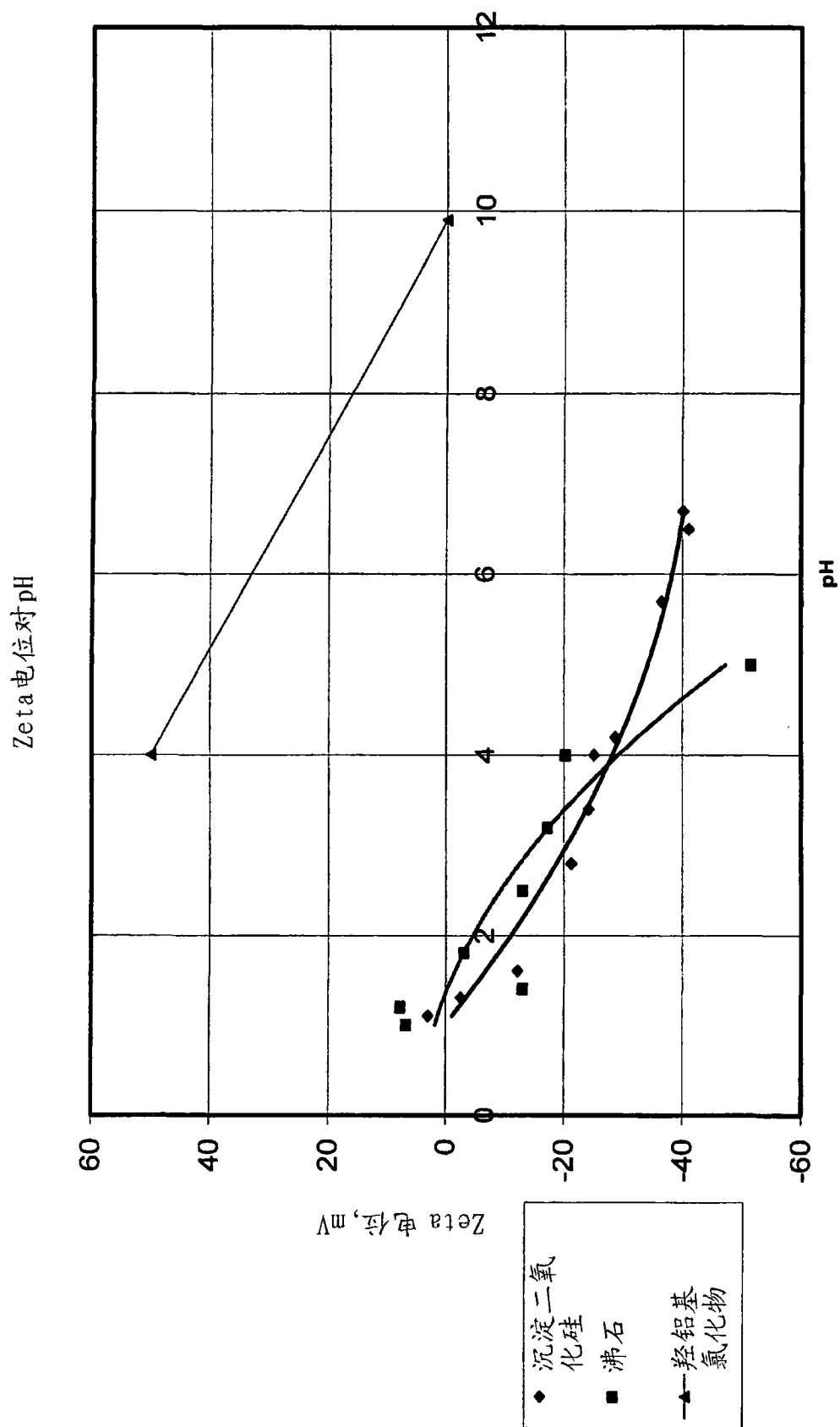


图 1

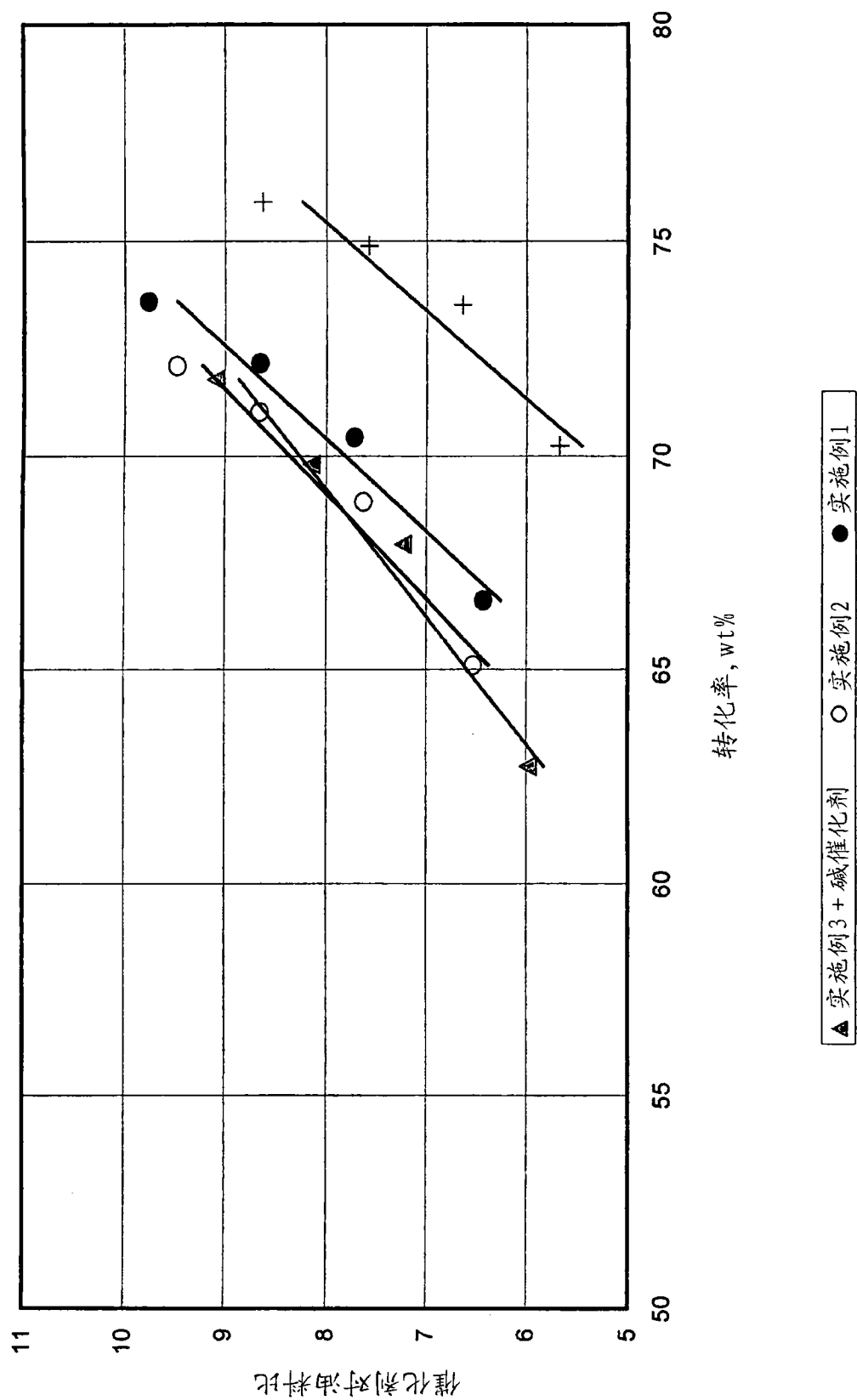


图 2

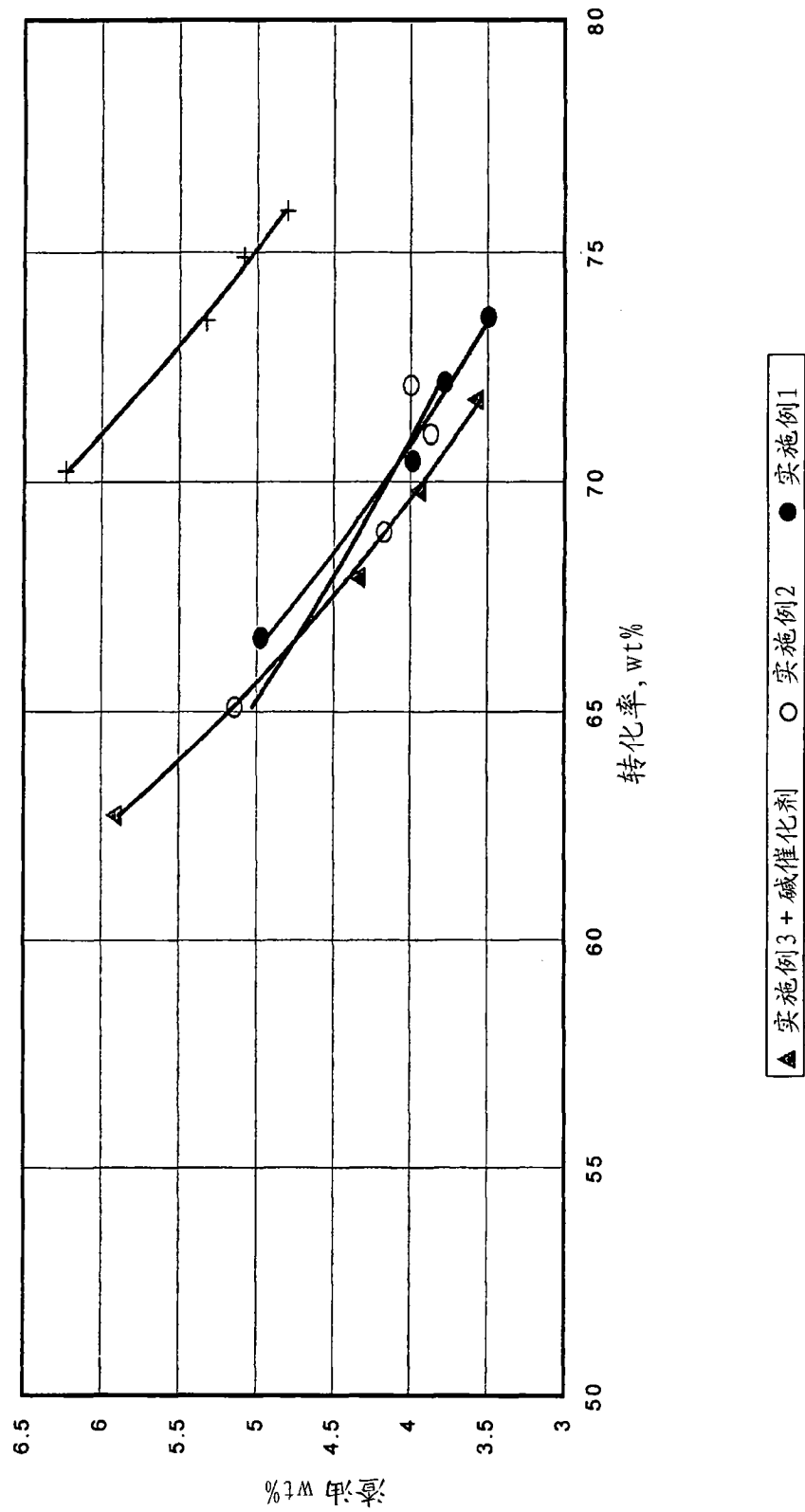


图 3

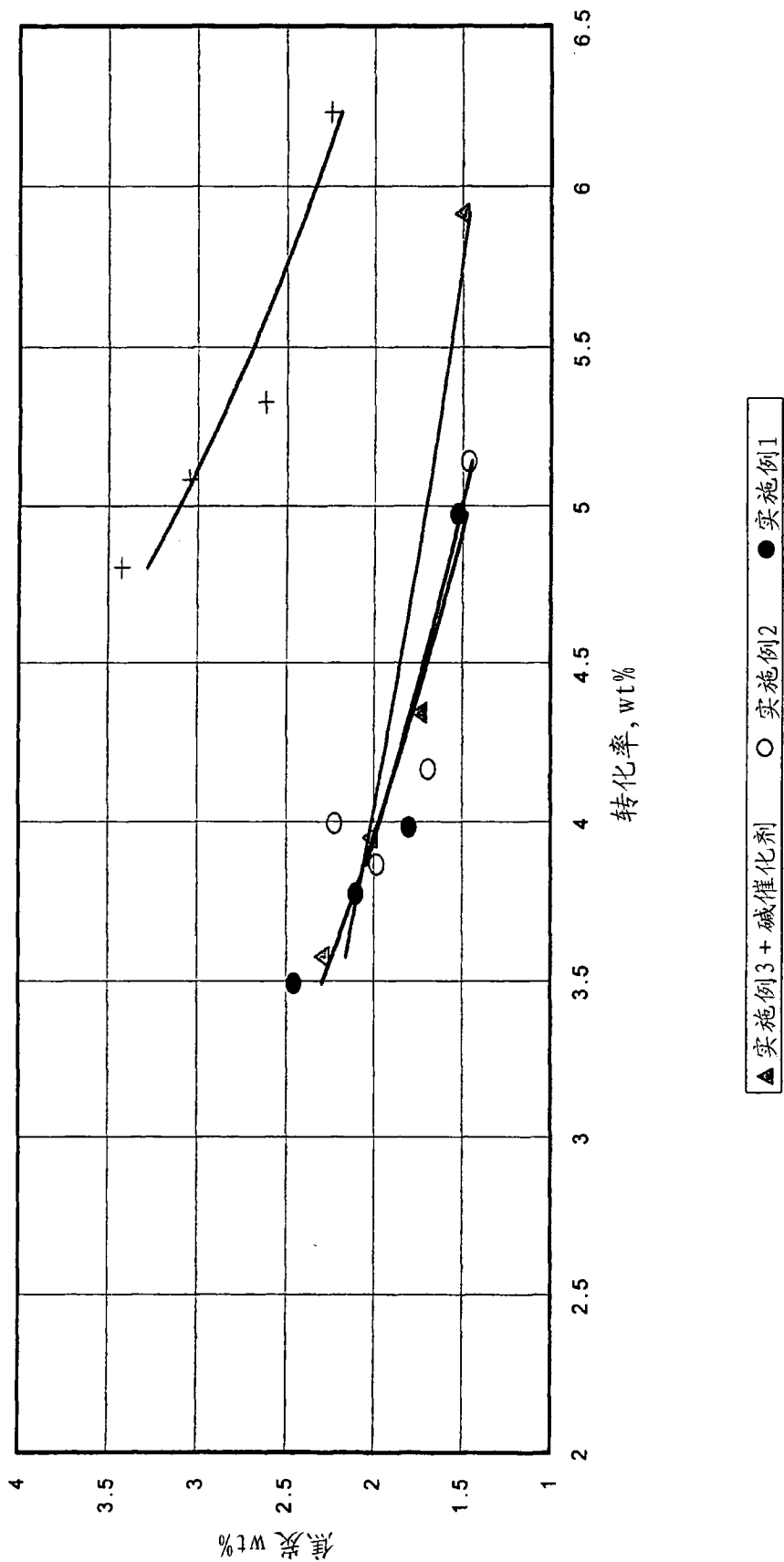


图 4