



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103703105 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201180072131. 5

(22) 申请日 2011. 09. 29

(30) 优先权数据

1955/MUM/2011 2011. 07. 06 IN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IN2011/000678 2011. 09. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/005225 EN 2013. 01. 10

(71) 申请人 瑞来斯实业有限公司

地址 印度马哈拉施特拉邦

(72) 发明人 斯里坎塔·丁道

巴威那·库马尔·基尼塔拉

阿米特·戈海尔 阿什瓦尼·亚达夫

苏库马尔·曼达尔

戈帕尔·拉威钱德兰

阿西特·库马尔·达什

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 72003

代理人 吴小瑛 王芝艳

(51) Int. Cl.

C10G 11/05(2006. 01)

C10G 11/02(2006. 01)

B01J 29/08(2006. 01)

B01J 37/02(2006. 01)

权利要求书4页 说明书16页

(54) 发明名称

催化剂 / 添加剂的工艺和组成物, 用于降低流化床催化裂化(FCC) 过程中的燃料气收率

(57) 摘要

在本发明中, 其中, 一种 FCC 催化剂, 一种添加剂组分拥有特定的物理性能。本发明还用于提供一种 FCC 催化剂和添加剂组分的制备方法, 以便赋予特定的物理性能。FCC 催化剂和添加剂组分的混合物, 被用于烃类原料的裂化。该原料中含有较高分子量和较高沸点的烃类及 / 或烯烃、汽油、石脑油原料, 用于得到较低的燃料气收率, 而不影响通用裂化产品, 例如汽油、丙烯和 C<sub>4</sub> 烯烃的转化率和收率。

1. 一种工艺,用于裂化较高沸点石油原料,得到较少的干气,而不影响 LPG、轻烯烃和汽油产品的收率;所述的工艺由下列步骤组成:

在适合流化床催化裂化的反应条件下,使所述的原料,接触一种下列组成的催化剂(a)一种 FCC 催化剂组分;以及(b)一种添加剂组分,其中,每个所述的组分单独包括:

- 一种沸石,数量变化在 5 到 60wt% 之间;
- 一种粘土,数量变化在 10 到 40wt% 之间;
- 一种粘接剂,数量变化在 0 到 40wt% 之间;以及
- 一种碱土金属,数量变化在 0.01 到 2.0wt% 之间,所有比例均是相对于所述组分的重量。

2. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,存在的该碱土金属,其优选数量范围是 0.01 到 1.0wt%。

3. 权利要求 1 或 2 任一之中所述的工艺,其中,该碱土金属是至少一种选自于由钙、镁和锶组成的群组。

4. 权利要求 1、2 或 3 任一之中所述的工艺,其中,该碱土金属是钙。

5. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,该 FCC 催化剂组分由一种稀土金属组成,其数量在 0.0 到 2.0wt% 之间变化;优选是介于 0.6 到 1.0wt% 之间。

6. 权利要求 5 中所述的工艺,其中,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钇、铽及其组合物组成的群组。

7. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,存在于该 FCC 催化剂组分中的沸石,选自于由 REY、REUSY、USY、beta 及其组合物组成的群组。

8. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,该 FCC 催化剂组分由沸石组成,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;优选是介于 20 到 35wt% 之间。

9. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,在该 FCC 催化剂组分中,存在的粘土数量在 20 到 35wt% 之间变化。

10. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,添加剂组分中存在的沸石是一种中等孔径沸石,选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 沸石及其组合物组成的群组。

11. 一种权利要求 1 中所述的工艺,其中,该添加剂组分由沸石组成,其数量在 20 到 55wt% 之间变化;更优选是介于 30 到 55wt% 之间。

12. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,该添加剂组分进一步由磷化物组成;磷化物的数量范围在 4 到 16wt% 之内。

13. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,存在于该添加剂组分中的粘土,数量在 15 到 30wt% 之间变化。

14. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,在该 FCC 催化剂组分中的粘接剂,由酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成。

15. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,在该添加剂组分中的粘接剂,由至少一种成分组成,该成分选自于由磷处理的粘土、一种酸处理的氧化铝和二氧化硅组成的群组。

16. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,存在于该 FCC 催化剂组分的粘接剂,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;更优选是介于 5 到 30wt% 之间。

17. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,存在于该添加剂组分中的粘接剂,数量在 5 到

25wt% 之间变化。

18. 权利要求 14 和 15 中所述的工艺,其中,该氧化铝是选自于由无定形凝胶、三氯化铝、拟薄水铝石氧化铝、 $\gamma$  型氧化铝及其混合物组成的群组。

19. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,该粘土是至少一种选自于由高岭土和多水高岭土组成的群组。

20. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,该 FCC 催化剂比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。

21. 权利要求 1 中所述的工艺,其中,在一种所述进料的催化裂化工艺期间,采用该催化剂,适合减少燃料气产量的范围在 20 到 60wt%。

22. 一种用于流化床催化裂化(FCC)的催化剂,它包括(a)一种 FCC 催化剂组分;以及(b)一种添加剂组分;每个所述的组分单独包括:

i. 一种沸石,数量变化在 5 到 60wt% 之间;

ii. 一种粘土,数量变化在 10 到 40wt% 之间;

iii. 一种粘接剂,数量变化在 0 到 40wt% 之间;以及

iv. 一种碱土金属,数量变化在 0.01 到 2.0wt% 之间,所有比例均是相对于所述组分的重量。

23. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该碱土金属,存在的优选数量范围是 0.01 到 1.0wt%。

24. 权利要求 22 或 23 任一之中所述的催化剂,其中,该碱土金属是至少一种选自于由钙、镁和锶组成的群组。

25. 权利要求 22、23 或 24 任一之中所述的催化剂,其中,该碱土金属是钙。

26. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该 FCC 催化剂组分由一种稀土金属组成,其数量在 0.0 到 2.0wt% 之间变化;优选是介于 0.6 到 1.0wt% 之间。

27. 权利要求 26 中所述的催化剂,其中,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钐、钐及其组合物组成的群组。

28. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,存在于该 FCC 催化剂组分中的沸石,选自于由 REY、REUSY、USY、beta 及其组合物组成的群组。

29. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该 FCC 催化剂组分由沸石组成,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;优选是介于 20 到 35wt% 之间。

30. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,在该 FCC 催化剂组分中,存在的粘土数量在 20 到 35wt% 之间变化。

31. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,在添加剂组分中,存在的沸石是一种中等孔径沸石,它选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 沸石及其组合物组成的群组。

32. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该添加剂组分由沸石组成,其数量在 20 到 55wt% 之间变化;更优选是介于 30 到 55wt% 之间。

33. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该添加剂组分进一步由磷化物组成;磷化物的数量范围在 4 到 16wt% 之内。

34. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该添加剂组分中,存在于的粘土数量在 15 到 30wt% 之间变化。

35. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,在该 FCC 催化剂组分中,该粘接剂由酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成。

36. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,在该添加剂组分中,该粘接剂由至少一种成分组成,该成分选自于由磷处理的粘土、一种酸处理的氧化铝和二氧化硅组成的群组。

37. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,存在于该 FCC 催化剂组分的粘接剂,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;更优选是介于 5 到 30wt% 之间。

38. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,在该添加剂组分中,存在的该粘接剂数量在 5 到 25wt% 之间变化。

39. 权利要求 35 和 36 中所述的催化剂,其中,该氧化铝是选自于由无定形凝胶、三氯化铝、拟薄水铝石氧化铝、 $\gamma$  型氧化铝及其混合物组成的群组。

40. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该粘土是至少一种选自于由高岭土和多水高岭土组成的群组。

41. 权利要求 22 中所述的催化剂,其中,该 FCC 催化剂比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。

42. 一种催化剂的制备工艺,用于权利要求 1 的流化床催化裂化工艺,它包括:

I. 制备一种 FCC 催化剂组分,通过

(a) 制备一种水性的均匀浆料,包括:

- 沸石 5 到 40wt%,

- 粘接剂 5 到 40wt%,

- 粘土 10 到 40wt%,以及

- 一种碱土金属前驱体 0.01 到 0.2wt%;所有比例均是相对于 FCC 催化剂组分的重量;

(b) 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;

(c) 把喷雾干燥的微球颗粒,分散在稀土元素盐类的混合物中,得到稀土金属交换的微球颗粒;并且

(d) 把稀土金属交换的微球颗粒,进行煅烧,得到一种干 FCC 催化剂组分;

II. 制备一种添加剂组分,通过

(a) 制备一种水性的均匀浆料,包括:

- 沸石(选自于由沸石和磷酸盐稳定的沸石组成的群组) 20 到 55wt%,

- 粘接剂 0 到 40wt%,以及一种碱土金属前驱体 0.01 到 2.0wt%;所有比例均是相对于添加剂组分的重量;

(b) 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;并且

(c) 把喷雾干燥的微球颗粒,进行煅烧,得到一种干的添加剂组分;并且

III. 混合单独制备的 FCC 催化剂和添加剂组分,得到一种权利要求 1 中的催化剂。

43. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,制备均匀浆料的方法步骤包括:单独制备每个成分含水浆料的步骤,以及在强烈搅拌的同时,混合它们的步骤。

44. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在 FCC 催化剂组分的制备步骤中,所用的沸石选自于由 REY、REUSY、USY 及其组合物组成的群组。

45. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钇、铒及其组合物组成的群组。

46. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在 FCC 催化剂组分的制备步骤中,所使用的粘接剂选自自由有机酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成的群组。

47. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在添加剂组分的制备步骤中,所用的沸石选自自由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 及其组合物组成的群组。

48. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在添加剂组分的制备步骤中,所用的沸石是使用一种磷化物源稳定处理的。

49. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,该磷化物是至少一种选自自由磷酸、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵及其混合物组成的群组。

50. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在制备添加剂的步骤中,所用的粘接剂包括至少一种成分,它选自自由粘土、磷处理的粘土、酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成的群组。

51. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,在 FCC 催化剂和添加剂组分中的碱土金属,是在它们的制备过程中引入的。

52. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,该碱土金属被浸渍到喷雾干燥的 FCC 催化剂和添加剂组分之上。

53. 权利要求 51 和 52 中所述的工艺,其中,该碱土金属是至少一种选自自由钙、镁、锶组成的群组;优选是钙。

54. 权利要求 42 中所述的工艺,其中,该 FCC 催化剂组分比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。

## 催化剂 / 添加剂的工艺和组成物, 用于降低流化床催化裂化(FCC) 过程中的燃料气收率

[0001] 发明的领域:

[0002] 本发明涉及到一种工艺, 该工艺用于制备流化床催化裂化(FCC) 催化剂和一种添加剂, 它们用于高沸点石油原料的裂化。

[0003] 背景和现有技术的探讨:

[0004] 人们已经发现, 在石化和炼油工业中, FCC 催化剂和添加剂已经广泛地应用于提高炼油厂的盈利能力。采用 FCC 催化剂, 把由高沸程和较高分子量烃类馏分油组成的低价值原油, 裂化成为更高价值的产品, 例如液化石油气(LPG)、汽油和柴油。自从引入沸石基 FCC 催化剂, 代替常规使用的酸浸出粘土、人造和天然的二氧化硅 - 氧化铝催化剂以来, 人们已经注意到在炼油工业中, 在沸石基 FCC 催化剂的设计和配方发生了明显的革命性变化。根据不同的裂化工艺条件和需要的特定产品来设计 FCC 催化剂, 已经成为炼油厂的主流趋势。

[0005] 除了设计 FCC 催化剂之外, 把不同的裂化催化剂 - 添加剂, 与 FCC 催化剂相结合使用, 以便得到具有不同性能和特性的不同产品, 在各类研究机构之中, 也已经引起极大的兴趣。例如, 使用五员环型(pentasil) 沸石基添加剂, 提高 LPG 和汽油组分的辛烷值。使用 SO<sub>x</sub> 添加剂降低硫排放。采用 CO- 促进剂限制 CO 排放。利用塔底裂化添加剂, 减少塔底残留物。

[0006] 在 LPG 的生产中, 在增加 LPG 产量及 / 或提高汽油的辛烷值方面, 裂化催化剂 - 添加剂起着重要的作用。但是, 它也产生了更多的燃料气。由于反应塔旋风分离器的速度限制, 燃料气可能限制 FCC 的操作。

[0007] 此外, 越来越多地使用更便宜的原料, 例如重油 / 渣油 / 机会原油, 这也有利于产生更多的燃料气。

[0008] 这是因为, 重油原料除了裂化性能较差之外, 大家也都知道, 金属和碱性氮化物都能使 FCC 催化剂中毒。它们都被浓缩在粗柴油的较重端成分中, 尤其是在渣油中。在大分子烃类内存在的这些毒物, 沉积在 FCC 催化剂之上, 因此, 使得 FCC 催化剂和添加剂失活。这导致产生更多的燃料气和石油焦, 最终降低总体的转化率。较高的燃料气收率, 经常触及反应塔旋风分离器的速度极限, 这导致 FCC 装置在较低的苛刻度操作, 例如较低的提升管温度。类似地, 较高的石油焦收率, 导致较高的再生器温度, 这降低了装置的转化率。

[0009] 因此, 人们一直觉得存在着一种必要性, 即, 开发一种 FCC 催化剂 / 添加剂体系, 它能够大大降低燃料气产量, 而不影响通用裂化产品的产率结构。因此, 满足 LPG、汽油和柴油的要求, 而且同时, 降低不想要的塔底产物和澄清油浆(CSO)。

[0010] 美国专利 4, 451, 355 公开了一种工艺, 它在一种含钙的裂化催化剂, 例如, 钙 - 钛、钙 - 锆、钙 - 钛 - 锆的氧化物及其混合物存在的情况下, 把含有相当高钒浓度的烃油进料, 转化成轻油产品。但是, 在美国专利 4, 451, 355 公开的工艺中, 其范围局限于在催化裂化工艺中, 钝化沉积在催化剂上的钒。并未提及燃料气的生产。

[0011] 美国专利 5, 260, 240 公开了一种工艺, 通过添加一种含有负载金属催化剂的钙添

加剂,对裂化催化剂中镍和钒的反应性进行钝化。该工艺采用一种由白云石和海泡石材料制成的添加剂,用于在蒸汽存在的情况下,在高温下,从负载金属的 FCC 催化剂中提取钒和镍。人们发现,含钙添加剂提高了裂化催化剂的活性。

[0012] Escobar 等人(Applied catalysis A:General, 339 卷(2008 年)61-67 页),教导了在镍和钒金属不存在和存在的情况下,钙对超稳 Y 型沸石催化剂结焦形成的影响。通过预先用钙交换,把镍和钒浸渍在超稳 Y 型沸石上,制备不同的沸石样品。该催化剂样品用于在 500℃裂化正己烷。该研究表明,含钙催化剂与镍和钒结合使用,降低了结焦生成,并增加烯烃到链烷烃的比值。

[0013] Komatsu 等人(Applied catalysis A:General, 第 214 卷(2001 年)103-109 页),公开了正庚烷在钙交换镁碱沸石型沸石催化剂上的裂化。 $\text{Ca}^{2+}$  交换的镁碱沸石催化剂产生较高的烯烃选择性,因为来自缺氢化学物上的二次氢化物转移反应更少。它还公开,因为存在  $\text{Ca}^{2+}$  交换的镁碱沸石,抑制了结焦生成。

[0014] Letsch 等人(Oil&Gas journal, 11 月 29 卷(1982 年), 59-68 页)公开了在 FCC 催化剂上,碱/碱土金属污染物,例如钠、钾、钙和镁的影响。钠和钾的存在,与钙和镁相比,对于裂化典型化合物——十六烷,在很大程度上降低了催化剂的活性。但是,该研究并未提及采用所述的改进对产品选择性的影响。

[0015] 现有技术的目前状态是,在教导中均未提及钙对产品选择性的效果,以及对燃料气收率的影响,尤其是不存在污染物金属时。

[0016] 因此,本发明的目的是开发一种含碱土金属的 FCC 催化剂和添加剂,用于一种烃类原料的裂化,尤其是当不存在污染物金属时,用于降低燃料气的产量,而不改变裂化产品的收率。

[0017] 本发明的目的:

[0018] 本发明的目的是,提供一种 FCC 催化剂和一种添加剂、及其组成物的制备工艺。

[0019] 本发明另一个目的是,提供一种 FCC 催化剂和一种添加剂,用于裂化一种烃类原料,其中该原料含有较高沸点和较高分子量烃类。

[0020] 本发明仍有一个目的是,提供一种 FCC 催化剂和一种添加剂,用于裂化一种烃类原料,其目的是提高裂化产品的产量。

[0021] 本发明尚有一个目的是,提供一种 FCC 催化剂和一种添加剂,用于裂化一种烃类原料,其目的是降低燃料气的产量,而不改变裂化产品收率。

[0022] 发明的概述:

[0023] 根据本发明,提供一种工艺,用于裂化较高沸点的石油原料,得到较少的干气,而不影响液化石油气(LPG)、轻烯烃和汽油产品的收率;所述的工艺由下列步骤组成:

[0024] 在适合流化床催化裂化的反应条件下,使所述的原料,接触一种下列组成的催化剂(a)一种 FCC 催化剂组分;以及(b)一种添加剂组分,其中,每个所述的组分单独包括:

[0025] 一种沸石,数量变化在 5 到 60wt% 之间;

[0026] 一种粘土,数量变化在 10 到 40wt% 之间;

[0027] 一种粘接剂,数量变化在 0 到 40wt% 之间;以及

[0028] 一种碱土金属,数量变化在 0.01 到 2.0wt% 之间,所有比例均是相对于所述组分的重量。

- [0029] 通常,在催化剂中存在的碱土金属,其优选数量范围是 0.01 到 1.0wt%。
- [0030] 通常,该碱土金属是至少一种选自于由钙、镁和锶组成的群组。
- [0031] 优选地,该碱土金属是钙。
- [0032] 通常,该 FCC 催化剂组分由一种稀土金属组成,其数量在 0.0 到 2.0wt% 之间变化;优选是介于 0.6 到 1.0wt% 之间。
- [0033] 通常,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钇、铽及其组合物组成的群组。
- [0034] 通常,在该 FCC 催化剂组分中,存在于的沸石选自于由 REY、REUSY、USY、beta 及其组合物组成的群组。
- [0035] 通常,该 FCC 催化剂组分由沸石组成,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;优选是介于 20 到 35wt% 之间。
- [0036] 通常,在该 FCC 催化剂组分中存在的粘土,其数量在 20 到 35wt% 之间变化;
- [0037] 通常,在添加剂组分中,存在的沸石是一种中等孔径沸石,它选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 沸石及其组合物组成的群组。
- [0038] 通常,该添加剂组分由沸石组成,其数量在 20 到 55wt% 之间变化;更优选是介于 30 到 55wt% 之间。
- [0039] 通常,该添加剂组分进一步由磷化物组成;磷化物的数量范围在 4 到 16wt% 之内。
- [0040] 通常,该添加剂组分中,存在于的粘土数量在 15 到 30wt% 之间变化。
- [0041] 通常,在该 FCC 催化剂组分中,该粘接剂由酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成。
- [0042] 通常,在该添加剂组分中,该粘接剂由至少一种成分组成,该成分选自于由磷处理的粘土、一种酸处理的氧化铝和二氧化硅组成的群组。
- [0043] 通常,存在于该 FCC 催化剂组分的粘接剂,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;更优选是介于 5 到 30wt% 之间。
- [0044] 通常,在该添加剂组分中,存在的粘接剂数量在 5 到 25wt% 之间变化。
- [0045] 通常,该氧化铝是选自于由无定形凝胶、三氢化铝、拟薄水铝石氧化铝、 $\gamma$  型氧化铝及其混合物组成的群组。
- [0046] 通常,该粘土是至少一种选自于由高岭土和多水高岭土组成的群组。
- [0047] 通常,该 FCC 催化剂比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。
- [0048] 通常,在一种所述进料的催化裂化工艺期间,采用该催化剂,减少燃料气产量的范围在 20 到 60wt%。
- [0049] 根据本发明,提供一种用于流化床催化裂化(FCC)的催化剂,它包括(a)一种 FCC 催化剂组分;以及(b)一种添加剂组分;每个所述的组分单独包括:
- [0050] i. 一种沸石,数量变化在 5 到 60wt% 之间;
- [0051] ii. 一种粘土,数量变化在 10 到 40wt% 之间;
- [0052] iii. 一种粘接剂,数量变化在 0 到 40wt% 之间;以及
- [0053] iv. 一种碱土金属,数量变化在 0.01 到 2.0wt% 之间,所有比例均是相对于所述组分的重量。

- [0054] 通常,存在的该碱土金属,其优选数量范围是 0.01 到 1.0wt%。
- [0055] 通常,该碱土金属是至少一种选自于由钙、镁和锶组成的群组。
- [0056] 优选地,该碱土金属是钙。
- [0057] 通常,该 FCC 催化剂组分由一种稀土金属组成,其数量在 0.0 到 2.0wt% 之间变化;优选是介于 0.6 到 1.0wt% 之间。
- [0058] 通常,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钇、铽及其组合物组成的群组。
- [0059] 通常,在该 FCC 催化剂组分中,存在于的沸石选自于由 REY、REUSY、USY、beta 及其组合物组成的群组。
- [0060] 通常,该 FCC 催化剂组分由沸石组成,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;优选是介于 20 到 35wt% 之间。
- [0061] 通常,在该 FCC 催化剂组分中存在的粘土,其数量在 20 到 35wt% 之间变化;
- [0062] 通常,在添加剂组分中,存在的沸石是一种中等孔径沸石,它选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 沸石及其组合物组成的群组。
- [0063] 通常,该添加剂组分由沸石组成,其数量在 20 到 55wt% 之间变化;更优选是介于 30 到 55wt% 之间。
- [0064] 通常,该添加剂组分进一步由磷化物组成;磷化物的数量范围在 4 到 16wt% 之内。
- [0065] 通常,该添加剂组分中的粘土,数量在 15 到 30wt% 之间变化。
- [0066] 通常,在该 FCC 催化剂组分中,该粘接剂由酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成。
- [0067] 通常,在该添加剂组分中,该粘接剂由至少一种成分组成,该成分选自于由磷处理的粘土、一种酸处理的氧化铝和二氧化硅组成的群组。
- [0068] 通常,存在于该 FCC 催化剂组分的粘接剂,其数量在 5 到 40wt% 之间变化;更优选是介于 5 到 30wt% 之间。
- [0069] 通常,在该添加剂组分中,存在的粘接剂数量在 5 到 25wt% 之间变化。
- [0070] 通常,该氧化铝是选自于由无定形凝胶、三氢化铝、拟薄水铝石氧化铝、 $\gamma$  型氧化铝及其混合物组成的群组。
- [0071] 通常,该粘土是至少一种选自于由高岭土和多水高岭土组成的群组。
- [0072] 通常,该 FCC 催化剂比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。
- [0073] 根据本发明,提供一种工艺,用于流化床催化裂化工艺催化剂的制备,它包括:
- [0074] I. 制备一种 FCC 催化剂组分,通过
- [0075] (a) 制备一种水性的均匀浆料,包括:
- [0076] - 沸石 5 到 40wt%,
- [0077] - 粘接剂 5 到 40wt%,
- [0078] - 粘土 10 到 40wt%, 以及
- [0079] - 一种碱土金属前驱体 0.01 到 0.2wt%; 所有比例均是相对于 FCC 催化剂组分的重量;
- [0080] (b) 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;

[0081] (c) 把喷雾干燥的微球颗粒,分散在稀土元素盐类的混合物中,得到稀土金属交换的微球颗粒;并且

[0082] (d) 把稀土金属交换的微球颗粒,进行煅烧,得到一种干 FCC 催化剂组分;

[0083] II. 制备一种添加剂组分,通过

[0084] (a) 制备一种水性的均匀浆料,包括:

[0085] - 沸石(选自于由沸石和磷酸盐稳定的沸石组成的群组) 20 到 55wt%,

[0086] - 粘接剂 0 到 40wt%,以及一种碱土金属前驱体 0.01 到 2.0wt%;所有比-例均是相对于添加剂组分的重量;

[0087] (b) 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;并且

[0088] (c) 把喷雾干燥的微球颗粒,进行煅烧,得到一种干的添加剂组分;并且

[0089] III. 混合单独制备的 FCC 催化剂和添加剂组分,得到一种用于流化床催化裂化工艺的催化剂。

[0090] 通常,制备均匀浆料的方法步骤包括:单独制备每个成分含水浆料的步骤,以及在强烈搅拌的同时,混合它们的步骤。

[0091] 通常,在 FCC 催化剂组分的制备步骤中,所用的沸石选自于由 REY、REUSY、USY 及其组合物组成的群组。

[0092] 通常,该稀土金属是至少一种选自于由镧、铈、钕、钐、钇、铽及其组合物组成的群组。

[0093] 通常,在 FCC 催化剂组分的制备步骤中,所使用的粘接剂选自于由有机酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成的群组。

[0094] 通常,在添加剂组分的制备步骤中,所用的沸石选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 及其组合物组成的群组。

[0095] 通常,在添加剂组分的制备步骤中,所用的沸石是使用一种磷化物源稳定处理的。

[0096] 通常,该磷化物是至少一种选自于由磷酸、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵及其混合物组成的群组。

[0097] 通常,在制备添加剂的步骤中,所用的粘接剂包括至少一种成分,它选自于由粘土、磷处理的粘土、酸处理的氧化铝、胶体二氧化硅及其组合物组成的群组。

[0098] 通常,在 FCC 催化剂和添加剂组分中的碱土金属,是在它们的制备过程中引入的。

[0099] 通常,该碱土金属被浸渍到喷雾干燥的 FCC 催化剂和添加剂组分之上。

[0100] 通常,该碱土金属是至少一种选自于由钙、镁、锶组成的群组;优选是钙。

[0101] 通常,该 FCC 催化剂组分比例与添加剂组分比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20wt% 之间变化。

[0102] 本发明的详细说明:

[0103] 因此,本发明设想一种 FCC 催化剂、一种添加剂及其相应的制备方法。本发明还设想它们随后的应用,用于裂解一种烃类进料,该进料含有较高分子量和较高沸点的烃类及/或烯烃汽油的石脑油原料,以便得到燃料气的较低收率,而不会影响通用裂化产品的转化率和收率,例如汽油、丙烯和 C<sub>4</sub> 烯烃。

[0104] 本发明的进一步目的是设想,在烃类进料的催化裂化工艺期间,一种碱土金属对降低多余燃料气产量的影响,而不会影响通用裂化产品的收率,因此,提供一种可行性,即,

加工含有较高沸点烃类的劣质烃类进料,得到较低的燃料气产量。

[0105] 在只有 FCC 催化剂存在的情况下,或者,在由 FCC 催化剂和一种添加剂组分组成的一种混合物存在的情况下,进行含烃进料的裂化。已知该添加剂组分与 FCC 催化剂的共同使用,能够增加该 FCC 催化剂的产品选择性。因此,本发明设想一种较高沸点进料的裂化工艺,其中,存在根据本发明制备的一种 FCC 催化剂与一种添加剂组分的混合物。此处所用的添加剂组分,是一种 LPG 促进添加剂,它是专门为了在催化裂化工艺过程中,减少干燃料气的额外生产而设计和混配的。

[0106] 在较高沸点石油进料的裂化中,所用的本发明 FCC 催化剂和添加剂组分,可以存在于同一催化剂颗粒内(简称为一体化催化剂),或者,存在于不同的催化剂颗粒内。在前者的情况下,在 FCC 催化剂的制备期间,加入该添加剂组分。而在后一种情况下,该 FCC 催化剂和添加剂组分单独制备,并且在裂化工艺期间,混合在一起。

[0107] 但是,人们发现,在同一催化剂颗粒内,由 FCC 催化剂和添加剂组分组成的一体化催化剂,与在不同颗粒内,由 FCC 催化剂和添加剂组分组成的催化剂相比较,具有较低的活性。

[0108] 根据本发明,存在于独立催化剂颗粒内的 FCC 催化剂和添加剂组分,单独制备,并且在较高沸点石油进料的催化裂化工艺期间,以预定的比例,混合在一起。

[0109] 此处使用的术语“FCC 催化剂”和“FCC 催化剂组分”是可互换使用的,以便互相包含,并且应不可认为是限制的意思。

[0110] 此处使用的术语“一种用于流化床催化裂化(FCC)工艺的催化剂”和“一种用于裂化较高沸点石油进料的催化剂”是可互换使用的,以便互相包含,并且不应认为是限制的意思。并且这些术语是指由一种 FCC 催化剂 /FCC 催化剂组分和一种添加剂组分的一种混合物。

[0111] 本发明的 FCC 催化剂和添加剂组分由沸石和非沸石基体组成。通常,非沸石基体由一种无机氧化物组成,该无机氧化物包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化铝-氧化硅及其混合物。该非沸石基体还包括一种或多种已知的各种粘土。加入到 FCC 催化剂和添加剂组分的该非沸石基体,已知起到粘接剂、填料或载体的作用。在本发明中使用的非沸石基体,通常起到粘接剂的作用。除了沸石和非沸石基体,本发明的 FCC 催化剂和添加剂组分进一步由一种作为活性组分的碱土金属组成。

[0112] 如前所述,本发明中用于裂解较高沸点石油进料的催化剂,通常是 FCC 催化剂和添加剂组分的一种混合物,其中,单独制备每一种所述的组分。

[0113] 根据本发明的第一方面,提供一种 FCC 催化剂的制备工艺;所述的工艺由下列步骤组成:

[0114] 1. 制备一种由沸石、粘土、粘接剂和一种碱土金属前驱体组成的含水均匀浆料;

[0115] 2. 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;

[0116] 3. 把所述的喷雾干燥微球颗粒,分散在稀土金属盐类的一种混合物中,得到稀土金属交换的微球颗粒;并且

[0117] 4. 把所述的稀土金属交换微球颗粒,进行煅烧,得到一种 FCC 催化剂的干燥微球。

[0118] 以一种非常特殊方式进行的该添加剂组分设计和混配,赋予添加剂组分某些物理性能;以一种特殊方式制备的、具有某些物理性能的添加剂组分,当与 FCC 催化剂结合使用

时,它与单独使用 FCC 催化剂或者使用一种不同的催化剂添加剂,所进行的工艺相比较,观察到一种未预料到的产物组成物变化。

[0119] 因此,本发明的发明人采用了一种完全不同的方法,用于制备该添加剂组分,以便提供为之某些物理性质。

[0120] 按照本发明的另一方面,提供一种添加剂组分的一种制备工艺;所述的工艺由下列步骤组成:

[0121] 1. 制备一种含水的均匀浆料,该浆料由一种沸石(选自于由沸石和磷酸盐稳定的沸石组成的群组)、粘接剂和一种碱土金属先驱体组成;

[0122] 2. 把该均匀浆料进行喷雾干燥,得到微球颗粒;并且

[0123] 3. 把所述的喷雾干燥微球颗粒,进行煅烧,得到一种添加剂组分的干燥微球。

[0124] 在本发明 FCC 催化剂的制备中,所用的沸石是一种大孔径沸石(孔径大于  $7\text{\AA}$ ),它选自于由 REY、REUSY、RE 及其组合物组成的群组。

[0125] 根据本发明的实施例之一,该 FCC 催化剂的沸石是一种高水热稳定性的 USY 沸石;通常,所述 USY 沸石的硅/铝比范围介于 5 到 7.2 之间。

[0126] 通常,在 FCC 催化剂中,沸石的比例在 5 到 60wt% 之间变化;优选是介于 5 到 40wt% 之间,并且,最优选是介于 20 到 35wt% 之间,这是基于 FCC 催化剂的总重量。

[0127] 与 FCC 催化剂制备所用的大孔径沸石相反, FCC 催化剂的添加剂组分优选由中等孔径沸石组成(孔径在 5 到  $6\text{\AA}$  范围内)。存在于添加剂组分中的较小粒径沸石,有利于线型烃选择性裂化成为较轻烯烃的。

[0128] 根据本发明,在添加剂组分的制备中,所用的中等孔径沸石选自于由 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-23 及其组合物组成的群组。

[0129] 通常,在添加剂组分中,中等孔径沸石的数量是 5 到 60wt% 范围内;优选在 20 到 55wt% 范围内,并且,最优选在 30 到 55wt% 范围内。

[0130] 中等孔径沸石的稳定,尤其是采用一种含磷化合物的 ZSM-5,据信,促进所得到催化剂的产品选择性和稳定性。因此,本发明添加剂组分中存在的中等孔径沸石,在用于制备添加剂组分之前,采用一种含磷化合物稳定处理。

[0131] 根据本发明的实施例之一,中等孔径沸石采用一种含磷化合物处理,该化合物选自于由磷酸、磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵及其组合物组成的群组。

[0132] 这种稳定的添加剂组分含有磷化物,其含量是 4 到 16wt%,这是基于添加剂组分的总重量,以测得的磷酸盐数量计。

[0133] 在本发明中,由沸石或磷化物稳定的沸石组成的浆料,进一步用一种粘接剂处理。该粘接剂包括无机氧化物材料,该材料选自于由氧化铝、二氧化硅、粘土及其组合物组成的群组。

[0134] 根据本发明的实施例之一,在 FCC 催化剂的制备中,所用的粘接剂是至少一种选自于由氧化铝、二氧化硅及其组合物组成的群组。

[0135] 通常,在 FCC 催化剂中,由氧化铝、二氧化硅及其组合物组成的粘接剂,其数量在 0 到 40wt% 范围内;优选在 5 到 40wt% 范围内,并且,更优选是在 5 到 30wt% 范围内。

[0136] 根据本发明的另一个实施例,在添加剂组分的制备中,所用粘接剂的至少一种至少一种选自于由氧化铝、二氧化硅、粘土、粘土-磷酸盐及其组合物组成的群组。

[0137] 通常,在添加剂组分中,由氧化铝、二氧化硅及其组合物组成的粘接剂,其数量在 0 到 40wt% 范围内;优选在 5 到 25wt% 范围内。

[0138] 通常,该氧化铝是选自于由氧化铝凝胶、三氯化铝、拟薄水铝石氧化铝、 $\gamma$  型氧化铝及其组合物组成的群组。

[0139] 在 FCC 催化剂和添加剂组分的制备中,所用的二氧化硅是胶体二氧化硅,其平均粒径范围是从 4nm 到约 90nm,其最低残留苏打含量低于约 0.3wt%。

[0140] 在混合之前,无机粘结剂浆料用一种酸处理,该酸选自于由矿物酸和有机酸组成的群组。这些酸包括但不限于硝酸、甲酸、乙酸及其组合物。

[0141] 但是,有机酸是代替矿物酸的优选酸类,因为存在于沸石晶格中的矿物酸残留物,例如氯化物、硫酸盐和硝酸根,可能危害金属设备和环境。

[0142] 在本发明的 FCC 催化剂和添加剂组分的制备中,所用粘土及 / 或磷化物处理粘土的比例在 10 到 40wt% 之间变化,这是分别基于 FCC 催化剂和添加剂组分的重量。

[0143] 根据本发明的实施例之一,在 FCC 催化剂中存在的粘土数量在 20 到 35wt% 之间变化,这是基于 FCC 催化剂的总重量。

[0144] 根据本发明的另一个实施例,在添加剂组分中存在的粘土、磷化物处理粘土及其组合物,其数量在 15 到 30wt% 之间变化,这是基于添加剂组分的总重量。

[0145] 制备均匀浆料的工步包括:单独制备每个成分含水浆料的方法步骤,以及在强烈搅拌的同时,混合它们的步骤。浆料的混合没有明确的顺序。可以用任何顺序混合组分浆料。

[0146] 根据本发明的实施例之一,每个单独成分的含水浆料,按照粘土、二氧化硅、氧化铝,然后沸石的顺序混合。

[0147] 根据本发明的另一个实施例,每个单独成分的含水浆料,按照粘土、二氧化硅、沸石,然后氧化铝的顺序混合。

[0148] 根据本发明的再一个实施例,每个单独成分的含水浆料,按照粘土、氧化铝、沸石,然后二氧化硅的顺序混合。

[0149] 根据本发明的还有一个实施例,每个单独成分的含水浆料,按照二氧化硅、氧化铝、沸石,然后粘土的顺序混合。

[0150] 由本发明的发明人,对裂化催化剂设计进行了全面的和透彻的研究,其目的是开发一种 FCC 催化剂和一种添加剂,用于在烃类进料的催化裂化工艺期间,减少干燃料气的额外生产。根据上述特定的目标,本发明的发明人设计了一种与碱土金属结合的 FCC 催化剂和添加剂,以及它们在裂化烃类原料方面的后续应用,更具体地说,裂化一种由较高沸点烃类组成的劣质原料。

[0151] 碱土金属可以在 FCC 催化剂和添加剂组分的制备期间引入。作为替代,它可以被浸渍到喷雾干燥的 FCC 催化剂和添加剂组分上。

[0152] 根据本发明的实施例之一,FCC 催化剂和添加剂组分中的碱土金属,在它们的制备方法步骤期间引入。

[0153] 根据本发明的另一个实施例,碱土金属被浸渍到喷雾干燥的 FCC 催化剂和添加剂组分之上。

[0154] 通常,在 FCC 催化剂和添加剂组分制备中,所用的碱土金属前驱体是一种碱土金

属的盐,它包括但不限于硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐或由盐制备的氢氧化物。

[0155] 根据本发明,碱土金属的盐选自于由钙盐、镁盐、锶盐及其组合物组成的群组;优选是钙金属。

[0156] 通常,在 FCC 催化剂中存在的钙,其比例在 0.01 到 2.0wt% 之间变化,这是基于 FCC 催化剂的重量。

[0157] 通常,在添加剂组分中存在的钙,其比例在 0.01 到 2.0wt% 之间变化,这是基于添加剂组分的重量。

[0158] 由一种沸石或磷酸盐稳定的沸石、二氧化硅、氧化铝、粘土,以及可选的一种碱土金属前驱体组成的、每个成分的含水浆料,在强烈搅拌的同时,进行混合之后,从而得到均匀浆料。均匀浆料的喷雾干燥过程,分别得到每个所述组分的微球颗粒。

[0159] 得到的每个所述组分微球颗粒,进一步在温度 500°C 煅烧 1 小时,分别得到每个所述组分的微球颗粒。

[0160] 在本发明的 FCC 催化剂中存在的大孔径沸石,优选是一种稀土金属交换的沸石。稀土金属交换步骤,既可以在制备 FCC 催化剂之前进行,也可以在后来,在 FCC 催化剂的喷雾干燥微球颗粒上面进行。

[0161] 根据本发明,FCC 催化剂的喷雾干燥微球颗粒,进一步进行金属交换工艺步骤。其中,把喷雾干燥的 FCC 催化剂在 70 到 90°C 高温下,分散到一种稀土金属硝酸盐溶液的混合物中,分散时间 30 到 60 分钟。

[0162] 在金属交换过程中所用的稀土金属盐类,通常,选自于一个群组,该群组包括但不限于镧、铈、钕、钐、钇和铽的硝酸盐或其组合物。

[0163] 一旦完成交换过程,该 FCC 催化剂的稀土金属交换微球颗粒用水洗涤,以除去那里存在的多余硝酸盐。在稀土交换之前,FCC 催化剂的喷雾干燥微球颗粒用铵离子( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ) 进行交换。

[0164] 通常,在 FCC 催化剂中存在的稀土金属氧化物,其数量在 0.5 到 2.0wt% 之间变化;优选是介于 0.6 到 1.0wt% 之间,这是基于 FCC 催化剂的总重量。

[0165] 由本发明的工艺得到的 FCC 催化剂和添加剂组分,其平均粒径在 70 到 100 微米的范围内,其磨损指数在 3 到 5 的范围内。

[0166] 正如在此所述,FCC 催化剂和添加剂组分具有特殊用途,用于裂化烃类原料及 / 或 烯烃汽油石脑油原料,以便得到较低收率的燃料气,而不会影响通用裂化产品的产率结构,例如汽油、丙烯、LPG、更具体地说,LPG。

[0167] 分别由本发明的工艺,如此得到的 FCC 催化剂和添加剂组分,进一步在常压,在 800°C 到 820°C,使用 100% 蒸汽,进行水热失活。

[0168] 如前所述,根据本发明,裂化较高沸点石油原料所用的催化剂,是一种 FCC 催化剂和添加剂组分的混合物。本发明的 FCC 催化剂和添加剂组分,在一个固定式流化床微反应器内,以预定的重量比,进行混合。

[0169] 把水热失活后的 FCC 催化剂和添加剂混合物,在适合于裂化含烃原料的反应条件下,接触较高沸点石油进料。

[0170] 通常,该 FCC 催化剂比例与添加剂比例,两个比例之比的范围在 1.5 到 20 之间变化。

[0171] 本发明的微型反应器采用电加热,通常,使裂化催化剂床温保持在 540℃。

[0172] 为得到不同剂/油比(4:10)的裂化数据,把加氢处理的减压粗柴油(VGO),注入流化床内 30 秒。

[0173] 根据本发明的工艺,所制备的本发明 FCC 催化剂和添加剂混合物,足以降低燃料气产量,而不会影响通用裂化产品的产率结构,例如 LPG、轻烯烃和汽油。

[0174] 通常,由 FCC 催化剂和添加剂,以预定的重量比得到的混合物催化剂,用于 FCC 工艺时,在烃类进料的催化裂化工艺期间,降低燃料气产量的范围在 20 到 60% 之间。

[0175] 参考下面的实施例,对本发明进行进一步的说明。这些实施例只可视为是说明,不可视为用于限制本发明的范围。

[0176] 实施例 1:

[0177] 实施例 1 说明了一种 FCC 催化剂的制备工艺。

[0178] 把 333g 的 Pural SB 级拟薄水铝石氧化铝(烧失量 24wt%),与 533g 软化水(DM)混合。把 71g 乙酸(浓度 100%)加入其中,把氧化铝制成凝胶。向凝胶化的氧化铝浆料中,加入 1667g 胶体二氧化硅。在一个单独的步骤中,在在强烈搅拌的同时,把 824g 高岭粘土(烧失量 15wt%)与 824g 软化水混合,得到一种粘土浆。向得到的粘土浆中,加入二氧化硅-氧化铝浆料,并且强烈搅拌,得到一种均匀混合物。在一个单独的工艺步骤中,把硅铝摩尔比为 5.2-7.2 的 7778g 铵 USY 沸石(烧失量 10wt%),与 7778g 软化水制成一种浆料,并且磨成一种细糊,得到一种沸石浆。然后,在强烈搅拌的同时,把得到的沸石浆料与粘土-二氧化硅-氧化铝浆料混合 30min,得到一种均匀浆料。把该均匀浆料喷雾干燥,得到一种 FCC 催化剂的微球颗粒,其平均粒径(APS)范围在 70-100 微米。把喷雾干燥的催化剂,在 500℃ 煅烧 1h。测得的表观容积密度(ABD)和磨损指数(ASTM D5757),分别是 0.78g/cc 和 3。

[0179] 把 200g 煅烧后的 FCC 催化剂,与含有稀土硝酸盐的溶液,在温度 70-80℃,交换 1 小时。用热水洗涤稀土交换的材料。以除去多余的硝酸盐。在 120℃ 干燥过夜。然后,在 500℃ 煅烧 1 小时。该产品含有 0.54wt% 稀土氧化物(REO)和 0.28wt%Na<sub>2</sub>O。使用环烷酸钙盐,把钙浸渍在 FCC 催化剂上。然后,把钙浸渍后的 FCC 催化剂,在进行裂化反应之前,在常压下,在温度 800℃,使用 100% 蒸汽,进行水热失活 20 小时。用各种物理化学方法,表征如此制备的 FCC 催化剂。

[0180] 本发明的 FCC 催化剂,其物理化学性能如表 1 中所示。粒径分布和磨损指数表明,所述制备的催化剂适合于工业化的 FCC 装置。

[0181] 表 1:(无钙)FCC 催化剂的物理化学性能

[0182]

催化剂组分	无钙催化剂组分
表面积, m <sup>2</sup> /gm	
总表面积 (TSA)	336
沸石表面积 (ZSA)	226
化学分析, wt%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.37
Na <sub>2</sub> O	0.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0

[0183]

Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54
粒径分布, %	
<20 微米	0
<40 微米	4
<80 微米	67
平均粒径 (APS), 微米	71
磨损指数 (ASTM D5757) (在 5 小时内的损失, wt%)	3

[0184] 本发明的表 2 总结了 FCC 催化剂的钙, 对于催化剂总表面积、酸度和孔隙体积的影响。

[0185] 表 2: 钙浸渍催化剂的孔隙体积和酸度

参数	催化剂 (蒸汽处理)		
	0	0.5	1.0
钙, wt%	0	0.5	1.0
总表面积, m <sup>2</sup> /gm	165	149	137
沸石表面积, m <sup>2</sup> /gm	107	107	92
[0186] 沸石孔隙体积, cc/gm	0.049	0.049	0.042
总孔隙体积, cc/gm	0.203	0.187	0.180
总孔隙体积下降率, %	基础值	7.9	11.3
总酸度, mmol/gm	0.044	0.044	0.036
酸度下降率, mmol/gm	基础值	无	18

[0187] 从表 2 可见,随着钙含量从 0.0wt% 增加到 1wt%,催化剂的总表面积(TSA)从  $137\text{m}^2/\text{gm}$  下降到  $165\text{m}^2/\text{gm}$ 。但是,在 0.5wt% 以下时,总酸度没有下降,但是当催化剂上的钙含量增加到 1.0wt% 时,它略微下降。这是因为,在钙含量在 0.5wt% 以下时,沸石表面积(ZSA)没有变化。其后,随着钙含量增加到 1.0wt%,在沸石表面积(ZSA)受影响之后,酸度下降。此外,有趣的是,通过钙含量从 0.0wt% 变化到 0.5wt%,总孔隙体积(TPV)从  $0.203\text{cc}/\text{gm}$  下降到  $0.187\text{cc}/\text{gm}$ 。这种下降主要是由于基体孔隙体积的减少。这意味着,在较低的钙含量时,部分基体孔隙被填充。但是,在较高钙含量 1wt% 时,部分的基体和微孔都被钙填充,因为通过把钙含量提高到 1wt%,总孔隙体积(TPV)下降到  $0.180\text{cc}/\text{gm}$ 。

[0188] 实施例 2:

[0189] 实施例 2 说明了该 FCC 催化剂添加剂组分的一种制备工艺。

[0190] 把硅铝摩尔比为 30 的 1110g ZSM-5 沸石(烧失量 10wt%),用 1200g 软化水制成一种浆料,并且磨成一种细糊,得到一种沸石浆料。把磷酸一铵(2872g)溶解在 4830g 软化水中,并在恒定搅拌的同时,与 ZSM-5 沸石浆料混合,得到一种磷酸盐稳定的沸石。在一个单独的步骤中,把 131g 的 Pural SB 级氧化铝(烧失量 24wt%),与 431g 软化水(DM)混合,得到一种氧化铝浆料。然后,进一步用 10g 甲酸制成凝胶。类似地,把 424g 高岭粘土(烧失量 15wt%),用 338g 软化水制成一种浆料,且在保持强烈搅拌的同时,缓慢地加入 23.5g 正磷酸(浓度 85%)。

[0191] 在强烈搅拌的同时,把前面制备好的氧化铝凝胶、沸石-磷酸盐浆料、粘土-磷酸盐浆料和 1000g 酸性胶体二氧化硅混合在一起,得到均匀浆料。然后进行喷雾干燥。喷雾干燥的产品,在  $500^\circ\text{C}$  煅烧 1 小时。通过使用环烷酸钙盐作为前驱体,用钙浸渍添加剂产品,并且用各种物理化学性能表征。

[0192] 添加剂组分的物理化学特性如表 3 所示。

[0193] 表 3:无钙添加剂组分的物理化学性能

[0194]

物理化学性能	
表面积, m <sup>2</sup> /gm	
总表面积 (TSA)	140
沸石表面积 (ZSA)	110
化学分析, wt%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.70
Na <sub>2</sub> O	0.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.9
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0
粒径分布, %	
<20 微米	0
<40 微米	6

[0195]

<80 微米	53
平均粒径 (APS), 微米	77
磨损指数 (ASTM D5757) (在 5 小时内的损失, wt%)	3.5

[0196] 从本发明表 3 中所示的数据可以清楚地看出, 添加剂的所有物理化学性能, 例如粒径分布、磨损指数等, 都适合于在 FCC 装置中的用途。

[0197] 表 4: 钙浸渍对添加剂孔隙体积和酸度的影响

参数	添加剂 (蒸汽处理)		
	0	0.5	1
钙, wt%			
总表面积, m <sup>2</sup> /gm	170	166	148
沸石表面积, m <sup>2</sup> /gm	93	88	77
[0198] 沸石孔隙体积, cc/gm	0.042	0.040	0.0350
总孔隙体积, cc/gm	0.153	0.151	0.1360
总孔隙体积下降率, %	基础值	1.3	11.10
总酸度, mmol/gm	0.100	0.090	0.062
酸度下降率, mmol/gm	基础值	10	40

[0199] 从本发明表 4 中提供的数据可以清楚地看到, 该 FCC 添加剂的 TSA、ZSA、ZPV 和

TPV,在钙含量在 0.0 到 0.5wt% 变化时,均没有明显的变化。类似地,在钙含量低于 0.5wt% 时,该催化剂-添加剂的总酸度没有明显的变化。但是,在钙含量为 1.0wt% 时,TSA 下降范围是从 166 到 148m<sup>2</sup>/gm,ZSA 下降范围是从 88 到 77m<sup>2</sup>/gm,TPV 下降范围是从 0.151 到 0.136cc/gm,并且,ZPV 下降范围是从 0.040 到 0.035cc/gm。类似地,总酸度也下降了 40%。

[0200] 实施例 3:

[0201] 实施例 3 说明了 FCC 催化剂和添加剂的性能评价。

[0202] 根据本发明的实施例 1 和 2 制备的 FCC 催化剂和添加剂组分,分别在常压下,在温度 800℃,使用 100% 蒸汽,进行水热失活 20 小时。把预定比例为 75:25 的、水热失活后的 FCC 催化剂和添加剂混合物,装入一台固定式流化床微型反应器中。微型反应器采用电加热,使催化剂床温保持在 545℃。把加氢处理的减压粗柴油(VGO)注入到流化床 30 秒,得到不同催化催化剂/油比(Cat/Oil)(4-10)的裂化数据。

[0203] 在 FCC 催化剂/添加剂存在的情况下,在进行的烃类进料裂化过程期间,在固定转化率 76wt% 时的产品选择性,如本发明的表 5 所示。

[0204] 表 5:在转化率为 76wt% 时的产品选择性,

[0205]

参数	基本情况	钙掺杂的情况	
		0.5	1.0
钙, wt%			
产率结构 (wt%)			
转化率 (wt%)	76	76	76
可燃气体	4.8	4.6	2.9
总液化石油气	39.4	40	37
液化石油气 (不含 C <sub>3</sub> )	22.95	23.2	21.5
丙烯	16.45	16.8	15.5
汽油	28.3	27.6	31.65
轻循环油 (LCO)	16.5	16.6	16.6
澄清油浆 (CSO)	7.5	7.4	7.4
石油焦	3.5	3.8	4.45
催化剂/油比	8.2	8.6	9.2
在催化剂/油比为 8.2 时的 转化率	76	75	74

[0206] 根据实验数据(参考表 5)可以清楚地看出,当催化剂中存在钙的浓度为 1.0wt%,在恒定转化率 76wt% 时,燃料气收率从 4.8% 下降到 2.9%。一旦进一步把钙含量增加到 1.0wt%,LPG 和丙烯下降占主导地位,汽油生成率从 28.3wt% 增加到 31.65wt%。即使钙浓度为 1.0wt%,LCO 和 CSO 的生成率变化也不很明显。还观察到,在剂/油比固定为 8.2,随着

钙含量从 0 增加到 1.0wt%，转化率从 76 下降到 74wt%。

[0207] 从 TPD 和表面积 / 孔隙体积测量研究中 (参见附图的表 2 和 4)，本发明人已经观察到，钙含量在 1wt% 时，燃料气和 LPG 包括丙烯下降，是因为 ZSM-5 添加剂酸性中心的明显减少。酸性中心的减少，还因为在负载 1wt% 钙时，沸石和基体空隙都下降。

[0208] 因此，根据该目标，可以改变 FCC 催化剂和添加剂上的钙，得到较少的燃料气和较多的汽油，而不改变不想要的产品，例如 LCO 和 CSO。

[0209] 工业化 FCC 催化剂在热平衡条件下工作。在本发明的表 6 中，概括了估计的热平衡收率。

[0210] 表 6 : 估计的热平衡收率

[0211]

参数	基本情况	钙掺杂的情况	
		0.5	1.0
钙, wt%			
产率结构 (wt%)			
干气 (wt%)	4.09	3.59	2.0
总液化石油气	29.84	29.88	26.62
液化石油气 (不含 C <sub>3</sub> )	20.12	20.09	18.06
丙烯	9.72	9.79	8.54
汽油	39.88	39.70	43.74
轻循环油	13.37	13.73	14.20
澄清油浆	7.38	7.69	8.12
石油焦	5.44	5.41	5.32
转化率	79.25	78.58	77.68
在催化剂/油比为 8.2 时的转化率	76	75	74
工艺条件			
提升管出口温度, °C	545	545	545
反应器压力, kg/cm <sup>2</sup> (g)	2.82	2.82	2.82
催化剂/油比	10.28	10.25	9.96

[0212] 根据本发明的表 6，可以看出随着钙含量从 0.5 增加到 1.0wt%，装置转化率略微减少。随着催化剂上的钙含量增加到 1.0wt%，干气产量明显降低了 2.09wt%。随着钙含量增加到 1.0wt%，LPG 和丙烯下降占主导地位。但是，汽油生成率从基准值 39.9wt% 增加到 43.7%。在钙浓度为 0.5wt%，LCO 和 CSO 的生成率变化也很不明显，但是，在钙含量为 1.0wt%，LCO 从

基础值 13.4% 增加到 14.2%。从表 6 可以看出,采用含有 1wt% 钙的催化剂和添加剂时,有价值的产品(即 LPG+ 汽油)从基础值 69.7wt%,增加到 70.3wt%。换句话说,使用含钙的催化剂和添加剂,通过减低干气的生产,在反应塔旋风分离器内产生缓冲作用。因此,带有反应塔旋风分离器速度限制的 FCC 装置,可以使用本发明中公开的催化剂和添加剂,生产较高价值的产品。

[0213] 技术优势:

[0214] 本发明的技术优势在于提供一种制备工艺,制备 FCC 催化剂和一种添加剂以及组成物,并且,用于裂化一种烃类进料,该烃类进料含有较高沸点和较高分子量的烃类,包括:

[0215] 1. 降低燃料气的产量,而不改变高价值裂化产品的收率,例如汽油,液化石油气和柴油。使用含钙的 FCC 催化剂和添加剂,在反应塔旋风分离器内产生缓冲作用,使得在反应塔旋风分离器速度限制范围内,以高苛刻度方式操作。

[0216] 2. 裂化含有较高沸点和较高分子量烃类(劣质)的烃类原料,得到较低的燃料气的产量。

[0217] “只要是规定一个数值范围,分别比低于或高于该规定范围最低和最高数值 10% 之内的数值,也包括在本发明的范围内”。

[0218] 同时,对于这些优选实施例,此处应该特别强调,它应该被理解为:在不背离本发明原则的条件下,可以增加许多的优选实施例,也可以对优选实施例进行许多变化。对本发明优选实施例的这些和其它改变,对于此处所公开的本专业技术人员将是显而易见的。因此,应该被明确地理解成:前述说明事宜应该被视为仅仅用于说明本发明,并非作为限制条件。