



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105828932 B

(45)授权公告日 2020.06.23

(21)申请号 201480068810.9

(72)发明人 R·麦圭尔 G·M·史密斯

(22)申请日 2014.12.11

B·耶尔马兹

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

申请公布号 CN 105828932 A

11247

(43)申请公布日 2016.08.03

代理人 张蓉珺 林柏楠

(30)优先权数据

(51)Int.CI.

14/134,614 2013.12.19 US

B01J 21/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B01J 29/06(2006.01)

2016.06.16

C10G 11/05(2006.01)

C10G 25/03(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/US2014/069771 2014.12.11

US 6110357 A,2000.08.29,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 2003/0209468 A1,2003.11.13,

W02015/094908 EN 2015.06.25

US 4430199 ,1984.02.07,

(73)专利权人 巴斯夫公司

审查员 程远梅

地址 美国新泽西州

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

含有氧化硼的FCC催化剂组合物

(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非沸石组分和一种或多种氧化硼组分的粒子。在实施方案中,该FCC催化剂组合物含有沸石组分和任选稀土组分和过渡氧化铝。FCC催化组合物可包含与含有第二基质组分和沸石的第二粒子类型混合的含有一种或多种氧化硼组分和第一基质组分的第一粒子类型。该FCC催化剂组合物可用于裂化烃进料,特别是含有高V和Ni的渣油进料,以产生较低的氢气和焦炭产率。

1. 一种用于裂化烃的流化催化裂化(FCC)催化剂组合物,所述FCC催化剂组合物包含:含有非沸石组分、一种或多种活动的氧化硼组分的FCC相容无机粒子和裂化粒子,与没有该一种或多种活动的氧化硼组分的FCC催化剂组合物相比,所述FCC催化剂组合物在含金属FCC进料的裂化过程中有效降低焦炭和氢气产率;并且其中该活动的氧化硼组分在FCC期间钝化具有高金属含量的FCC进料,其中所述氧化硼组分以所述组合物的0.005重量%至8重量%的量存在。
2. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述裂化粒子包含20重量%至95重量%的沸石组分。
3. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述非沸石组分选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、水合高岭土、和海泡石。
4. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述非沸石组分选自高岭土。
5. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述非沸石组分选自尖晶石、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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、和氧化镁。
6. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述裂化粒子含有选自氧化钇、二氧化铈、氧化镧、氧化镨、氧化钕及其组合的氧化物。
7. 权利要求6的FCC催化剂组合物,其中所述氧化物是氧化镧,且氧化镧在氧化物基础上以所述FCC催化剂组合物的重量的0.5重量%至5.0重量%存在。
8. 权利要求6的FCC催化剂组合物,所述裂化粒子进一步包含以1重量%至35重量%存在的过渡氧化铝组分。
9. 权利要求2的FCC催化剂组合物,其中所述沸石与所述非沸石组分共生。
10. 权利要求2的FCC催化剂组合物,其中所述沸石组分与所述非沸石组分混合。
11. 权利要求1的FCC催化剂组合物,其中所述一种或多种氧化硼组分在所述裂化粒子上。
12. 一种用于裂化烃的FCC催化剂组合物,所述FCC催化剂组合物包含:包含一种或多种活动的氧化硼组分和第一基质组分的第一粒子类型和具有不同于第一粒子类型的组成的第二粒子类型,第二粒子类型包含第二基质组分和20重量%至95重量%的沸石组分,其中第一粒子类型和第二粒子类型混合在一起;并且其中该活动的氧化硼组分在FCC期间钝化具有高金属含量的FCC进料,其中所述氧化硼组分以所述组合物的0.005重量%至8重量%的量存在。
13. 权利要求12的FCC催化剂组合物,其中第一和第二基质组分包含非沸石材料,其中所述非沸石材料选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、水合高岭土、和海泡石。
14. 权利要求12的FCC催化剂组合物,其中第一和第二基质组分包含非沸石材料,其中所述非沸石材料选自高岭土。
15. 权利要求12的FCC催化剂组合物,其中第一和第二基质组分包含非沸石材料,其中所述非沸石材料选自尖晶石、粘土、二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、和二氧化硅-氧化铝。
16. 权利要求12的FCC催化剂组合物,其中所述一种或多种氧化硼组分在所述第二粒子类型上。

17. 一种在流化催化裂化条件下裂化烃进料的方法,所述方法包括使烃进料与权利要求1的FCC催化剂组合物接触。

18. 一种在流化催化裂化条件下裂化烃进料的方法,所述方法包括使烃进料与权利要求12的FCC催化剂组合物接触。

19. 一种制造流化催化裂化催化剂(FCC)组合物的方法,所述方法包括形成含有非沸石组分和一种或多种活动的氧化硼的粒子,其中所述氧化硼组分以所述组合物的0.005重量%至8重量%的量存在。

20. 权利要求19的方法,其中将所述一种或多种氧化硼浸渍到粒子上。

21. 权利要求19的方法,其中将所述一种或多种氧化硼与非沸石组分混合并喷雾干燥以形成粒子。

22. 权利要求19的方法,其中将所述一种或多种氧化硼加载在非沸石粒子上。

23. 权利要求19的方法,其中在粒子煅烧过程中将一种或多种氧化硼组分添加到非沸石粒子中。

24. 权利要求19的方法,其中所述非沸石材料选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、水合高岭土、和海泡石,所述粒子进一步包含与所述粒子原位共生的过渡氧化铝和沸石组分。

25. 权利要求19的方法,其中所述非沸石材料选自高岭土,所述粒子进一步包含与所述粒子原位共生的过渡氧化铝和沸石组分。

26. 权利要求19的方法,其中所述非沸石材料选自尖晶石、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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、和氧化镁,所述粒子进一步包含与所述粒子原位共生的过渡氧化铝和沸石组分。

27. 权利要求2的FCC催化剂组合物,其中沸石组分选自:沸石X;REX;沸石Y;超稳定Y;稀土交换Y;稀土交换USY;脱铝Y;超疏水Y;和脱铝富硅沸石。

28. 权利要求2的FCC催化剂组合物,其中沸石组分选自:沸石Y、ZSM-20、ZSM-5、沸石 β 、沸石L、八面沸石、和丝光沸石。

29. 权利要求2的FCC催化剂组合物,其中沸石组分包括沸石Y。

30. 权利要求28的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、水合高岭土、和海泡石。

31. 权利要求28的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自高岭土。

32. 权利要求28的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自尖晶石、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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、和氧化镁。

33. 权利要求29的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、水合高岭土、和海泡石。

34. 权利要求29的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自高岭土。

35. 权利要求29的FCC催化剂组合物,其中非沸石组分选自尖晶石、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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、和氧化镁。

含有氧化硼的FCC催化剂组合物

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。本发明更特别涉及包含用于改进在污染物金属存在下的催化性能的一种或多种氧化硼组分的流化催化裂化催化剂组合物。

背景技术

[0002] 催化裂化是商业上极大规模使用的石油炼制工艺。催化裂化(特别是流化催化裂化(FCC))常规用于将重质烃原料转化成更轻产品,如汽油和馏分油范围馏分(distillate range fractions)。在FCC工艺中,将烃原料注入FCC单元的提升管段,在此该原料在与从催化剂再生器循环到提升管-反应器的热催化剂接触时裂化成更轻、更有价值的产品。

[0003] 已经认识到,流化催化裂化催化剂要在商业上成功就必须具有商业可接受的活性、选择性和稳定性特征。其必须足够活性以提供经济上有吸引力的产率,对产生所需产品和不产生不想要的产品具有良好选择性,并且必须足够水热稳定和耐磨以具有商业上有用的寿命。

[0004] 过量焦炭和氢气在商业催化裂化工艺中不合意。这些产物的产率相对于汽油产率的甚至小幅提高也会造成显著的实际问题。例如,生成的焦炭量的增加会导致由在催化剂的高度放热再生过程中烧除焦炭而生成的热的不合意增加。相反,不足的焦炭产量也会破坏裂化工艺的热平衡。此外,在商业炼油厂中,使用昂贵的压缩机处理高容量气体,如氢气。因此,生成的氢气体积的增加会显著增加炼油厂的资本支出。

[0005] 裂化催化剂的裂化活性和汽油选择性的改进不一定齐头并进。因此,裂化催化剂可具有出色的高裂化活性,但如果该活性导致以汽油为代价高度转化成焦炭和/或气体,则该催化剂的效用有限。现有FCC催化剂中的催化裂化可归因于沸石和非沸石(例如基质)组分。沸石裂化倾向于汽油选择性的,而基质裂化倾向于较低的汽油选择性。

[0006] 近年来,由于原油的价格结构和可得性的变化,炼油工业已转向加工更大量的残油(渣油)和含渣油的进料。许多炼油商一直在其装置中加工至少一部分残油,有些现在运行全残油裂化项目。相对于轻质进料,加工渣油进料可极大地负向改变有价值产品的产率。除运行优化外,催化剂对产品分布具有很大影响。几个因素对渣油催化剂设计是重要的。如果该催化剂可将焦炭和氢气形成减至最低,具有高稳定性并将归因于渣油原料中的金属污染物的有害污染物选择性减至最低,则非常有利。

[0007] 渣油进料通常含有污染物金属,包括Ni、V、Fe、Na、Ca等。用于转化含有高Ni和V污染物的重质渣油进料的渣油FCC构成全球增长最快的FCC部门。Ni和V都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H₂和焦炭产率。除参与不想要的脱氢反应外,V伴随着其它重大问题,因为其在FCC条件下活动性很高并且其与沸石的相互作用破坏其骨架结构,这将其表现为提高的H₂和焦炭产率以及较低的沸石表面积保持率。如果该催化剂没有最优化的金属钝化体系,累积沉积在催化剂上的进料中的甚至少量(例如1-5ppm)污染物金属也会在FCC运行过程中造成高H₂和焦炭产率,这是炼油工业关注的重点。

[0008] 自60年代以来,大多数商业流化催化裂化催化剂含有沸石作为活性组分。此类催化剂呈含有活性沸石组分和高氧化铝、二氧化硅-氧化铝(铝硅酸盐)基质形式的非沸石组分的小粒子(被称作微球体)形式。通过两种常用技术之一将活性沸石组分并入该催化剂的微球体中。在一种技术中,使沸石组分结晶,然后在单独的步骤中并入微球体中。在第二种技术,原位技术中,首先形成微球体,然后使沸石组分在微球体本身中结晶以提供含有沸石和非沸石组分的微球体。多年来,全世界使用的很大比例的商业FCC催化剂由在通过喷雾干燥形成为微球体前已经以不同剧烈度煅烧的含高岭土的前体微球体通过原位合成制造。全文经此引用并入本文的美国专利No.4,493,902(“902专利”)公开了包含通过使钠Y沸石在由偏高岭土(metakaolin)和尖晶石构成的多孔微球体中结晶而形成的含有具有八面沸石结构的Y沸石的耐磨微球体的流化裂化催化剂的制造。’902专利中的微球体含有多于大约40%,例如50-70重量%Y沸石。此类催化剂可以通过使多于大约40%钠Y沸石在由两种或更多种不同相的化学反应性煅烧粘土,即偏高岭土(煅烧以发生与脱羟基作用相关联的强吸热反应的高岭土)和在比用于将高岭土转化成偏高岭土的条件更剧烈的条件下煅烧的高岭土粘土,即煅烧以发生特有的高岭土放热反应的高岭土粘土(有时被称作尖晶石形式的煅烧高岭土),的混合物构成的多孔微球体中结晶制造。这种特有的高岭土放热反应有时被称作通过其“特有的放热性”煅烧的高岭土。将含有这两种形式的煅烧高岭土粘土的微球体浸在碱性硅酸钠溶液中,将其加热直至所需量的具有八面沸石结构的Y沸石在微球体中结晶。

[0009] 含有二氧化硅-氧化铝或氧化铝基质的流化裂化催化剂被称作具有“活性基质”的催化剂。可以将这种类型的催化剂与含有未处理的粘土或大量二氧化硅的催化剂(其被称作“惰性基质”催化剂)相比较。就催化裂化而言,尽管选择性明显不利,但包含氧化铝或二氧化硅-氧化铝在某些情况下有益。例如在加工经加氢处理/脱金属的真空瓦斯油(加氢处理的VGO)时,通过裂化或“升级”最初太大以致无法进入沸石孔隙的严格界限(confines)内的较大进料分子的益处补偿非选择性裂化中的不利后果。一旦在氧化铝或二氧化硅-氧化铝表面上“预裂化”,较小分子随后可在该催化剂的沸石部分上进一步选择性裂化成汽油材料。尽管预计这种预裂化情形可能有利于渣油进料,但遗憾地,它们的特征在于被金属(如镍和钒)和在较低程度上被铁高度污染。当金属如镍沉积在高表面积氧化铝(如典型FCC催化剂中存在的那些)上时,其分散并充当用于该催化反应的高度活性中心,这导致形成污染物焦炭(污染物焦炭是指单独由污染物金属催化的反应产生的焦炭)和氢气。这种额外的焦炭超过炼油厂可接受的量。如果来自烃原料的金属污染物(例如Ni、V)沉积到催化剂上,则也可能发生催化剂活性或选择性的损失。这些金属污染物通过标准再生(燃烧)未除去,并促进高氢气、干煤气(dry gas)和焦炭含量并显著降低可制成的汽油量。

[0010] 美国专利No.4,192,770描述了恢复在催化裂化运行过程中被金属污染的裂化催化剂的选择性的方法。通过将硼添加到新鲜补充催化剂中或添加到在运行过程中的催化剂中来恢复该催化剂。这种方法的一个问题在于将硼直接置于催化剂上,这可能不利地影响催化剂材料。此外,通过处理已污染后的催化剂,这种方法致力于在问题发生后解决该问题。美国专利No.4,295,955采用通过复原已被金属污染的催化剂的类似方法。美国专利No.4,295,955还在实施例中显示,可以用硼处理新鲜催化剂以减少新鲜催化剂上的有助于不合意氢气产率的残余金属。美国专利Nos.5,5151,394和5,300,215公开了包含分子筛材料和磷酸硼基质的催化剂组合物。实施例声称,将磷酸硼添加到基质中不会改变物理性质

或耐磨性,但磷酸硼的添加在裂化工艺中产生具有更高辛烷值的汽油。

[0011] 尽管上述专利显示硼化合物用于处理污染的催化剂和减少催化剂材料上的残余金属的功用,但希望提供能将硼添加到在动态和变化的条件下的FCC工艺和单元中的材料。还希望提供可以在各种FCC单元条件和烃进料(例如含有大量过渡金属的进料,如渣油进料)下降低焦炭和氢气产率的FCC工艺和FCC催化剂组合物。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明的一个方面涉及一种用于裂化烃的流化催化裂化(FCC)催化剂组合物。下面列举各种实施方案。要理解的是,下列实施方案不仅可以如下文列举的那样组合,还可以在根据本发明的范围的其它合适的组合中。

[0014] 在实施方案1中,该催化剂组合物包含:含有一种或多种氧化硼组分的FCC相容无机粒子和裂化粒子,所述FCC催化剂组合物在含金属FCC进料的裂化过程中有效降低焦炭和氢气产率。

[0015] 实施方案2涉及催化剂组合物实施方案1的一种修改,其中所述一种或多种氧化硼组分以所述组合物的0.005重量%至8重量%的量存在。

[0016] 实施方案3涉及催化剂组合物实施方案1或2的一种修改,其中所述裂化粒子包含20重量%至95重量%的沸石组分。

[0017] 实施方案4涉及催化剂组合物实施方案1至3任一项的一种修改,其中所述FCC相容无机粒子包含非沸石组分。

[0018] 实施方案5涉及催化剂组合物实施方案1至4任一项的一种修改,其中所述非沸石组分选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石(mullite)、尖晶石、水合高岭土、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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。

[0019] 实施方案6涉及催化剂组合物实施方案1至5任一项的一种修改,其中所述裂化粒子含有选自氧化钇、二氧化铈、氧化镧、氧化镨、氧化钕及其组合的氧化物。

[0020] 实施方案7涉及催化剂组合物实施方案1至6任一项的一种修改,其中所述稀土组分是氧化镧,且氧化镧在氧化物基础上以所述FCC催化剂组合物的重量的0.5重量%至大约5.0重量%存在。

[0021] 本发明的实施方案8涉及催化剂组合物实施方案1至7任一项的一种修改,所述裂化粒子进一步包含以1重量%至35重量%存在的过渡氧化铝组分。

[0022] 实施方案9涉及催化剂组合物实施方案1至8任一项的一种修改,其中所述沸石与所述非沸石组分共生。

[0023] 实施方案10涉及催化剂组合物实施方案1至9任一项的一种修改,其中所述沸石组分与所述非沸石组分混合。

[0024] 实施方案11涉及催化剂组合物实施方案1至10任一项的一种修改,其中所述一种或多种氧化硼组分在所述裂化粒子上。

[0025] 本发明的另一方面涉及一种用于裂化烃的FCC催化剂组合物。因此,实施方案12涉及一种催化剂组合物,其包含:包含一种或多种氧化硼组分和第一基质组分的第一粒子类型和具有不同于第一粒子类型的组成的第二粒子类型,第二粒子类型包含第二基质组分和20重量%至95重量%的沸石组分,其中第一粒子类型和第二粒子类型混合在一起。

[0026] 实施方案13涉及催化剂组合物实施方案12的一种修改,其中第一和第二基质组分包含非沸石材料。

[0027] 实施方案14涉及催化剂组合物实施方案12或13任一项的一种修改,其中所述一种或多种氧化硼组分在第二粒子类型上。

[0028] 实施方案15涉及方法实施方案12至14任一项的一种修改,其中所述非沸石材料选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、尖晶石、水合高岭土、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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。

[0029] 本发明的另一方面涉及一种在流化催化裂化条件下裂化烃进料的方法。因此,实施方案16涉及一种方法,其包括使烃进料与催化剂组合物实施方案1至11任一项接触。

[0030] 本发明的另一方面涉及一种在流化催化裂化条件下裂化烃进料的方法。因此,实施方案17涉及一种方法,其包括使烃进料与催化剂组合物实施方案12至15任一项接触。

[0031] 本发明的另一方面涉及制造流化催化裂化催化剂(FCC)组合物的方法。因此,实施方案18涉及一种方法,其包括形成含有非沸石组分和一种或多种氧化硼的粒子。

[0032] 实施方案19涉及方法实施方案18的一种修改,其中将所述一种或多种氧化硼浸渍到粒子上。

[0033] 实施方案20涉及方法实施方案18或19的一种修改,其中将所述一种或多种氧化硼与非沸石组分混合并喷雾干燥以形成粒子。

[0034] 实施方案21涉及方法实施方案18至19任一项的一种修改,其中所述形成的粒子进一步包含分子筛。

[0035] 实施方案22涉及方法实施方案18至21任一项的一种修改,其中将所述一种或多种氧化硼加载在非沸石粒子上。

[0036] 实施方案23涉及方法实施方案18至22任一项的一种修改,其中在粒子煅烧过程中将一种或多种氧化硼组分添加到非沸石粒子中。

[0037] 实施方案24涉及方法实施方案18至23任一项的一种修改,其中所述非沸石材料选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、尖晶石、水合高岭土、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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,所述粒子进一步包含与所述粒子原位共生的过渡氧化铝和沸石组分。

[0038] 发明详述

[0039] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前,要理解的是,本发明不限于下列描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能有其它实施方案和以各种方式实施或进行。

[0040] 各FCC单元具有独特的容量和烃进料,这意味着需要含有不同硼量的各种含硼催化剂材料。例如,渣油进料具有比其它类型的烃进料高的金属含量,这可能需要比具有较低金属含量的其它烃进料多的硼。此外,甚至在相同的FCC单元中,该单元中的催化剂也随时间经过降解并可能希望提高或降低该单元中的硼量以应对特定时刻特定工艺的金属含量。烃进料的品质也会随时间经过改变,一些烃进料可能需要不同的硼含量以应对不同的金属含量。还希望提供在对添加到该单元中的材料施加硼时硼不与裂化粒子上的沸石直接接触的方法。硼对沸石具有有害作用,例如造成脱铝和/或结晶度的部分损失。希望提供可用于

各种FCC催化剂组合物的含硼添加剂,其应对在各种条件下的金属含量。特别希望提供通过使用含硼的固体、惰性、FCC相容无机粒子为各种FCC进料提供不同硼含量的方式,这也避免将硼材料直接施加到裂化粒子上。

[0041] 本文所用的“裂化粒子”是指含有传统上为实现更选择性的烃裂化反应以提供更想要的产品,如汽油、丙烯和LPG而存在的活性裂化组分的粒子。通常,用于实现更选择性的烃裂化反应的活性裂化组分包含分子筛,如沸石。将该活性裂化组分与基质材料,如二氧化硅或氧化铝以及粘土合并以提供所需机械特征,如耐磨性。要理解的是,该基质材料具有一定裂化活性,但基质材料的裂化选择性较低。本文所用的“FCC相容无机粒子”是在提供更有价值产品如汽油、丙烯和LPG中的选择性较低的粒子。粒子可以为微球体形式。

[0042] 本文所用的“活动”是指硼在FCC单元中的粒子类型内和之间移动的能力。

[0043] 因此,FCC相容无机粒子可以以FCC催化剂组合物的1重量%至40重量%存在。因此,存在FCC催化剂组合物的重量的60至99重量%的裂化粒子。基于FCC催化剂组合物的总重量计FCC相容无机粒子的量的实例包括1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、15%、20%、25%、30%、35%和40%。基于FCC催化剂组合物的总重量计裂化粒子的量的实例包括99%、98%、97%、96%、95%、94%、93%、92%、91%、90%、85%、80%、75%、70%、65%和60%。在一个或多个实施方案中,该FCC相容无机粒子含有该FCC相容无机粒子的0.005重量%至20重量%的一种或多种氧化硼。当添加到裂化粒子中时,存在的硼量在氧化物基础上为FCC单元中的FCC相容无机粒子和裂化粒子的总重量的0.005至8%。

[0044] 本发明的实施方案提供一种FCC催化剂组合物,其使用一种或多种氧化硼组分钝化金属,特别是镍。在加工被过渡金属污染的重质烃进料,特别是渣油进料时,氧化硼在流化催化裂化催化剂中作为捕获/钝化剂的存在带来较低的氢气和焦炭产率。钝化是指该硼组分降低或防止有害金属(如镍)的活性不利地影响FCC工艺的选择性的能力。本文提供了FCC催化剂、制造FCC催化剂的方法和裂化烃进料的方法。

[0045] 本发明的一个方面涉及一种用于裂化烃的流化催化裂化(FCC)催化剂组合物,所述FCC催化剂组合物包含FCC相容无机粒子和一种或多种氧化硼组分,所述FCC催化剂组合物有效地在烃裂化过程中降低焦炭和氢气产率。降低氢气产率在湿气压缩机有限的工艺中有益。在一个或多个实施方案中,该FCC相容无机粒子可包括偏高岭土、尖晶石、高岭土和莫来石的一种或多种。该FCC催化剂组合物通常为粒子,更具体为微球体形式,下文将进一步描述。

[0046] 如下文进一步论述,该非沸石材料也可以被称作基质材料。在本发明的一个实施方案中,FCC催化剂组合物包含基本由基质材料和一种或多种氧化硼构成的粒子。基本由基质材料和一种或多种氧化硼构成的这种组合物提供第一粒子类型。在一个实施方案中,这种第一粒子类型可以与现有FCC催化剂组合物一起使用以降低裂化过程中的焦炭和氢气产率。例如,第一粒子类型可以与第二粒子类型一起引入FCC单元,第二粒子类型包含非沸石组分、过渡氧化铝组分、沸石组分和稀土组分。

[0047] 作为提供第一粒子类型和第二粒子类型的替代方案,可以在包含含有非沸石组分、过渡氧化铝组分、沸石组分和稀土组分的粒子的FCC催化剂组合物中使用一种或多种氧化硼。在这种替代方法中,硼和活性FCC催化剂并入一体式粒子中。根据本发明的实施方案,当存在于该组合物中时,沸石组分以该催化剂组合物的20重量%至95重量%存在。

[0048] 因此,本发明的实施方案提供包含含有非沸石基质和一种或多种氧化硼组分的粒子的FCC催化剂组合物。提供两种单独的粒子类型能将含氧化硼的粒子按需要添加到该单元中的FCC催化剂组合物中以钝化具有高金属含量的进料。

[0049] 因此,本发明的实施方案提供使用氧化硼改性粒子的FCC催化剂组合物,根据一个或多个实施方案,其可以通过喷雾干燥莫来石、水合高岭土和合适的粘合剂(例如硅酸盐粘合剂)的混合物、然后用一种或多种如下所述的氧化硼组分改性该粒子制成。在一个或多个实施方案中,可以在喷雾干燥过程中添加硼。在该催化剂组合物包含含硼的单一粒子类型的实施方案中,该粒子还可包括过渡氧化铝和沸石。沸石可作为单独粒子在喷雾干燥过程中添加到该组合物中,或沸石可通过沸石的原位结晶共生在该粒子组合物中。该粒子可进一步包括稀土组分。因此,在本发明的一个实施方案中,提供含有非沸石组分、沸石、过渡氧化铝、稀土组分和一种或多种氧化硼组分的粒子。

[0050] 在另一实施方案中,如上所述,第一微球体类型包含非沸石基质和一种或多种氧化硼组分,且第二微球体类型包含非沸石基质、过渡氧化铝、沸石和稀土组分。

[0051] 根据一个或多个实施方案,提供表现出更高性能的催化剂组合物,其中活动的氧化硼物类防止污染物金属干扰催化剂选择性,并降低焦炭和氢气产率。

[0052] 关于本公开中所用的术语,提供下列定义。

[0053] 本文所用的术语“催化剂”或“催化剂组合物”或“催化剂材料”是指促进反应的材料。

[0054] 本文所用的术语“流化催化裂化”或“FCC”是指炼油厂中的一种转化工艺,其中将石油原油的高沸点高分子量烃馏分转化成更有价值的汽油、烯烃气体和其它产品。

[0055] 本文所用的术语“进料”或“原料”是指具有高沸点和高分子量的原油部分。在FCC工艺中,将烃原料注入FCC单元的提升管段,在此该原料在与从催化剂再生器循环到提升管-反应器的热催化剂接触时裂化成更轻、更有价值的产品。

[0056] “裂化条件”或“FCC条件”是指典型的FCC工艺条件。典型的FCC工艺在450°C至650°C的反应温度下进行,催化剂再生温度为600°C至850°C。在提升管反应器的底部将热的经再生的催化剂添加到烃进料中。可以用提升气体促进固体催化剂粒子的流化。该催化剂汽化并将进料过热至所需裂化温度。在催化剂和进料的上行过程中,进料裂化且焦炭沉积在催化剂上。结焦催化剂和裂化产物在该反应器容器顶部离开提升管并进入固体-气体分离系统,例如一系列旋风分离器。将裂化产物分馏成一系列产品,包括气体、汽油、轻瓦斯油和重循环瓦斯油。一些更重的烃可以再循环到该反应器。

[0057] 本文所用的术语“渣油”是指具有高沸点和高分子量并通常含有污染物金属,包括Ni、V、Fe、Na、Ca等的原油部分。污染物金属(特别是Ni和V)对催化剂活性和性能具有有害作用。在一些实施方案中,在渣油进料操作中,Ni和V金属之一积聚在催化剂上且该FCC催化剂组合物有效降低镍和钒在裂化过程中的有害作用。

[0058] 本文所用的术语“一种或多种氧化硼组分”是指存在多种氧化硼物种。例如,在一个或多个实施方案中,氧化硼组分可包括在三面体环境(例如B₀₃)和四面体环境(例如B₀₄⁻)中的氧化硼。可以通过硼核磁共振(¹¹BNMR)分析中的峰变化观察与含Ni和其它金属的FCC催化剂反应后氧化硼物类的化学组成的差异。据信,氧化硼可与过渡金属(如Ni和V)相互作用,并通过形成金属-硼酸盐(例如Ni-硼酸盐)络合物而抑制过渡金属的脱氢活性,这

导致烃裂化过程中的焦炭和氢气产率降低。但是,由于氧化硼在典型FCC条件下可活动,捕获机制不同于过渡氧化铝。

[0059] 本文所用的“粒子”可以是可通过喷雾干燥获得的微球体形式。如技术人员理解,微球体不必是完美球形。

[0060] 本文所用的术语“非沸石组分”是指不是沸石或分子筛的FCC催化剂的组分。本文所用的非沸石组分可包含粘合剂和填料。术语“非沸石组分”可与术语“基质材料”互换使用。根据一个或多个实施方案,“非沸石组分”可选自高岭石、埃洛石、蒙脱石、膨润土、绿坡缕石、高岭土、非晶高岭土、偏高岭土、莫来石、尖晶石、水合高岭土、粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、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。

[0061] 本文所用的术语“分子筛”是指包含基于含有通常四面体型位点的氧离子大三维网络的骨架的材料。本文所用的术语“沸石”是指具有基于氧离子大三维网络的骨架的结晶铝硅酸盐形式并具有基本均匀的孔隙分布的分子筛。

[0062] 本文所用的术语“原位结晶”是指如例如美国专利Nos. 4,493,902和6,656,347中所述沸石直接在微球体上/中生长或共生并与基质或非沸石材料紧密结合的过程。“过渡氧化铝”被定义为是作为在谱的一端上的三水铝石(gibbsite)、三羟铝石(bayerite)、勃姆石(boehmite)、拟薄水铝石(pseudoboehmite)和诺三水铝石(nordstrandite)热力学稳定相和在另一端的 α 氧化铝或刚玉之间的中间体的任何氧化铝。这样的过渡氧化铝可以被视为亚稳相。转换序列的流程图可见于教科书:Oxides and Hydroxides of Aluminum, K. Wefers 和 C. Misra著;Alcoa Technical Paper No. 19, 修订版;版权Aluminum Company of America Laboratories, 1987。

[0063] 包括沸石组分的FCC催化剂组合物具有催化活性的结晶铝硅酸盐材料,例如结晶在包含非沸石材料的微球体上或其中的大孔沸石。大孔沸石裂化催化剂具有大于大约7埃有效直径的开孔。传统的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,该FCC催化剂包含含有选自沸石Y、ZSM-20、ZSM-5、沸石 β 、沸石L;和天然存在的沸石,如八面沸石、丝光沸石等的结晶铝硅酸盐材料和非沸石组分的催化微球体。可以对这些材料施以传统处理(如煅烧和与稀土离子交换)以提高稳定性。

[0064] 可以根据经此引用并入本文的美国专利No. 6,716,338中描述的技术制备包含水合高岭土粘土和/或偏高岭土、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粒子(例如微球体)。例如,可以通过使所需量的钠Y沸石在由两种不同形式的化学反应性煅烧粘土(即偏高岭土和尖晶石)的混合物构成的多孔微球体中结晶制造该催化剂。将含有这两种形式的煅烧高岭土粘土的微球体浸在碱性硅酸钠溶液中,将其加热直至最大可得量的Y沸石在微球体中结晶。根据本发明的实施方案的沸石量为该FCC催化剂组合物的重量的按重量计20%至95%,或30%至60%,或30%至45%。

[0065] 含氧化硼的粒子的制备

[0066] 如上所述,可以使用第一和第二粒子类型提供该FCC催化剂组合物。或者,可以提供可将硼并入单一粒子类型中的FCC催化剂组合物(一体式粒子—一种或多种氧化硼组分、非沸石组分、沸石组分和任选一种或多种过渡氧化铝组分和稀土组分)。在使用单一粒子类

型的FCC催化剂组合物中,可以以各种方式并入硼。在一个或多个实施方案中,将硼置于一体式粒子上以使硼与该粒子上的沸石分开。

[0067] 例如,可以通过用硼浸渍基质制备含氧化硼的粒子。本文所用的术语“浸渍”是指使含硼溶液进入材料(如非沸石组分或沸石)的孔隙中。在一个或多个实施方案中,如下文在第二粒子类型的制造中进一步描述,使用美国专利Nos.5,559,067和6,716,338中描述的方法制造粒子。可以在粒子制造过程中在该工艺的各种阶段并入氧化硼。例如,可以在粒子形成过程中,如在喷雾干燥过程中,在粒子形成后,如在煅烧过程中或在形成粒子后的沸石的离子交换过程中并入氧化硼。一种或多种氧化硼组分在氧化物基础上以该FCC催化剂组合物的重量的0.005重量%至7重量%,包括按重量计0.005%、0.01%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%和7.0%的量存在。

[0068] 在一个或多个实施方案中,将一种或多种氧化硼组分与FCC相容无机粒子混合并喷雾干燥以形成粒子。在另一些实施方案中,将一种或多种氧化硼组分喷雾加载到FCC相容无机粒子上。该加载可通过各种技术,如浸渍、喷雾涂布等进行。

[0069] 在另一些实施方案中,在粒子煅烧过程中将一种或多种氧化硼组分添加到FCC相容无机粒子中。以常见方式形成喷雾干燥粒子,并可以在煅烧过程中添加所述一种或多种氧化硼组分。

[0070] 在另一实施方案中,如下文进一步描述,可以在离子交换过程中将硼添加到含沸石的粒子中。

[0071] 包括第一和第二粒子类型的催化剂组合物的制备

[0072] 如上文提到,可以使用基本由一种或多种氧化硼和基质材料构成的第一粒子类型和含有基质材料、沸石、过渡氧化铝和稀土组分的第二粒子类型提供催化剂组合物。可以通过将基质组分(例如偏高岭土、尖晶石、高岭土、莫来石等)与氧化硼混合制备含氧化硼的第一粒子类型。根据经此引用并入本文的美国专利Nos.5,559,067和6,716,338中描述的方法,通过喷雾干燥制备包含一种或多种氧化硼组分和含有水合高岭土粘土、三水铝石(三水合氧化铝)、尖晶石和硅溶胶粘合剂(例如铝稳定的硅溶胶粘合剂)的基质组分的微球体。要理解的是,第一粒子类型不引入沸石,因此不用后续沸石结晶步骤制造第一粒子类型。煅烧该微球体以将水合高岭土组分转化成偏高岭土。如果该溶胶粘合剂含有水溶性钠源(转化为硫酸钠),则可以在煅烧前洗涤该喷雾干燥的微球体以降低钠含量。然后添加一种或多种氧化硼组分并在氧化物基础上以该FCC催化剂组合物的重量的0.005重量%至7重量%,包括按重量计0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、0.005%和7%,包括按重量计0.005%、0.01%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、6.5%和7.0%的量存在。

[0073] 第二粒子类型的制备

[0074] 根据一个或多个实施方案,根据全文经此引用并入本文的美国专利Nos.5,559,067('067专利)和6,716,338('338专利)中建立的方法通过原位技术制备第二粒子类型。一般而言,首先形成微球体,然后使沸石组分结晶在该微球体本身中/上以提供含有沸石和非沸石组分的微球体。

[0075] 制备细碎水合高岭土、已通过其特有的放热性煅烧的高岭土和粘合剂的水性浆料。该浆料可任选含有勃姆石。在具体实施方案中,将水合高岭土、煅烧高岭土和粘合剂在一个罐中预混并从一条线路送往喷雾干燥器。当存在时,在整个混合物临进入喷雾干燥器前从单独线路引入用例如甲酸胶溶的水性氧化铝浆料。其它混合和注射程序也可用。例如,在该方法中可以使用聚合物分散氧化铝,例如用**Flosperse®**分散的聚合物分散氧化铝。最终浆料固含量为大约30-70重量%。然后将该水性浆料喷雾干燥以获得包含水合高岭土、已通过其特有的放热性至少基本煅烧的高岭土(尖晶石、或莫来石、或尖晶石和莫来石)和任选勃姆石的二氧化硅粘合混合物的微球体。

[0076] 用于形成微球体的浆料的反应性高岭土可以由如'067和'338专利中所述的水合高岭土或煅烧水合高岭土(偏高岭土)或其混合物形成。

[0077] 通过放热性煅烧的粉状高岭土的商业来源可用作尖晶石组分。通过在'338专利中描述的条件下经其特有的放热性至少基本完全煅烧高岭土而将水合高岭土粘土转化成这一状态。(可通过传统的差热分析,DTA,检测该放热性)。在煅烧完成后,在引入送往喷雾干燥器的浆料中之前可以将煅烧粘土粉碎成细碎粒子。将喷雾干燥的产物再粉碎。典型尖晶石形式的高岭土的表面积(BET)低,例如5-10平方米/克;但是,在将这种材料置于碱性环境(如用于结晶的碱性环境)中时,二氧化硅浸出,留下具有高表面积(例如100-200平方米/克(BET))的富氧化铝残渣。

[0078] 莫来石也可用作基质组分。通过在2000°F以上烧制粘土制造莫来石。例如,可以由用于制备尖晶石组分的相同高岭土粘土制造M93莫来石。也可以由其它高岭土粘土制造莫来石。也可以由蓝晶石粘土制造莫来石。将蓝晶石粘土加热到3000°F的高温在煅烧产物中提供比由高岭土粘土获得的更结晶、更纯的莫来石。

[0079] 根据一个或多个实施方案,用于制备微球体的氧化铝是可高度分散的勃姆石。水合氧化铝的可分散性是该氧化铝有效分散在酸性介质(如pH低于大约3.5的甲酸)中的性质。这样的酸处理已知用于胶溶氧化铝。高分散是90%或更多的氧化铝分散成小于大约1微米的粒子。当这种分散的氧化铝溶液与高岭土和粘合剂一起喷雾干燥时,所得微球体含有均匀分布在微球体中的氧化铝。

[0080] 在喷雾干燥后,将该微球体洗涤并以足以将该微球体的水合粘土组分转化成偏高岭土的温度和时间(例如在马弗炉中在大约1500°F至1550°F的室温度下2至4小时)煅烧,而该微球体的尖晶石组分基本不变。在具体实施方案中,煅烧的微球体包含大约30至70重量%偏高岭土、大约10至50重量%尖晶石和/或莫来石和0.5至大约35重量%过渡相氧化铝。在一个或多个实施方案中,该过渡相氧化铝包含 η 、 χ 、 γ 、 δ 或 θ 相的一种或多种。在具体实施方案中,结晶勃姆石(以及过渡氧化铝)的表面积(BET,氮气)低于150平方米/克,尤其低于125平方米/克,更尤其低于100平方米/克,例如30-80平方米/克。

[0081] 在一个或多个实施方案中,该催化剂包含按重量计大约1%至35%,或5%至25%,或10%至20%的过渡氧化铝组分(例如勃姆石)。

[0082] 当微球体含有沸石时,前体微球体(其是通过煅烧非沸石基质组分和过渡氧化铝而得的微球体)基本如美国专利No.5,395,809(其教导通过交叉引用并入本文)中所述与沸石晶种和碱性硅酸钠溶液反应。该微球体结晶至所需沸石含量(例如20-95重量%,或30-60重量%,或30-45重量%),过滤,洗涤,铵交换,视需要与稀土阳离子交换,煅烧,与铵离子二

次交换，并视需要二次煅烧。可以由具有1.5至3.5的SiO₂/Na₂O比，更尤其2.00至3.22的比率的硅酸钠提供用于粘合剂的硅酸盐。

[0083] 在具体实施方案中，该结晶铝硅酸盐材料包含大约20至大约95重量%沸石Y，例如30重量%至60重量%，或30重量%至45重量%，以结晶态的钠八面沸石形式的沸石为基础表示。在一个或多个实施方案中，该结晶铝硅酸盐的Y-沸石组分在其钠形式下具有24.64-24.73 Å的结晶单元晶胞尺寸范围，相当于大约4.1-5.2的Y-沸石的SiO₂/Al₂O₃摩尔比。

[0084] 在通过在种晶的硅酸钠溶液中反应而结晶后，该微球体含有钠形式的结晶Y-沸石。该微球体中的钠阳离子被更合意的阳离子替代。这可以通过使该微球体与含有铵、钇阳离子、稀土阳离子或其组合的溶液接触实现。在一个或多个实施方案中，进行该离子交换步骤以使所得催化剂含有按重量计少于大约0.7%，更尤其少于大约0.5%，再更尤其少于大约0.4%Na₂O。在离子交换后，将该微球体干燥。考虑0.1重量%至12重量%，尤其是1-5重量%，更尤其是2-3重量%的稀土含量。更具体地，稀土化合物的实例是镧、铈、镨和钕的氧化物。通常，作为稀土氧化物添加到催化剂中的稀土的量为大约1至5%，通常2-3重量%稀土氧化物(REO)。一般而言，在大约2-5的pH下浸渍溶液的温度为大约70-200°F。

[0085] 在稀土交换后，将微球体形式的催化剂组合物干燥，然后在800°F-1200°F的温度下煅烧。煅烧条件使得该沸石晶体的单元晶胞尺寸不明显降低。通常，在稀土交换后，干燥步骤除去该催化剂内所含的显著部分的水并在不存在外加蒸汽的情况下进行煅烧。在煅烧后，该含稀土氧化物的催化剂现在进一步酸交换(通常通过铵离子)以再将钠含量降至小于大约0.5重量%Na₂O。可以重复铵交换以确保钠含量降至小于0.5重量%Na₂O。通常，将钠含量降至按Na₂O计低于0.2重量%。

[0086] 本发明的催化剂也可以与附加的V捕获剂结合使用。因此，在一个或多个实施方案中，该催化剂进一步包含V捕获剂。该V捕获剂可选自一种或多种传统V捕获剂，包括但不限于MgO/CaO。无意受制于理论，但MgO/CaO被认为通过酸/碱反应与V₂O₅相互作用以产生较不有害的钒酸盐。

[0087] 本发明的另一方面涉及一种在流化催化裂化条件下裂化烃进料的方法。在一个或多个实施方案中，该方法包括使烃进料与一个或多个实施方案的含氧化硼的FCC催化剂组合物接触。在一个或多个实施方案中，该烃进料是渣油进料。在一个或多个实施方案中，在渣油进料操作中，Ni和V金属之一积聚在催化剂上且该FCC催化剂组合物有效降低镍和钒在裂化过程中的有害作用，由此降低焦炭和氢气产率。

[0088] 可用于运行使用本发明的催化剂的FCC单元的条件是本领域中已知的并在本发明的催化剂的使用中予以考虑。这些条件描述在许多出版物中，包括Catal. Rev. - Sci. Eng. , 18 (1) , 1-150 (1978) , 其全文经此引用并入本文。一个或多个实施方案的催化剂特别可用于裂化残油和含渣油的进料。

[0089] 本发明的另一方面涉及一种制造FCC催化剂组合物的方法。在一个或多个实施方案中，该方法包括形成含有非沸石组分和一种或多种氧化硼的FCC相容无机粒子。所述一种或多种氧化硼可浸渍到该粒子上。或者，硼可以在喷雾干燥过程中或使用其它技术(如涂布等)并入。

[0090] 在一个或多个实施方案中，将所述一种或多种氧化硼与非沸石组分混合并喷雾干燥以形成粒子。在另一些实施方案中，将所述一种或多种氧化硼加载到非沸石粒子上。在另

一些实施方案中,在粒子煅烧过程中将所述一种或多种氧化硼添加到非沸石粒子中。

[0091] 在一些实施方案中,该非沸石材料包括偏高岭土、高岭土、莫来石、尖晶石及其组合。该粒子可进一步包含过渡氧化铝、稀土组分和如美国专利Nos. 4,493,902和6,656,347中所述与该粒子原位共生的分子筛或沸石组分。在一个或多个实施方案中,在离子交换过程中将一种或多种氧化硼添加到包含共生的分子筛或沸石的粒子中。根据一个或多个实施方案,也可以使用用于混合分子筛和基质材料的传统技术制造分子筛或沸石和基质。例如,沸石或分子筛组分可以一起干混或湿法球磨,然后添加到合适的基质中并进一步混合。可以将该基质和沸石混合物挤出、制丸、投入油浴中等,以形成相对较大的粒子。为了用于流化床催化裂化单元,可以将该基质-沸石混合物喷雾干燥,但可以使用任何其它手段制造可流化催化剂粒子,如压碎或研磨较大尺寸的挤出物或丸粒。现在参考下列实施例描述本发明。

实施例

[0092] 实施例1-对比

[0093] 在使用Cowles混合机混合的同时将制成为49%固含量的煅烧高岭土(莫来石)浆料添加到59%固含量水合高岭土中。筛分该混合物并转移到喷雾干燥器进料箱中。该粘土浆料与在临进入雾化器前在线注入的硅酸钠一起喷雾干燥。以旨在获得5重量% SiO₂的计量比使用硅酸钠(3.22模量)。该微球体的目标粒度为80微米。加工该微球体以使用原位结晶法生长60-65%沸石Y。使用硝酸铵使结晶NaY微球体的样品(250克)离子交换以实现2.0%的Na₂O。然后添加稀土(镧)至1重量%REO。将该稀土交换样品在1000°F下煅烧2小时以稳定该催化剂和促进沸石钠脱除。在煅烧后,进行一系列硝酸铵离子交换至<0.2重量% Na₂O。最后,在该减少的钠下,在1100°F下进行二次煅烧2小时以进一步稳定该催化剂和降低单元晶胞尺寸。该催化剂组合物进一步用3000ppm镍浸渍,然后在1350-1500°F之间在蒸汽存在下老化。使用Advanced Cracking Evaluation (ACE) 反应器和程序测定该催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0094] 实施例2

[0095] 在添加氧化硼的情况下制备如实施例1中所述的催化剂组合物直至该催化剂含有1.0重量%的硼组分(在氧化物基础上)。

[0096] 结果

[0097] 表1:含和不含氧化硼的催化剂制剂的催化性质的比较

[0098]	实施例#	在恒定焦炭量(8重量%)下的催化数据						
		H ₂	LPG	汽油	LCO	HCO	Conv.	Cat/油
	对比例 1	1.0	18.8	46.4	14.8	8.9	76.2	7.7
	实施例 2	0.8	18.5	47.2	13.5	10.3	76.2	9.9

[0099] 结果表明,在将氧化硼并入FCC催化剂组合物中时,结果是在加工被过渡金属(如镍)污染的烃进料(特别是渣油进料)时较低的氢气和较高的汽油产率。

[0100] 对比例3

[0101] 在使用Cowles混合机混合的同时将制成为49%固含量的煅烧高岭土(莫来石)

(36.6千克)浆料添加到59%固含量水合高岭土(25.9千克)中。接着,将56%固含量勃姆石氧化铝(14千克)浆料缓慢添加到该混合粘土浆料中并使其混合多于5分钟。筛分该混合物并转移到喷雾干燥器进料箱中。该粘土/勃姆石浆料与在临进入雾化器前在线注入的硅酸钠一起喷雾干燥。以1.14升/分钟浆料:0.38升/分钟硅酸盐的计量比使用硅酸钠(20.2千克,3.22模量)。该微球体的目标粒度为80微米。通过将该微球体制浆30分钟并使用硫酸使pH保持3.5-4,从形成的微球体中除去粘合剂钠。最后,将酸中和的微球体干燥并在1350-1500°F下煅烧2小时。加工该微球体以使用原位结晶法生长60-65%沸石Y。使用硝酸铵使结晶NaY微球体的样品(250克)离子交换以实现2.0%的Na₂O。然后添加镧至3重量%REO。将该稀土交换样品在1000°F下煅烧2小时以稳定该催化剂和促进沸石钠脱除。在煅烧后,进行一系列硝酸铵离子交换以实现<0.2重量%Na₂O。最后,在该减少的钠下,在1100°F下进行二次煅烧2小时以进一步稳定该催化剂和降低单元晶胞尺寸。该催化剂组合物进一步用各3000ppm镍和钒浸渍并在1350-1500°F之间在蒸汽存在下在循环还原和氧化条件下老化。使用Advanced Cracking Evaluation (ACE)反应器和程序测定该催化剂组合物的催化活性和选择性。

[0102] 实施例4

[0103] 制备如实施例1中所述的催化剂组合物。制备包含基质材料和7重量%氧化硼的粒子,并将这些粒子与实施例1中所述的催化剂组合物以5%氧化硼粒子和95%实施例1的催化剂组合物的比率混合以提供包含0.35重量%硼组分(在氧化物基础上)的催化剂组合物。

[0104] 四种催化剂实施例在恒定转化率(75重量%)下的ACE结果:

		对比例 3	实施例 4
	H2	0.81	0.59
[0105]	汽油 + LPG	57.86	61.55
	LCO	15.12	14.86
	焦炭	13.49	10.44
	在 C/O = 7.7 下的活性	3.57	3.76

[0106] 实施例4表现出上表中的最低焦炭产率,和明显低于对比例3的H₂产率。

[0107] 本文中引用的所有参考文献,包括出版物、专利申请和专利出于各种目的经此引用并入本文,就像各参考文献逐一明确地被指出经此引用并入并全文阐述在本文中一样。

[0108] 除非本文中另行指明或与上下文明显矛盾,冠词“a”和“the”和类似指示词在描述本文中论述的材料和方法的文本中(尤其在下列权利要求的文本中)的使用应被解释为既涵盖单数,又涵盖复数。除非本文中另行指明,本文中的数值范围的叙述仅意在充当逐一提到落在该范围内的各独立值的简略方法,且各独立值就像在本文中逐一列举那样并入本说明书中。除非本文中另行指明或除非与上下文明显矛盾,本文中描述的所有方法可以以任何合适的次序进行。除非另行要求,本文中提供的任何和所有实例或示例性语言(如“例如”)的使用仅旨在更好地阐明该材料和方法而非限制其范围。说明书中的措辞都不应被解释为暗示任何未要求保护的要素是本公开的材料和方法的实践所必需的。

[0109] 本说明书通篇中提到“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“一实施方案”是指联系该实施方案描述的特定要素、结构、材料或特征包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,如“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“在一实施方案中”之类的术语在本说明书通篇各处的出现不一定是指本发明的同一实施方案。此外,特定要素、结构、材料或特征可以以任何合适的方式组合在一个或多个实施方案中。

[0110] 尽管在本文中已参照特定实施方案描述了本发明,但要理解的是,这些实施方案仅例示本发明的原理和应用。本领域技术人员显而易见的是,可以对本发明的方法和装置作出各种修改和变动而不背离本发明的精神和范围。因此,本发明旨在包括在所附权利要求和它们的等同物的范围内的修改和变动。