



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784641 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 21

(21) 申请号 200880103205. 5

B01J 37/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 12

(30) 优先权数据

11/765, 784 2007. 06. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/066637 2008. 06. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02008/157199 EN 2008. 12. 24

(71) 申请人 巴斯夫催化剂公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 D·M·斯托克韦尔 J·M·马考伊

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10G 11/05 (2006. 01)

B01J 29/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

结构增强的裂化催化剂

(57) 摘要

一种裂化催化剂包含基本惰性核和活性壳，该活性壳含有沸石催化剂和基质。同时记载了该裂化催化剂的制备和使用方法。

1. 一种流化裂化催化剂,其包含:基本惰性核;和在所述核周围的活性催化壳,所述催化壳包含沸石催化剂和基质。
2. 根据权利要求1的流化裂化催化剂,其中所述基本惰性核包含多铝红柱石或 α 氧化铝中的至少一种。
3. 根据权利要求1的流化裂化催化剂,其中所述沸石催化剂在所述活性壳中原位结晶且构成所述催化剂的30-70重量%。
4. 根据权利要求1的流化裂化催化剂,其中所述活性壳包含结合入具有粘合剂的所述基质中的沸石催化剂。
5. 根据权利要求1-4中任一项的流化裂化催化剂,其中所述活性壳包含具有金属钝化功能的氧化铝。
6. 一种流化裂化催化剂,其包含:由催化活性壳包围的催化活性核,至少一种包含沸石催化剂和基质的所述核或壳以及至少一种包含在所述核或壳中原位形成的沸石的所述核或壳。
7. 根据权利要求6的流化裂化催化剂,其中所述核包含沸石催化剂和基质,并且对于直径为40-**20,000Å**的孔,所述催化剂的Hg孔隙容积为大于0.30gm/cc。
8. 根据权利要求6或7的流化裂化催化剂,其中所述活性壳包含具有金属钝化功能的氧化铝。
9. 根据权利要求6-8中任一项的流化裂化催化剂,其中所述外壳包含沸石和基质。
10. 一种裂化方法,其包括在流化催化裂化条件下将烃原料与权利要求1-9中的流化裂化催化剂接触。

结构增强的裂化催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 该申请是 2007 年 6 月 20 日递交的美国系列申请 11/765,784 的部分继续申请。

背景技术

[0003] 本发明涉及包含沸石并且具有极高活性和其他所需特性的微球体的新型流化催化裂化催化剂,该催化剂的制备方法以及该催化剂对裂化石油原料的用途,特别是在短停留时间方法下。

[0004] 石油加工裂化方法提供来自重质原油蒸馏馏份如瓦斯油及残余物的轻质产物如液化石油气 (LPG) 和汽油的生产。现行裂化技术通常可分为两类:热裂化(又名蒸汽裂化)和催化裂化。特别地,流化催化裂化(FCC)是在炼油厂中用于将低价值重质烃类升级为高价值轻馏分和 LPG 的转化方法。该方法使用固体酸催化剂如沸石在提升管反应器/流化床再生系统中促进裂化反应。

[0005] 自 20 世纪 60 年代以来,大多数工业流化催化裂化催化剂已经包含沸石作为活性组分。此类催化剂已经采取同时含有活性沸石组分和非沸石组分的称为微球体的小颗粒形式。非沸石组分经常是指用于催化剂的沸石组分的基质。

[0006] 在现有技术的流化催化裂化催化剂中,通过两种常规技术之一将活性沸石组分结合入催化剂的微球体中。在一种技术中,使沸石组分结晶且随后在单独步骤中将其结合入微球体中。在第二技术即原位技术中,首先形成微球体且随后在微球体中使沸石组分本身结晶以提供同时含沸石和非沸石组分的微球体。

[0007] 很早以前就认识到为了流化催化裂化催化剂工业上成功,它必须具有工业上可接受的活性、选择性和稳定性特性。它必须足够活性以产生经济上有吸引力的产率,它必须对生成所需产物且不生成非所需产物具有良好选择性,并且它必须足够水热稳定和耐磨以具有工业使用寿命。

[0008] 工业催化裂化方法中特别不合要求的两种产物是焦炭和氢气。相对汽油产率,这些产物产率的甚至微小增长也能引起重大实际问题。例如,焦炭生成量的增加可引起在催化剂的高度放热再生中通过烧除焦炭而生成的热的不合要求的增加。相反地,不足的焦炭生成可扭曲裂化过程的热平衡。此外,在工业炼油厂中,昂贵的压缩机用来处理高容量气体如氢气。因此,生成氢气的体积增加会显著增加炼油厂的资本费用。

[0009] 其教导通过交叉引用引入本文的美国专利 4,493,902 公开了包含耐磨、高沸石含量、含有大于约 40 重量%、优选 50-70 重量% Y 八面沸石的催化活性微球体的新型流化裂化催化剂和通过在多孔微球体中结晶大于约 40% 的钠型 Y 沸石制备该催化剂的方法,该多孔微球体由化学反应性的煅烧粘土即偏高岭土(经受与脱羟作用有关的强吸热反应的煅烧高岭土)和在比用于将高岭土转化为偏高岭土的那些更严格的条件下煅烧的高岭粘土(即经受特有的高岭土放热反应的煅烧高岭粘土,有时称为尖晶石态煅烧高岭土)组成。在优选的实施方案中,将含两种形式的煅烧高岭粘土的微球体浸入加热的碱性硅酸钠溶液中,优选直到微球体中可获得的最大量的 Y 八面沸石结晶。

[0010] 在实施'902 专利记载的发明时,在结晶引发剂(晶种)存在下,使由经受煅烧经过放热的高岭土和偏高岭土组成的微球体与苛性碱富集的硅酸钠溶液反应,将微球体中的二氧化硅和氧化铝转化为合成的钠八面沸石(沸石 Y)。从硅酸钠母液中分离微球体,与稀土、铵离子或两者进行离子交换以形成稀土或各种已知的稳定态催化剂。'902 专利的技术提供了获得高沸石含量与高活性、良好选择性和热稳定性以及耐磨性的组合所需的和独特的结合的方法。

[0011] 上述技术已经得到了普遍的工业成功。由于也耐磨的高沸石含量微球体的可获得性,目前专门设计的催化剂对具有特定性能目标的炼油厂有效,例如无需导致昂贵的机械重新设计的改进的活性和/或选择性。目前提供给国内和国外炼油厂的 FCC 催化剂的重要部分基于这一技术。流化催化裂化装置受最大可允许再生器温度或鼓风机容量限制的炼油厂寻求引起焦炭产生减少的选择性改进,而气体压缩机限制使减少气体生成的催化剂非常合乎需要。看起来焦炭的细微减少可代表对具有鼓风机或再生器温度限制的流化催化裂化装置的操作的重要经济效益。

[0012] 裂化催化剂的裂化活性和汽油选择性的改进不一定同时得到。因此,裂化催化剂可具有显著的高裂化活性,但是如果该活性在损害汽油的情况下引起对焦炭和/或气体的高水平转化,该催化剂将具有有限效用。目前的 FCC 催化剂中的催化裂化活性可同时归因于沸石和非沸石(例如基质)组分。沸石裂化倾向于是汽油选择性的。而基质裂化倾向于是较小汽油选择性的。与稀土阳离子进行合适的离子交换处理后,由'902 专利中记载的原位方法制备的高沸石含量微球体既是高活性的又是高汽油选择性的。随着这些未混和微球体的沸石含量增加,活性和选择性同时趋向增加。这可以通过随着沸石含量增加而基质含量减少和非选择性基质裂化的重要作用降低来解释。因此,高沸石含量微球体的沸石含量的增加据报告已经是非常合乎需要的。

[0013] 尽管由'902 专利的方法形成的催化剂的活性和选择性特性已经实现,一般而言,与通过将沸石成分结合入基质中制备的流化催化裂化催化剂相比,该催化剂具有相对低的总孔隙率。特别是在有些情况下,此类催化剂的微球体具有小于约 0.15cc/g,或甚至小于约 0.10cc/g 的总孔隙率。一般而言,'902 专利的微球体具有小于 0.30cc/g 的总孔隙率。在这里使用的“总孔隙率”是指通过水银孔率法测定的直径为 **35-20,000Å** 的孔的体积。据'902 专利记载令人惊讶的是总孔隙率小于约 0.15cc/g 的微球体显示出发现的活性和选择性特性。例如,此结果与现有技术公开内容即低孔容积“可由于扩散限制导致选择性损失”相反。

[0014] 人们普遍相信'902 专利中形成的催化剂微球体的相对低孔隙率并没有有害影响活性和选择性特性,因为'902 专利的微球体相对在该专利中使用的一般 FCC 加工条件不是扩散限制的。特别是,关于将要裂化的原料的催化剂接触时间通常为 5 秒或更长。因此,虽然通过在基质中机械结合入沸石而形成的一般 FCC 催化剂可能更多孔,现有技术 FCC 提升管中的反应时间没有在活性或选择性产生任何优势。这一结果得出在 FCC 催化剂中、至少沸石的外部结构中传送方法绝非限制性的结论。与此相反作的主张与事实不一致并且容易视为是自我论证的。重要地,根据'902 专利制备的微球体的耐磨性优于将结晶沸石催化组分物理结合入非沸石基质的常规 FCC 催化剂。

[0015] 然而最近,已经开发了急剧降低催化剂和将要裂化的原料之间的接触时间的 FCC

装置。通常,反应器为提升管,其中催化剂和烃原料进入提升管底部并且通过提升管输送。热催化剂实现烃在通过提升管过程中的裂化和从提升管中排出,将裂化产物从催化剂分离。然后将催化剂输送到再生器中,在此去除焦炭,从而清洁催化剂且同时提供催化剂在提升管反应器中需要的热。较新的提升管反应器在较低的停留时间和较高的操作温度下操作以最小化焦炭选择性和焦炭的差。一些设计甚至不使用提升管,进一步将接触时间降低到小于 1 秒。由于硬件变化可改进汽油和干气选择性。这些流化催化裂化装置改进独立于购买的催化剂类型营销,意味着在现有技术的催化剂工艺没有系统问题。

[0016] FCC 型方法中加工越来越重的原料和此类原料提高焦炭生产和产生不合要求产物的趋势也已经导致使原料与催化剂接触的新方法。与 FCC 催化剂接触很短接触周期的方法已引起特别兴趣。因此,在提升管中不到 3 秒的短接触时间,和 1 秒或更短的超短接触时间已经显示出对汽油的选择性的改进而降低了焦炭和干气生产。

[0017] 为了补偿 FCC 方法中催化剂-油接触时间的持续降低,使用的“平衡”催化剂已经倾向变得更活性。因此,需要实现催化剂总表面积的增加并且同时,加入催化剂中的稀土氧化物促进剂的水平正在增加。此外,升高裂化温度以补偿转化降低。遗憾的是,已经发现装置翻新后在短接触时间 (SCT) FCC 中形成的塔底残留物的 API 比重通常升高,使得一部分人认为烃原料的最重部分花费更长时间裂化。此外,当催化剂的高总表面积被认为具有价值时, FCC 方法还需要耐磨性。因此,虽然对本领域技术人员不是显而易见的,需要优化用于新的目前正在使用的短接触时间和超短接触时间方法的 FCC 催化剂变得越来越可能。

[0018] 理论上,在烃的短接触时间方法下,通过消除现行催化剂中可能存在的扩散限制可以获得进一步完善。即使这些原料在应用中表现杰出仍可得出这样的结论。理论上通过优化催化剂孔隙率和除去活性点封闭以及所谓结合法 (incorporation method) 制备的催化剂中存在的粘结相的扩散限制可以引起这些催化剂的改进。

[0019] 在同一受让人的 2003 年 12 月 2 日公告并且引入此处以作参考的 U. S. 6, 656, 347 中,在 SCT FCC 方法下,形成大孔隙的沸石微球体,其具有足量的沸石因此非常活性并且具有独特形态以实现从烃到具有改进的塔底残留物裂化的裂化汽油产物的有效转化。本发明的新型沸石微球体通过由美国专利 4, 493, 902 中记载的技术改进的新型方法生产。已经发现如果催化剂的非沸石氧化铝富集基质衍生自 90 重量%的含水高岭土颗粒具有小于 2 微米的颗粒度并且粉碎和煅烧通过放热的超细含水高岭土源,可以生产大孔隙的沸石微球体。更一般而言,本发明有用的实现 FCC 催化剂大孔性的 FCC 催化剂基质衍生自氧化铝源,例如煅烧通过放热的具有特定水孔容积的高岭土,其有别于用于形成催化剂基质的现有技术煅烧高岭土。水孔容积衍生自记载于专利中的起始浆料点 (ISP) 测试。

[0020] 所形成的微球体催化剂的形态相对以前形成的原位微球体催化剂是独特的。煅烧通过放热的粉状、超细的含水高岭土的使用产出具有大孔隙结构的原位沸石微球体,其中结构的大孔隙在结晶后基本涂有或衬有沸石。此处定义的大孔性是指催化剂具有至少 0.07cc/gm,优选至少 0.10cc/gm (压汞法) 的孔直径范围为 **600-20,000Å** 的大孔隙容积以及大于 0.30cc/g 的总孔隙率。大孔隙催化剂还具有小于 500m²/g 的 BET 表面积。已经发现该催化剂最适用于 FCC 方法,包括其中烃原料与催化剂接触约 3 秒或更短时间的短接触时间方法。

[0021] 记载于 U. S. 6, 656, 347 中的微球体催化剂由于大孔性和增强的基质分散作用而

具有允许提供快速扩散进入催化剂内的形态,并且由于沸石自由地涂覆在孔隙的壁上而进一步提供对沸石的最高的可达性。术语“自由地”是指沸石相存在于基质的表面上而不受任何粘结相的阻碍。仅仅具有大孔性不能提供已经获得的结果,因为常规结合型催化剂(incorporated catalyst)具有类似的大孔性。因此孔隙率和沸石涂覆的大孔隙壁的结合给出惊人的选择性结果。

[0022] 由于在汽油和丙烯产率上的改进,根据 U. S. 6, 656, 347 形成的大孔隙沸石微球体已经获得普遍工业成功。然而理论上在短接触时间 FCC 方法下,这些高孔隙容积催化剂仍少量是传质控制的。令人遗憾地,由于这些催化剂的较高的孔隙率,该催化剂比传统的原位 FCC 催化剂如由 U. S. 4, 493, 902 或 6, 696, 378 中公开的技术形成的催化剂更不耐磨。高孔隙容积催化剂的降低的耐磨性已经不利地限制了它们在某些对再生器烟羽浊度(stack opacity)即粉尘排放增加(可能受到政府机构管制)敏感的某些流化催化裂化装置中的使用。受此限制的炼油厂不能从由高孔隙容积催化剂以较高产率形成的高价值汽油和丙烯中获益。取而代之,法律、法规间接强迫炼油厂使用产生系统性较低汽油产率的低不透明度、低磨损损失指数催化剂。

[0023] 公开于 U. S. 4, 493, 902 或 6, 696, 378 中如通过上述技术生产的低孔隙容积原位沸石微球体的形成,也由于微球体的高沸石含量和此外由于此类催化剂的良好耐磨性而已经得到了工业成功。然而它对于提供具有低孔隙容积催化剂的良好耐磨性的 FCC 沸石催化剂微球体是有好处的,并且还提供类似 U. S. 6, 656, 347 公开的催化剂的改进的汽油和丙烯产率。

发明概要

[0024] 下面介绍本发明的简化概要以提供本发明某些方面的基本了解。这一概要不是本发明的完整综述。它既不是用来确定本发明的关键或重要元素,也不是用来勾画本发明的范围。更确切地说,这一概要的唯一目的在于作为在下文介绍的更详细说明的前奏以简化形式介绍本发明的某些概念。

[0025] 记载了一种核/壳 FCC 催化剂,其中大部分催化剂体积在含基质和沸石的活性壳中并且少数催化剂体积在每单位体积具有基本较小裂化活性、优选每单位体积具有可忽略的裂化活性的核中。因此从催化剂的外部通过可用的活性催化剂的扩散路径的长度比没有核但具有相同的总微球体直径的常规催化剂的短。

[0026] 在一个实施方案中,该壳具有可与传统的原位催化剂相比的低孔隙容积,因此该壳相当耐磨并且该催化剂产出低精细度和烟羽浊度。然而由于降低的扩散路径长度,对于具有类似孔隙容积和耐磨性的常规原位催化剂,裂化产率是改进的。

[0027] 在另一个实施方案中,壳具有高孔隙容积和以上述 U. S. 6, 656, 347 专利的结构增强裂化催化剂为特征的大孔隙的沸石在基质上的形态。其改进之处在于基本惰性核的存在降低了扩散路径长度并且认为在新型核/壳催化剂的短接触时间条件下,比专利中的大孔隙催化剂进一步改进了初级裂化产物如汽油的产率。

[0028] 在其它实施方案中,壳可含有任何类型的活性催化裂化功能和附加特征以改进 FCC 性能如金属钝化、耐磨性等等。

[0029] 在另一实施方案中,可使用先前已知并且已用于生产结合型 FCC 催化剂的成分和

方法制备惰性核 / 活性壳。例如可以使用已知的结合型 FCC 催化剂生产方法。本发明的活性核 / 惰性壳构型具有新颖性。

[0030] 本发明另一方面涉及包括使烃原料流与含基本惰性核和活性壳的裂化催化剂在 FCC 反应器中以适当温度接触以提供裂化产物,所述活性壳含有沸石催化剂和基质。

[0031] 为了完成上文和相关目标,本发明包括在下文中完全记载和在权利要求中特别指出的特征。以下说明和附图详细地阐述本发明的某些说明性方面和实施方案。然而这些仅是一部分可以使用本发明的原理的各种方法的说明。当结合图考虑时,根据发明的以下详细说明的本发明的其他目的、优点和新颖特征将变得显而易见。

[0032] 附图的简述

[0033] 图 1 和 2 是根据实施例 18-23 测定的催化性能的柱状图。

[0034] 详细说明

[0035] 此处记载的 FCC 催化剂显示了由催化方法生产的裂化产物例如汽油和 / 或丙烯的改进的产率并与常规的 FCC 催化剂相比保持耐磨性,或者改进了耐磨性而不用牺牲裂化产物产率。实现增加产率和提高耐磨性的共同改进是困难的,因为一个利益通常以另一个利益为代价。现有技术提供用于上下调整由这些折中定义的性能曲线的方法。此处记载的 FCC 催化剂提供离开现有技术定义的性能曲线的操作方法。该发现的一方面在于在确定作为 FCC 催化法中限制来源造成的质量转移。其中此处记载的 FCC 催化剂解决质量转移问题的方法之一是通过降低穿过催化剂的扩散路径长度。

[0036] 提供核 / 壳 FCC 催化剂以使大部分催化剂体积在含基质和沸石的活性壳中,并且少量催化剂体积在每单位体积具有基本较小裂化活性的基本惰性核中。在一个实施方案中,每单位体积的核具有可以忽略的裂化活性。因此从催化剂的外部通过可用的活性催化剂的扩散路径长度比没有基本惰性核但具有相同的总微球体直径的常规催化剂的短。较多用量或多数是指 50% 或更多,而较少用量或少数是指小于 50%。

[0037] 一般而言,FCC 催化剂包含 50 体积% - 约 95 体积的%的活性壳和约 5 体积% - 50 体积%的基本惰性核。特别是,FCC 催化剂包含 60 体积% - 约 90 体积的%的活性壳和约 10 体积% - 约 40 体积%的基本惰性核。更优选,FCC 催化剂包含 65 体积% - 85 体积的%的活性壳和约 15 体积% - 约 35 体积%的基本惰性核。实施方案还包括含有约 70 体积% - 约 80 体积的%的活性壳和约 20 体积% - 约 30 体积%的基本惰性核的 FCC 催化剂。

[0038] 一般而言,FCC 催化剂的总平均颗粒度(直径)为约 50- 约 100 微米,优选约 60- 约 90 微米,并且更优选,FCC 催化剂的总平均颗粒度为约 70- 约 85 微米。

[0039] FCC 催化剂的总颗粒度和基本惰性核和活性壳厚度的相对大小是基于目标 FCC 方法的特定要求所选择的。例如,一般而言,基本惰性核越大,主要由于降低的扩散路径长度而实现所形成的选择性越高(高选择性是指增加所需裂化产物汽油 / 聚丙烯的产率,而最小化或降低非所需的裂化产物如焦炭 / 气体的产率)。相反,一般而言,活性壳厚度越大,主要由于活性催化剂的增加量而达到的活性越高。

[0040] 一般而言,基本惰性核具有约 30- 约 60 微米的平均颗粒度(直径)。在优选实施方案中,基本惰性核具有约 35- 约 55 微米或约 40- 约 50 微米的平均颗粒度。

[0041] 一般而言,活性壳的平均厚度(从基本惰性核的外表面起到 FCC 催化剂颗粒的外表面测量)为约 5- 约 30 微米。在优选的实施方案中,壳的平均厚度为约 7- 约 25 微米或

约 10- 约 20 微米。

[0042] 如果对本发明的催化剂根本没有经济制约,那么催化剂的有用组成可从本质上改变。为了更完全地消除扩散限制,壳厚度可以减小为只有几微米。 $5\mu\text{m}$ 的壳厚度对应于催化剂约 1/3 的体积,并且这在炼油厂中可能将是经济上更有利的。或者由于较小稀释效应,大于 $45\mu\text{m}$ 的壳厚度可以是有吸引力的,并且这仍能提供部分产率效益。由此以上公开的之外的核 / 壳直径、厚度和相对体积应该在本发明的范围内考虑。

[0043] 没有必要用活性壳覆盖每平方微米的基本惰性核表面。在一个实施方案中,活性壳至少覆盖或包围约 60% 的基本惰性核表面。在另一个实施方案中,活性壳至少覆盖或包围约 75% 的基本惰性核表面。在另一实施方案中,活性壳至少覆盖或包围约 90% 的基本惰性核表面。仍然在另一实施方案中,活性壳基本覆盖或包围所有的基本惰性核表面。

[0044] 活性壳可具有相对低的孔隙容积,即小于 0.30cc/gm , 优选小于 0.25cc/gm 的总孔隙率,或者相对高的孔隙容积,即大于 0.25cc/gm , 优选大于 0.30cc/gm 总孔隙率, ($40\text{-}20,000\text{\AA}$ 直径), 取决于许多因素,包括特定裂化化合物、裂化方法所需的产物和裂化方法的限制。在其中活性壳可具有相对低孔隙容积的实施方案中,活性壳相当耐磨并且催化剂令人期望地产生低精细度和不透明度。由于与不具有基本惰性核的常规催化剂相比此处记载的 FCC 催化剂的降低的扩散路径长度,即使两催化剂具有类似的孔隙容积和耐磨性, FCC 催化剂的裂化产率得到改进。

[0045] 在其中活性壳具有较高孔隙容积的实施方案中,与前述的结构增强裂化催化剂或其他不具有基本惰性核的更常规的催化剂相比,从催化方法中获得了裂化产物如汽油的改进产率。虽然不希望被限制于任何理论,相信基本惰性核降低了扩散路径长度,导致裂化产物的改进产率。具有较高孔隙容积的现有技术 FCC 催化剂具有相对低的耐磨性,但是较高的孔隙容积是有用的因为它具有最大化的汽油。并不清楚是否催化剂孔隙容积的进一步提高将对汽油产率有任何影响,并且实际上,正如许多人相信的,如果粒子内的质量转移是非限制性的,可以预料到没有任何改进。此外,催化剂磨损损失上的实际限制如再生器烟羽浊度和膨胀器催化剂沉积限制了催化剂孔隙容积实际上可增加的程度。因而通过较高的孔隙容积进一步改进汽油基本上是不可行的。

[0046] 制备本发明催化剂的最有效方法是在现有技术催化剂前体的喷雾干燥浆料中加入合适直径的惰性 (核) 微球体并且喷雾干燥混合物来获得通常所需的 FCC 催化剂颗粒度。例如在提供沸石 Y 的同一受让人的美国专利 4,493,902 ; 6,656,347 ; 6,673,235 ; 6,696,378 ; 6,716,338 中,和制备 ZSM-5 的 7,344,695 中公开了现有技术催化剂前体浆料的非限制性实例,这些文献的所有内容引入此处以供参考。该喷雾干燥步骤形成即使不基本均匀的、但仍然包围惰性核的现有技术原位反应性前体的有效壳涂层。基本惰性核包含在催化裂化方法中非直接涉及或者最低限度涉及的材料。如果惰性核的性能合适,喷雾干燥 (随后记载) 后的随后结晶产出基本限制在活性壳部位的沸石和活性基质残余物并且如果有的话相对小的残余沸石含量或保留在基本惰性核内部的活性基质表面积。

[0047] Stockwell 等人的 U. S. 5,082,814, 壳涂覆的 FCC 催化剂,提供了制备核 / 壳 FCC 催化剂的制备方法。由于 FCC 催化剂的微细直径 ($75\text{-}82\mu\text{m}$ APS), 常规的涂层和微囊包封方法不是立即适当的和 / 或是不经济的。该专利方法为了制备本发明的催化剂已经应用于本发明的配制剂中。简要地说,制备一种具有在低剪切力下无需混合足以在浆料中悬浮核

材料的粘度的浆料,并且喷雾干燥该材料。进行其余方法,就像该组合物是均匀的,如现有技术中那样。在低剪切力下的高粘度主要在其中管道中的线性速率可足够低以使得核材料沉淀出来并且堵住管道或其中进料罐中的浆料不连续搅拌的试验厂规模下需要。如果不修正这还将导致差的壳均匀性和低的壳负载。如果线性速率足够高,到喷雾干燥器的管道中紊流可能占优势,因此层流需要的低剪切力下的高粘度可能是不必要的。当然,喷雾干燥浆料在高剪切下应该为足够低粘度以便可成功泵送和雾化。也就是说,浆料应该象假塑性流体一样,而非膨胀型流体。众所周知,可以添加羧甲基纤维素以产生部分假塑性增稠。或者可以过度散布高岭土浆料以提供增稠,并且常用硅酸钠溶液完成它。浆料中高于分散粘土所需的硅酸钠水平毫无疑问将凝胶化粘土,并且喷雾干燥后硅酸钠成为用于微球体前体的粘合剂。一般而言,在输送、makedown 和沸石结晶的早期部分中需要粘合剂共同保持微球体。在目前的情况下,该粘合剂使壳保持在核上直到生成沸石,在该点沸石成为用于本发明催化剂的粘合剂。

[0048] 当使用原位方法时,为了尽可能排除或最小化至核内部沸石的成核作用和 / 或生长,核材料的组成和结构很重要。结晶后该核优选具有最小的介孔基质表面积和裂化活性。已经发现记载在上述同一受让人的现有技术专利中的惰性高岭土活性降低(混合)微球体组成合适的惰性核材料,特别是在煅烧后以增加多铝红柱石的产率。这些核微球体通过将分散的高岭土喷雾干燥至目标颗粒度然后煅烧形成相对大比率即 $> 20\%$ 、优选 $> 40\%$ 的多铝红柱石而形成,以使得微球体烧结且体积密度显著提高,显示出孔隙容积损失以及多铝红柱石含量和微晶尺寸的增加。煅烧应该在 $> 2050^{\circ}\text{F}$, 优选 $> 2100^{\circ}\text{F}$, 理想地 $> 2300^{\circ}\text{F}$ 下进行约 2-4 小时。在这些条件下,多铝红柱石微晶尺寸是大的并且在沸石结晶过程中沥滤(leaching)之后暴露的基质表面积是低的,即 $< 100\text{m}^2/\text{g}$, 优选 $< 50\text{m}^2/\text{g}$, 理想地 $< 40\text{m}^2/\text{g}$ 。烧结至低孔隙容积限制了沸石增长的可用空间,最终结果是低沸石,低基质面积、低活性、准惰性核。

[0049] 另外,惰性核可由在类似温度下煅烧形成合适直径的 α 氧化铝微球体的三水铝石聚集体形成。 α 氧化铝原料的表面积和孔隙容积将极小并且此类原料不会干扰沸石结晶,将其作为焙烧高岭土微球体的良好的备选方案。

[0050] 很明显的是随着越来越多的惰性核材料加入到组合物中,催化剂中的沸石量以及催化剂活性将削弱。因此,虽然由于降低的壳厚度和扩散路径长度,增加核直径有利于固定总催化剂颗粒度的选择性,在某些点的表面积和活性损失成为禁止的。提到的同一受让人的专利的催化剂一般而言拥有超过 $200\text{m}^2/\text{g}$, 优选至少 $230\text{m}^2/\text{g}$ 的蒸制表面积。如果本发明的催化剂不具有可比的蒸制活性,用较低活性原料取代较高活性原料将同时在生产工厂和炼油工业内造成净经济损失。

[0051] 然而,经济上所需的表面积和裂化活性比由常规结合型 FCC 催化剂提供的那些高得多。结合型催化剂一般而言通过喷雾干燥沸石粉、高岭土、任选的颗粒状氧化铝基质和无机粘合剂的混合物制备。该结合型催化剂技术主要由于无机粘合剂的选择而不同,大多数商品催化剂使用铝稳定化 SiO_2 水溶胶、可分散的二氧化硅增强的伪勃姆石粘合剂或者羟铝基氯化物(aluminum chlorohydrol) 粘合剂的一般而言这些体系含有 25-35% 的沸石 Y 并且提供 $120\text{--}140\text{m}^2/\text{g}$, 有时高达约 $175\text{m}^2/\text{g}$ 的蒸制表面积。因此,如果蒸制表面积至少为 $100\text{m}^2/\text{g}$, 优选至少 $120\text{m}^2/\text{g}$, 最优选 $140\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$, 本发明的催化剂仍然可认为是有用的。然

而来自高活性现有技术的经济压力是主导的,将主要的性能要求定位在更高水平之上。

[0052] 了解本发明的经济制约对了解组合物上的实际限制是必要的。如果通过加入惰性核稀释了现有技术催化剂的活性,必须提供在实践中解决活性稀释的方法。FCC催化剂的大部分表面积和活性衍生自沸石,而同一受让人的现有技术的沸石含量已经达到化学计量或有效孔隙空间界限。稀土交换同时提高沸石活性但是稀土水平不是自由变量,而是由辛烷和丙烯考虑因素限制其有效性。因此,通过足够用量惰性核克服稀释来改进本发明催化剂中的沸石对水热老化的稳定性是有用的。实际上,核的比率和直径或类似地在壳的厚度上的实际极限取决于本发明沸石稳定性的改进程度。

[0053] 最简要地,本发明核/壳催化剂的整个壳由已知的用于形成原位沸石 Y 和 ZSM-5 的前体浆料制成,如先前提到的美国专利 4,493,902 ;6,656,347 ;6,673,235 ;6,696,378 ;6,716,338 和 7,344,695 中记载的。因此,本发明的 FCC 核/壳催化剂一般而言通过将基本惰性核微球体加入本领域已知的沸石/基质前体浆料并且喷雾干燥该浆料来提供。

[0054] 制备 FCC 催化剂的方法包括几个过程。用水将活性壳前体和基本惰性核微球体成浆。已知活性壳前体的实例包括含水高岭土、其他粘土如膨润土或硅镁土、偏高岭土、含或不含多铝红柱石的已煅烧放热的高岭土、多铝红柱石、氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和任何煅烧氧化铝、煅烧二氧化硅、煅烧氧化铝-二氧化硅以及其混合物。沸石引发剂和硅酸钠的源也可被结合入前体浆料。

[0055] 任选使用的沸石引发剂可从许多已知的和先前提到的同一受让人的美国专利中记载的源中提供。例如,沸石引发剂可含有在结晶过程本身中生产的再循环细粒。其他可用的沸石引发剂包括在硅酸钠溶液中另一种沸石产物或无定形沸石引发剂结晶过程中生产的细粒。在这里使用的“无定形沸石引发剂”是指通过 X 射线衍射未显示出可检测的结晶度的沸石引发剂。

[0056] 将浆料引入喷雾干燥器中。喷雾干燥形成有效的,即使不一定均匀的包围基本惰性核的前体壳涂层。如果基本惰性核的性能合适,通过添加碱,例如氢氧化钠、硅酸钠和任选外部引晶(seeding)的原位方法随后结晶产出基本限制在催化剂壳部位的沸石和活性基质残余物和相对很少保留在基本惰性核内部的活性基质表面积或残余沸石含量。在包括所需含高岭土和/或含氧化铝的前体的相对量,和具有其与任何苛性碱和硅酸盐以及温度、pH 和时间的反应方法条件的已知的原位结晶条件下,相对催化剂重量约 30-70 重量%的沸石结晶。

[0057] 众所周知在生产含微球体的原位结晶沸石的领域,结晶过程终止后,活性壳中具有结晶沸石的微球体与其至少主要部分母液分离。例如,这可通过如使用带式过滤器的过滤实现。在带式过滤器的终末部,微球体可以与水接触从微球体冲洗残余母液并且获得基本无残余母液的核/壳微球体。

[0058] 本领域众所周知,在带式过滤器中将结晶反应产物从其母液中过滤之后,该方法的下一步取决于是否希望通过二氧化硅保留降低微球体的微孔容积并且,倘若如此,降低到何种程度。如果期望的话,可以通过两种备选方法的任何一种完成二氧化硅保留。

[0059] 在第一备选方案中,将在活性壳中具有结晶沸石的微球体与沸石结晶母液分离,以使得微球体内夹带的一部分母液留下。这可通过在带式过滤器中过滤,不用水冲洗微球体而简单地完成。然后干燥微球体,留下它们中的一部分母液(包括硅酸钠)。

[0060] 在第二备选方案中,将带式过滤器中分离的微球体引入硅酸盐接触器中,在此它们与硅酸钠溶液如含有约 20 重量%硅酸钠的溶液接触。在一个实施方案中,通过将硅酸钠溶液输送通过微球体的床来进行接触。然后干燥微球体,留下它们中的一部分硅酸钠。在两个备选方案中,干燥优选在急骤干燥器中进行,进口空气温度高于约 800° F。

[0061] 带式过滤器中过滤的微球体含有钠型的结晶沸石。一般而言,微球体含有多于约 5 重量%的 Na_2O 。在一个实施方案中,为了制备 FCC 催化剂,用铵或稀土离子或二者通过离子交换取代微球体中钠离子的主要部分。

[0062] 离子交换可以通过许多已知的不同离子交换方法进行。在一个实施方案中,微球体首先与 pH 为约 2.7-约 7 的硝酸铵溶液交换一次或多次。与铵离子的离子交换后可继之以与稀土离子在 pH 为约 2.7-约 7 的一次或多次离子交换。稀土可以以单一稀土原料或稀土原料混合物提供。稀土通常以硝酸盐或氯化物形式提供。一般而言,FCC 催化剂可离子交换为含有 1-10 重量%的 REO 和低于约 0.7 重量%的 Na_2O ,更典型地,低于约 0.25 重量%的 Na_2O 。

[0063] 离子交换完成后,可过滤和干燥含活性壳和基本惰性核的 FCC 催化剂微球体。完整的交换方法包括一个或多个中间煅烧过程。引入此处以作参考的美国专利 4,493,902 ; 6,656,347 ;6,673,235 ;6,696,378 和 6,716,338 中阐述的常规方法,可用来制备 FCC 催化剂,除了将基本惰性核微球体添加到喷雾干燥的浆料中之外。

[0064] 下面阐述形成外壳的优选的前体组合物的更特定的实例。与原位结晶沸石和基质形成外壳的这些优选的前体组合物和列举的实例一起表示对本发明核/壳 FCC 催化剂有用的非限制性实例。如上所述,用于形成包含沸石 Y 和 ZSM-5 的原位沸石的组合物在现有技术中为大家所熟知。

[0065] 如果没有经济制约用于本发明的催化剂,那么催化剂的有用组合物可本质改变。然而施加经济和物理性质限制后,最优的组合物已经确定。该前体微球体的组合物是 25 份含水的高岭土、25 份尖晶石态煅烧高岭土、25 份多铝红柱石态高岭土粉和 25 份平均颗粒度为约 45 μm 的结晶良好的多铝红柱石态核微球体。该配制剂的化学计量将在结晶产物中提供约 48%的 NaY。如果粗略假定壳与核具有相同密度,那么壳的厚度大约为 15 μm 而微球体的总的直径是 75 μm 或更大。

[0066] 优选的高岭土已经记载于 U. S. 6,656,347 中。优选地,含水高岭土为 LHT、尖晶石为 Ansilex-93 和多铝红柱石粉为 M-93,全部来自 BASF 公司。多铝红柱石核如上所述。可以使用本领域已知的其他高岭土粉原料,并且如果使用它们,可预期在前体微球体中水银孔隙容积的某些变化,接着将在成品催化剂孔隙容积和耐磨性上引起类似的变化,如 U. S. 6,656,347 中所述。当在极小高剪切粘度的浆料中以 50-60%固体制备最优的煅烧高岭土,然后与最优的含水高岭土和具有相对高岭土总量含 6% SiO_2 的硅酸钠粘合剂的核材料使用,壳的孔容积和耐磨性接近于 U. S. 6,656,347 的那些,即最大化汽油的高孔隙容积。如果 makedown (或更好地,ISP) 后尖晶石或多铝红柱石浆料固体低,则得到的催化剂孔隙容积将越高。如 U. S. 6,656,347 中所示,可任选将少量的反应性偏高岭土微球体与本发明的微球体前体一起添加到沸石结晶过程中,以获得本发明具有控制的或特定的孔隙容积和耐磨性能的催化剂。

[0067] 在一个实施方案中,在结晶中添加少量或不添加偏高岭土微球体,并且本发明的

产物在壳部位具有 U. S. 6, 656, 347 中描述的高孔隙容积和中等耐磨性。该产物预期具有优于 U. S. 6, 656, 347 的汽油和焦炭产率, 由于可比的孔隙容积而降低的扩散路径长度。

[0068] 在另一个实施方案中, 将大量 (一般 7.5%) 的偏高岭土微球体加入本发明的核 / 壳微球体的结晶中, 产生与 U. S. 4, 943, 902、U. S. 6, 696, 378 或 U. S. 6, 716, 338 相比较低的孔隙容积、更耐磨的壳。方向性地, 较低的孔隙容积降低汽油产率, 但是由于核 / 壳构型, 该实施方案的汽油产率在此显示优于 U. S. 6, 696, 378 并且比得上 U. S. 6, 656, 347 的较高的孔隙容积的现有技术催化剂。然而这一实施方案还具有 U. S. 6, 696, 378 优良的耐磨性, 因此在某种程度上将两种技术的优点史无前例地结合起来。虽然核 / 壳概念在通常用于扩散 - 控制问题的溶液的催化中为大家所熟知, 但目前情况下, 制备具有有效比率的低活性或惰性核、相当大的厚度和耐久性的活性裂化壳、和仍然合适的的蒸制表面积而无需调节或折中的用于工业实践的用于 FCC 的核 / 壳催化剂并不是显而易见的。事实上这些干扰足以引起这一发现的不可忽视的延迟, 虽然人们可能争辩事实上粒子内扩散限制已经理论化、预期或已知了十年或更久。

[0069] 许多因素影响汽油及其他从 FCC 催化剂的产率, 包括基质活性的相对值。增加基质活性通常倾向于增加 LCO / 塔底残留物产率比例并且有时提高汽油或焦炭产率。如 U. S. 6, 656, 347 中所述, 可通过增加尖晶石态高岭土对多铝红柱石态高岭土的比率, 或者通过降低在煅烧通过放热的高岭土部分内的多铝红柱石的结晶度来增加基质活性。当将本发明的催化剂的沸石稳定性改进至所需程度时, 25 尖晶石 - 25 多铝红柱石组合物最优选提供在工业实践中比得上 U. S. 6, 656, 347 的蒸制沸石 / 基质表面积比率。尽管其他组合物可成功使用, 与同等水平的沸石上的稀土一起使用的这些比率直接促进本发明和现有技术之间裂化产率的对比, 而没有二级产物。U. S. 6, 656, 347 的最优选产物同样对市场优化以使得这些性能在实践中也最有用。

[0070] US 6, 656, 347 (Stockwell 等人, 结构增强裂化催化剂) 展示了组成比率并且做出从煅烧高岭土中原位 NaY 沸石结晶的假定。如果核材料为多铝红柱石, 则结晶中核 / 壳微球体的组合物仅仅反映多铝红柱石的单独用量, 并且结晶正常进行, 好像核材料已经均匀地分散遍及微球体。在高岭土到多铝红柱石的煅烧中形成的相分离 SiO_2 将基本溶化, 增加核的孔隙率并且显示对裂化活性的多铝红柱石表面。因此重要的是核中的多铝红柱石微晶应该相对大。

[0071] 在另一个实施方案中, 除目前讨论的只含高岭土的配制剂以外还提供金属耐受功能。在 Harris 等人的 U. S. 6, 673, 235 中, 用于含镍和钒的原料的 FCC 催化剂提供具有自由涂覆壁的沸石的大孔隙催化剂, 该壁含有金属钝化氧化铝, 即可分散的勃姆石氧化铝, 而微球体的性能是空间均匀和无规的。本发明的催化剂是这样的改进, 其中记载于 U. S. 6, 673, 235 中的催化剂性能在壳部位得以再现, 而微球体的中心是惰性或低活性核。最优选地, 核的直径为约 $45\ \mu\text{m}$ 且壳平均为约 $15\text{--}18\ \mu\text{m}$ 厚, 并且壳是大孔隙的而且具有常规耐磨性。该组合物的耐磨性是常规的并且与 U. S. 6, 673, 235 的相当, 但是汽油及其他的产率预测优于 U. S. 6, 673, 235。

[0072] 在另一实施方案中, 提供一种具有金属耐受性和低烟羽浊度应用所需的较好耐磨性, 而现在具有对现有技术改进的裂化产率的核 / 壳催化剂。该实施方案可通过将惰性核加入 U. S. 6, 716, 338 或 U. S. 6, 673, 235 的催化剂中获得, 如果在后一种情况将另外的

偏高岭土微球体添加到结晶过程。U. S. 6, 716, 338 提供没有大孔性或者自由涂覆壁的沸石的金属耐受催化剂。对于 U. S. 6, 673, 235 汽油产率降低而耐磨性和烟羽浊度较好。用 U. S. 6, 716, 338 制备的发明催化剂, 壳材料也具有较好的耐磨性, 由于新型核 / 壳形态, 汽油产率将增加并且推测比得上 U. S. 6, 673, 235。如果 U. S. 6, 673, 235 用做壳材料, 若在结晶过程加入补充偏高岭土微球体可获得优良的耐磨性。如在另一种情况下, 这在结晶过程增加了可用的限制性反应物氧化铝, 提高了沸石产率, 降低了孔隙容积并且改进了耐磨性。相对于本发明而没有加入补充偏高岭土, 对裂化产率做出了某些牺牲, 但是产率预计比得上 U. S. 6, 673, 235 并且优于 U. S. 6, 716, 338。

[0073] 所有优选的催化剂通过沸石在微球体里原位生长制备。然而核 / 壳技术的经济允许本发明催化剂的制备使用结合的途径。在这种情况下, 照常喷雾干燥沸石粉、高岭土、任选颗粒状氧化铝和无机粘合剂, 其中改进是在喷雾干燥配制剂中加入惰性或低活性核材料。实际问题 and 经济压力将驱动在扩散路径长度减少和活性稀释之间的折中。然而在结合的情况下, 至少原则上更自由增加壳中沸石的水平和裂化活性。如果结合入太多的沸石, 耐磨性和不透明度性能可能变坏, 但是一些已知的粘合剂是非常有效的。特别是 U. S. 6, 884, 744 公开了含有至少 70% 沸石的超高活性的结合型催化剂, 然后用较低的活性组分稀释。尽管该专利提供了非常适合本发明应用的原料, 较低的活性或基本惰性核的概念并没有被本发明技术领域人员公开。

[0074] 另一种方法是用降低的蒸制表面积但是较高的稀土, 或相同的稀土但是炼油厂中的较高替换率来配制。这些中任何一种逗将在实践中增加催化剂的活性。

[0075] 在形成核 / 壳催化剂的结合法中, FCC 催化剂的活性壳如原位方法中含有沸石组分和基质组分。可存在其他组分。沸石是催化剂活性的主要贡献者。用于结合入的沸石组分的实例并无限制但是一般对于 FCC 将包括 Y 型沸石、 β 沸石、ZSM-5 等。可用各种改性如脱铝、稀土交换、磷类处理等来处理沸石以改进性能如活性或稳定性。尽管术语沸石一般而言解释为包括含有二氧化硅和氧化铝的材料, 在这里使用的沸石进一步包括其中二氧化硅和氧化铝部分可完全或部分用其他氧化物替换的化合物。例如, 氧化锆、氧化锡、氧化磷和它们的混合物可以替换二氧化硅部分。氧化硼、氧化铁、氧化镓、氧化铟和它们的混合物可以替换氧化铝部分。因此在这里使用的用于结合法的沸石不仅包括在其晶格结构中含硅和铝原子的材料, 还包括含有用于此类硅和铝的合适的置换原子的材料, 例如 gallosilicate、硼硅酸盐、铁硅酸盐等。

[0076] 用于结合法的一般基质材料的实例同样是无限制的, 但是一般而言包括一种或多种化合物如二氧化硅、氧化铝如 γ -氧化铝、多铝红柱石、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化镁、氧化钛、氧化锆和粘土如膨润土、硅镁土、clarit、漂白土、硅藻土、高岭石、埃洛石(halloysite) 或蒙脱土。基质组分可作几个目的用。它可用于结合沸石组分以形成催化剂颗粒的活性壳以及将活性壳结合到基本惰性核。它可以用作原料和反应产物分子输送的扩散介质。多数情况下, 基质自身具有裂化活性并且用来改进塔底残留物的升级。它同样可用作稀释活性壳的填料以调节催化剂活性。此外, 该基质可通过提供整体性质帮助热传递(大规模催化裂化中的再生和裂化过程中的热传递和储热)。该基质可以作为滤网中的钠的捕捉物因而增加存在于活性壳中沸石的稳定性。该基质可进一步通过对热和蒸汽和机械磨损稳定化 FCC 催化剂起作用。在有些情况下, 基质提供高孔隙率以使活性壳中的沸石可

使用其最高能力。

[0077] 在用惰性核描述本发明的核 / 壳催化剂的同时, 本发明可以通过备选实施方案说明。例如, 核 / 壳构型可以用均为催化活性但是在活性、孔隙容积、组成、功能等方面有差异的核和壳实现。原位和结合法均可用于分别形成核和壳。一种特别有用的核 / 壳催化剂由如 U. S. 6, 656, 347 中记载的高孔隙容积的核和例如 U. S. 6, 673, 235 和 U. S. 6, 716, 338 中的含金属钝化功能的活性壳形成。因此本发明的核 / 壳催化剂任选由如以 6, 673, 235 记载的喷雾干燥步骤方式在 6, 656, 347 中制备的包括沸石前体核微球体形成, 所得核 / 壳沸石前体微球体随后结晶以含有沸石 Y。优选的是至少一种核和壳并且更优选同时含有沸石和基质。如果通过原位方法例如从含反应性的氧化铝源如煅烧高岭土的基质形成, 如果在沸石前体核周围形成沸石前体壳之后进行沸石结晶反应是最有用的。例如, 形成的含反应性偏高岭土的微球体可与组分如反应性的偏高岭土喷雾干燥以形成外壳。喷雾干燥之后, 可以添加合适水平的苛性碱和硅酸钠以在核和壳中都产生沸石结晶。该实施方案的效用在于没有惰性核的活性稀释, 以使得不改进沸石稳定性情况下催化剂是经济可行的。

[0078] 流化催化裂化 (FCC) 是优选的将较高沸点的石油馏分转化为较低沸点产物如汽油、裂化石脑油和轻烯烃如聚丙烯的精炼方法。此处记载的 FCC 催化剂为如液体的精细颗粒形式并且在裂化反应器和分开的再生器之间以封闭式循环方式循环。

[0079] 一般而言, FCC 方法包括使至少一种烃原料流与此处记载的 FCC 催化剂在有效的催化反应条件下接触以生产裂化产物。作为范例的裂化方法包括使至少一种烃原料流和此处记载的 FCC 催化剂在 FCC 反应器中接触, 并且在反应器中施加适当的热。然后回收裂化产物。反应器加热的一般温度包括约 300- 约 800°C。在另一个实施方案中, 反应器加热至约 400- 约 700°C, 并且通常为约 500-550°C。

[0080] 该烃原料流通常含有含烃油剂, 例如在约 200- 约 700°C 沸腾的那些。烃原料流组分的实例包括一种或多种瓦斯油、蒸汽裂化瓦斯油和残余物、重质和蒸馏后的石油原油 (heavy and reduced petroleum crude oil)、石油常压蒸馏塔底残留物、石油真空蒸馏塔底残留物、沥青 (pitch)、柏油、沥青 (bitumen)、其他重质烃残余物、焦油砂油、页岩油、衍生自煤液化过程的液体产品、Fischer-Tropsch 液体、汽油、蒸馏物、直馏石脑油等等。来自此处记载的裂化方法的裂化产物的实例包括氢气、轻烯烃 (小于 5 个碳原子)、轻链烷烃和具有多于 5 个碳原子的烯烃和链烷烃、裂化石脑油、裂化瓦斯油和焦炭中的一种或多种。裂化产物可以是液体和 / 或气体。

[0081] 此处记载的 FCC 催化剂可获得各种优点。例如, FCC 催化剂可以提高在流化催化裂化装置中到裂化产物如汽油和丙烯的转化, 该流化催化裂化装置不得使用引起低精细度产生和烟羽浊度的 FCC 催化剂。FCC 催化剂可以提高在常规的流化催化裂化装置中到裂化产物如汽油和丙烯的转化, 该装置尤其不受不透明度限制约束, 而不进一步增加烟羽浊度和催化剂损失。FCC 催化剂可降低由于磨蚀的催化剂损失和 / 或降低由于在 FCC 应用中的催化剂粉末而造成的通风格栅堵塞或压缩器叶片沾污, 而保持对汽油和丙烯的高转化。此外, 当 FCC 催化剂同时具有杂质金属钝化功能的同时可实现上述优点。并且仍然进一步地, 当 FCC 催化剂保持可与常规的 FCC 催化剂相比的蒸制表面积和平衡活性的同时, 可任选实现上述优点。另一优点是除原位形成的 FCC 催化剂之外, 当作为仅仅一部分新鲜催化剂添加物而加入流化催化裂化装置中时, FCC 催化剂可改进裂化转化以及结合型 FCC 催化剂的

产率。

[0082] 因此,关于裂化方法,此处还提供了当降低细粒产生和改进烟羽浊度的同时增加/改进原料流到裂化产物的转化的方法;当增加/改进耐磨性的同时增加/改进原料流到裂化产物的转化的方法。

实施例

[0083] 以下实施例说明发明主题。除非在以下实施例与说明书和权利要求中其他处另有说明,所有的份数和百分率以重量计,所有的温度以摄氏度计并且压力是大气压力或接近大气压力。

[0084] 已制备了此处记载的 FCC 催化剂的代表性样品并且通过辊筒磨损试验和 ACE™ 固定流化床裂化测试分析。一起制备现有技术原位 FCC 催化剂(结构增强的和常规的原位的),其中对比样品的沸石稳定性和耐磨性表示现有技术的状态。此处记载的 FCC 催化剂在结晶前含 25% 的基本惰性核,并且因此作为新鲜或蒸制催化剂它们的表面积通常将降低。由于还不完全清楚的原因,此处记载的 FCC 催化剂的样品由于核而具有足够克服稀释效应的改进的沸石稳定性。因而此处记载的 FCC 催化剂的样品是经济可行的,因为它们没有降低满足 FCC 催化剂工业需要的能力。令人惊讶的是制备的记载的 FCC 催化剂样品具有以下特性:改进的耐磨性和产率、以及常规的表面积和裂化活性。实施例和相关的数值举例说明了结果。

[0085] 实施例 1- 本发明的微球体前体

[0086] 制备含有 25 份 LHT 含水高岭土、25 份 Ansilex 93(TM) 尖晶石态煅烧高岭土、25 份 M-93 多铝红柱石态煅烧高岭土粉和 25 份多铝红柱石态高岭土核微球体的微球体。从 N-brand(TM) 硅酸钠将 2.56 份的 SiO_2 加入含水的和煅烧高岭土的混合物中。含水高岭土源是 60% 的 LHT 固体浆料,具有 90 重量%的粒径小于 1 微米的颗粒的所谓灰色高岭粘土的离心过滤的粗糙副产品。

[0087] 表 1. 本发明微球体的粘土原料的性能,在其独立 makedown 前后。

[0088]

起始干燥高岭土原料	A-93	M9-93	干核
ISP, 重量%固体	50	52	—
TBD, g/ml	0.39	0.39	—
喷雾干燥原料	50%固体的 A-93	50%固体的 M-93	干核
多铝红柱石含量	12	38	55
Microtrac 50%<, μm	2.95	2.85	44
Microtrac 90%<, μm	15.4	14.8	65

起始干燥高岭土原料	A-93	M9-93	干核
TBD(干燥粘土上), g/ml	0.70	0.58	1.1
ISP(干燥粘土上), 重量%固体	52	49%	非粉末

[0089]

[0090] 在回转式煅烧炉中工业煅烧 Ansilex-93[A-93] 颜料和 M-93。通常由 X 射线衍射测定的 A-93 多铝红柱石含量为 < 5%，但是该样品测量为 12%。M-93 多铝红柱石含量为 38%。在间歇法中使用电动重型 Cowles 搅拌机单独 makedown A-93 和 M-93，其中将干燥煅烧高岭土加入已经含有 Colloid211 表面活性剂的水中。随着混合物增稠向水中更缓慢地加入高岭土。形成非常膨胀的浆料，但是持续的混合降低了粘度。逐渐加入煅烧高岭土和持续混合 45 分钟或更长时间得到通过非定期检验发现膨胀性不再明显的 50% 固体浆料。干燥小样品用于 ISP 和 TBD 测定。以 50% 固体沉淀并且干燥后的 TBD 的增加可能部分是因为在沉淀过程中原料上的加工，或者更可能由于干产品的不完全粉碎，但是来自 50% 固体浆料的干燥高岭土的 ISP 仍然在可接受范围。

[0091] 核材料是通过筛分工业上制备的 230 网目筛下的煅烧高岭土微球体 (APS = 75-80 μ m) 来制备。2400° F 下在堇青石盘中煅烧该产物 4 小时以获得最大产率的结晶良好的多铝红柱石，然后压碎并且再次筛分不到 230 目。核材料的平均颗粒度为 44 微米，体积密度为 1.1g/ml 并且多铝红柱石含量为 55%。核的体积密度远大于 A-93 和 M-93 粉末，显示进一步较低的孔径容积。

[0092] 通过如上所述在气动 Cowles 搅拌机中使用 4kg 总干燥物以 25 : 25 : 25 : 25 基于干燥物的比率混合三元浆料和干核形成用于喷雾干燥的浆料。将 0.857kg 的 N-brand 硅酸钠直接加入其中获得 6% SiO₂ 粘合剂的目标。在硅酸盐添加过程中，浆料变稠并且需要再加入 2kg 的水。预期的硅酸钠的大量部分在无意中溢出，因此随后通过钠分析测定的实际粘合剂含量是 2.56g SiO₂/100g 高岭土。最终的混合物尚稍可泵送并且使用 #10 喷嘴在 Stork-Bowen 3 英尺直径喷雾干燥器与 70psi 的气压雾化压力下喷雾干燥。此时喷嘴堵塞但是得到了 1.86kg 的等级产品和 0.32kg 的细粒的产率。

[0093] 喷雾原料具有 0.68gm/ml ABD(表观体积密度) 并且以 1.35% Na₂O 和 79 微米 APS 分析。通过向装有冷却搅拌自来水的桶中进料喷雾干燥的微球体并同时共-进料充足的 40 重量% H₂SO₄ 以将浆料的 pH 保持在约 2.5 和 4 之间来酸中和该产物，。加入所有固体之后，过滤并且用自来水洗之前监视和控制 pH 10 分钟，然后在大约 250° F 干燥一夜。

[0094] 在预热的炉中，将酸中和微球体在 1150° F 下煅烧 2 小时，然后在 1400° F 煅烧 2 小时，在此 4 小时中使用开口堇青石盘。由 X 射线衍射测定该产物含 21% 多铝红柱石，具有 9.35% 酸可溶物，通过水银孔率法测量在 **40-20,000Å** 直径范围孔隙容积为 0.577cc/gm，通过 Microtrac 测定 APS 为 90 微米，和 0.68gm/cc ABD。

[0095] 实施例 2- 具有弱壳特性的核 / 壳催化剂

[0096] 在实施例 1 记载的成功喷雾干燥前，为了获得合适的平均颗粒度，已经使用相同组成但是不同的喷嘴尺寸和喷雾器空气压力进行了许多尝试。与预期相比一些操作产生更

细的 APS 而一些操作产出更粗糙的喷雾干燥 APS。这些不合规格的操作混合成喷雾干燥复合材料用于沸石结晶和稳定性研究,以及例如差的壳均匀性和形态,以及潜在的性能缺乏。

[0097] 在预热的炉中,将酸中和微球体在 1400° F 煅烧 4 小时,在此 4 小时中使用开口堇青石盘。由 X 射线衍射测定该产物含 21% 多铝红柱石,具有 8.3% 酸可溶物,通过水银孔率法测量在 **40-20,000Å** 直径范围孔隙容积为 0.398cc/gm,通过 Microtrac 测定 APS 为 73 微米,和 0.75gm/cc ABD。

[0098] 实施例 3-5- 发明微球体的结晶(本发明的微球体前体)和具有差的壳质量的核/壳催化剂

[0099] 随后在实验室中使用 N-brand 硅酸钠用引入此处以作参考的美国专利 6,656,347 的实施例 4-6 中记载的方法和美国专利 4,631,262 的晶种结晶实施例 1 和 2 的微球体。在本发明的实施例 1 上操作两种结晶,第一种没有补充偏高岭土微球体(MS-2;实施例 3),第二种具有 7.5% 的用作 MS-2 偏高岭土的微球体。MS-2 的使用提高了限制性反应物氧化铝的可用量,因此提高了 NaY 沸石(美国专利 6,656,347)的理论化学计量产率。7.5% 的 MS-2 还用于实施例 2 复合材料的结晶中。所得产物的结晶比率和数据参见表 2。

[0100] 表 2. 本发明和不合规格复合材料的结晶

[0101]

微球体	实施例 1	实施例 1	实施例 2
结晶	实施例 3	实施例 4	实施例 5
配方	本发明	本发明	复合材料
含水粘土	25.0%	25%	25.0%
多铝红柱石	50.0%	50.0%	50.0%
尖晶石	25%	25%	25%
粘合剂 %Si ₂ O	2.56%	2.56%	6.00%
粘合剂模数(binder modulus), 重量/重量	10,000	10,000	10,000
%沸石 Y 理论最大值	50	57	57
MS-2(偏高岭土)	0.00%	7.50%	7.50%
SiO ₂ /Na ₂ O, 重量/重量	2.80	2.73	3.02
H ₂ O/ Na ₂ O, 重量/重量	9.00	9.00	9.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 重量/重量	9.50	9.50	9.50
晶种	0.0040	0.0040	0.0040
微球体克数	250.0	175.8	371.0
晶种, g	185.2	140.7	296.3
N-brand, g	337.2	398.9	757.9
50 重量%NaOH, g	89.6	79.4	128.1

[0102]

H₂O, g	414.8	373.9	660.1
SDS, g	0.0	0.0	0.0
MS2, g	0.0	14.2	28.9
12h 沸石 %	7.3	31.9	12.4
16h 沸石 %	28.2	48.9	40.0
20h 沸石 %	40.0	48.0	44.0
结晶小时	24	20	23
XRD 重量%NaY	47	50	---
UCS, A	24.66	24.66	---
Na₂O, 重量%	7.8	8.57	8
BET, m²/g	418	431	388
MSA, m²/g	78	72	58
ZSA, m²/g	341	358	330
ZSA/6.6= %NaY	52	54	50
Microtrac APS, μm	89	93	108
辊子, 重量%/h	21	6	6
Hg 孔隙容积, ml/g, 由孔径间距表述			
40-100A	0.084	0.106, 0.061	0.072
100-200A	0.126	0.120, 0.105	0.081
600-20,000A	0.143	0.107, 0.096	0.111
40-20,000A	0.354	0.332, 0.262	0.265
ABD(VF), g/ml	0.66	0.69	0.76

[0103] 结晶在 20-24 小时内产生约 50% NaY 产率, 接近理论值。用水冲洗后, 获得表面积、晶胞尺寸 (UCS)、激光颗粒度、辊筒磨损量试验和压汞法孔隙大小分布。可以看到不添加 MS-2, 本发明的耐磨性处于适用于常规 FCC 可使用的上限 (14 重量% /h 目标), 但是相同的喷雾干燥微球体可以与补充偏高岭土结晶以获得适合于低不透明度 FCC 使用的耐磨催化剂 (< 8 重量% /h 目标)。因此用一种碱性原料微球体有效地获得两个实施方案。

[0104] 经过进一步审查, 获得的 0.332ml/g 的起始汞总孔隙容积似乎对具有此类低辊筒磨损速率的样品高得惊人。重复测试原始样品且结果为 0.262ml/g, 似乎仍然高得惊人。这导致怀疑辊筒磨损数值的正确性, 但是最初获得的 6 重量% /h 的结果与从许多 7.5% MS2 进行的结晶作用的期望值一致。例如实施例 5 的复合试样具有 7.5% MS2 下的相同辊值。实施例 4 的充足钠型无法用来重新运行辊筒试验, 因此对成品产品 2x2 (2 次进行离子交换和 2 次进行煅烧) 进行两次测试, 结果为 5 和 4 重量% /h, 证实了最初的辊筒试验结果。

[0105] 实施例 6- 用于高孔隙率对比催化剂的微球体

[0106] 对本实施例 6, 根据美国专利 6, 656, 347 的实施例 11 工业喷雾干燥微球体。

[0107] 实施例 7- 用于低孔隙率对比催化剂的微球体

[0108] 对本实施例 7, 根据美国专利 6, 696, 378 工业喷雾干燥微球体。

[0109] 实施例 8 和 10- 对比催化剂的结晶

[0110] 在实验室中用从其中记载方法得到的浓缩二硅酸钠母液再循环料流 (SDS) 结晶实施例 6 和 7 的微球体。所得产物的结晶比率和数据参见表 3。在用于高孔隙容积对比催化剂 (实施例 6) 的微球体前体上进行两种结晶, 第一种使用 20% 补充偏高岭土微球体 (MS-2 ; 实施例 8), 第二种用作 MS-2 偏高岭土的是 15% 的微球体 (实施例 9)。还在结晶过程中在用于低孔隙容积对比催化剂 (实施例 7) 的微球体前体上使用 7.5% 的 MS-2。

[0111] 表 3 对比催化剂的结晶

[0112]

微球体	实施例 6	实施例 6	实施例 7
结晶	实施例 8	实施例 9	实施例 10
配方	6, 656, 347	6, 656, 347	6, 696, 378
含水粘土	33%	33%	53%
多铝红柱石	67%	67%	0%
尖晶石	0%	0%	57%
粘合剂% Si ₂ O	4.0%	4.0%	8.0%
粘合剂模数, 重量 / 重量	2.9	2.9	2.9
%沸石 Y 理论最大值	71	68	75
MS-2 (偏高岭土)	20.0%	15.0%	7.5%
SiO ₂ /Na ₂ O, 重量 / 重量	2.60	2.63	2.63
H ₂ O/Na ₂ O, 重量 / 重量	7.00	7.00	7.00
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , 重量 / 重量	7.00	7.00	5.80
晶种	0.0040	0.0040	0.0040
微球体克数	322	342.0	558.7

微球体	实施例 6	实施例 6	实施例 7
晶种, g	516.0	516.0	444.4
N-brand, g	0.0	0.0	0.0
50 重量% NaOH, g	5.0	12.2	55.5
H ₂ O, g	363	347.9	606.8
SDS, g	1101	928.0	1438.9
MS2, g	78	58.0	41.3
12h 沸石%	---	---	59.0
16h 沸石%	60	61	57
20h 沸石%	61	54	70
结晶小时	20	21	22
XRD 重量% NaY	55	51	52
UCS, A	24.70	24.70	24.73
Na ₂ O, 重量%	11	10.5	12.70
BET, m ² /g	483	489	520
MSA, m ² /g	61	66	72
ZSA, m ² /g	422	423	448
ZSA/6.6 = % NaY	64	64	68
Microtrac APS, μm	81	82	84
辊子, 重量% /h	9	9	6

[0113]

[0114] 根据表面积在约 21 小时内结晶产生约 64-68% NaY 产率, 接近理论值。用水洗涤

后,获得性能。通过加入 MS-2 使高和低孔隙容积对比催化剂的耐磨性达到本发明发现的范围内,本发明低孔隙容积催化剂和对比催化剂具有相等的辊筒磨损量。

[0115] 实施例 11-13 本发明的交换和蒸制

[0116] 实施例 3-5 的钠型催化剂如下进行离子交换得到制成品。在 180° F 和 pH 2.8-3.2 下将钠型催化剂搅拌加入 27 重量%的硝酸铵溶液中并且逐滴加入 50%的 HNO₃ 控制 pH。当加入所有催化剂后,搅拌浆料 15 分钟,过滤并且用干催化剂重量两倍的去离子水的洗涤滤饼。完成该交换两次,其中催化剂对 27 重量%硝酸铵的重量比为 1 : 2。然后在 180° F 和 pH 为 4 下将样品稀土交换至 REO 在成品催化剂上的最终产率为约 2.25%。

[0117] 干燥部分交换的材料然后用覆盖的二氧化硅盘煅烧 2 小时,开始时含有 25 重量%水分并且在 1150° F 用预热的炉进行操作。然而温度控制器的问题导致最终温度超过 1400° F。煅烧后,收集“1x1”性能并且在 4 中汇报。用 1x1 样品,重复铵交换步骤三次(实施例 11-13) 并且然后在 25%水分和 1150° F 再次煅烧样品以形成“2x2”制成品。然后将制成品在 1500° F 在 100%蒸汽中蒸制 4 小时。

[0118] 表 4 本发明的交换和蒸制

[0119]	微球体	实施例 1	实施例 1	实施例 2	
[0120]	结晶	实施例 3	实施例 4	实施例 5	
[0121]	催化剂	实施例 11	实施例 12	实施例 13-16	
[0122]	1x1				
[0123]	煅烧	未控制的	未控制的	1150° F	
[0124]	配方	本发明	本发明	复合材料	
[0125]	% REO	2.85	2.84	2.5	
[0126]	% Na ₂ O	1.725	1.88	2	
[0127]	BET, m ² /g	362	364	347	
[0128]	MSA, m ² /g	87	79	68	
[0129]	ZSA, m ² /g	275	285	279	
[0130]	XRD 重量	37	41	---	
[0131]	% NaY				
[0132]	UCS, A	24.62	24.6	---	
[0133]	2x2				
[0134]	配方	本发明	本发明	复合材料	复合材料 3x2
[0135]	XRD 重量	36	38	--	--
[0136]	% NaY				
[0137]	UCS, A	24.5	24.49	---	---
[0138]	Hg 孔隙容积, ml/g, 由孔径间距表述			---	---
[0139]	40-100A	0.087	0.114, 0.064	---	---
[0140]	100-600A	0.157	0.145, 0.123	---	---
[0141]	600-20,000A	0.168	0.106, 0.109	---	---
[0142]	40-20,000A	0.413	0.366, 0.296	---	---
[0143]	BET, m ² /g	348	364	---	329

[0144]	MSA, m ² /g	85	83	---	63	
[0145]	ZSA, m ² /g	262	281	---	266	
[0146]	REO, 重量%	2.15	1.85	2.1	2.1	
[0147]	Na ₂ O, 重量%	0.13	0.16	0.21	0.11	
[0148]	1500° F 蒸制特性。活性组分蒸制而没有弯曲					
[0149]	催化剂	实施例	实施例	实施例	实施例	实施例
[0150]		11	12	13	14	15
[0151]	蒸制时间	4h	4h	4h	30min	60min
[0152]	UCS, A	24.25	24.28	---	24.35	24.34
[0153]	BET, m ² /g	248	258	180	255	248
[0154]	MSA, m ² /g	74	75	52	61	60
[0155]	ZSA, m ² /g	174	183	128	194	188
[0156]	蒸制的 ZSA/	2.4	2.4	2.46	3.2	3.1
[0157]	MSA					
[0158]	% ZSA 维持	51.2%	50.9%	38.79%	N/A	N/A
[0159]	Re Na 型					

[0160] 我们最初获得的本发明催化剂（实施例 12）的孔隙容积对具有此类良好钠型耐磨性的材料（实施例 4）高得惊人。如上所述，差异导致实施例 12 的 Hg PV 再次试验并且该再次试验产生 0.296ml/g 总孔隙容积，对此类低磨碎速率仍然惊人地高。实施例 12 的制成品对辊筒磨损的随后试验产生 4 和 5 重量% /h 的结果，基本上与 6 重量% /h 的钠型相同。因而证实了在较低孔隙容积实施方案中的本发明的低不透明度 / 良好磨损性能，即使孔隙容积本身高得惊人。

[0161] 通过蒸制，考虑到这些材料相对低的起始沸石含量，发现实施例 11 和 12 的优良蒸制表面积。由于还不完全清楚的原因，与现有技术高活性相比，不合规格材料的复合材料（以及许多其他的样品）产生更弱的沸石稳定性和差的蒸制表面积。另一方面，180m²/g 的蒸制表面积仍好于结合型催化剂提供的（通常 < 150m²/g）。

[0162] 在不用 MS-2 的情况下在实施例 3 结晶的稀土交换产品上进行 SEM/EDS 元素分布测试。由于核的高密度，核材料在反向散射电子图像中具有更大的强度。核中氧化铝的含量高，而通常二氧化硅含量低，反映多铝红柱石组成 3Al₂O₃:2SiO₂。形态决不完美但是大部分核是单独的并且大致在微球体的中心并且在全部侧面被涂覆。

[0163] 在用 7.5% MS-2 的情况下（复合材料）在实施例 6 结晶的稀土交换产品上也进行 SEM/EDS 元素分布测试。由于核的高密度，核材料在反向散射电子图像中具有更大的强度。因为许多微球体具有多核和薄壳而明显具有弱的壳均匀性。实施例 12 是具有与表示炼油厂中低不透明度水平的常规的原位实施例 10 或 19（辊子 = 6）相等的辊筒磨损（6）的本发明的低孔隙容积（LPV）样品。没有任何磨损损失而产率显著地改进。改进度是惊人的。

[0164] 实施例 14-16 目标面积的蒸制复合材料

[0165] 假设存在质量转移限制，则因此任何具有较低催化剂活性和表面积样品将被假定具有改进的选择性。因此实施例 13 的性能测试相对于实施例 11 和 12 较高的表面积或现有技术样品较高的活性将产生有利于实施例 13 的内部偏差。为了消除该测试偏差，混合

类似于实施例 13 的来自实施例 5 的剩余样品并且进一步与 0.11 重量% Na₂O 交换以改进水热稳定性。结果仍然证明缺乏蒸汽稳定性,因此在 1500° F 进行三次缩短的蒸制,结果表明 90 分钟蒸制可产出接近实施例 11 和 12 的蒸制表面积和晶胞尺寸。该样品更适合评定壳形态对产率的影响。

[0166] 实施例 17-19 对比催化剂的交换和蒸制

[0167] 用与先前实施例相当的方法将实施例 8-10 的钠型催化剂离子交换并且煅烧为制成品。考虑到起始沸石的较高水平,稀土目标更高,试图调整使稀土在沸石上保持恒定水平。

[0168] 在 1150° F 在覆盖盘用 25%水分煅烧 2 小时。将这两种高孔隙容积催化剂加工为具有第二煅烧的 2x2 产品,而将低孔隙容积产品加工为无最终煅烧的 2x1 产品。

[0169] 对比例 18 高孔隙容积的汞孔隙容积对于此类低辊筒磨损而言高得多并且可疑地接近实施例 17。较早制备但是具有相同结晶配方的较低稀土产物产生类似孔隙容积。

[0170] 然后在 1500° F 在 100%蒸汽中蒸制成品催化剂产物 4 小时。结果描述在表 5 中。

[0171] 表 5 对比催化剂的交换

[0172]	微球体	实施例 6	实施例 6	实施例 7
[0173]	结晶	实施例 8	实施例 9	实施例 10
[0174]	催化剂	实施例 17	实施例 18	实施例 19
[0175]		HPV	HPV	LPV 对比
[0176]	1x1			
[0177]	配方	6,656,347	6,656,347	6,696,378
[0178]	% REO	3.27	3.9	3
[0179]	% Na ₂ O	2.3	2.415	2.7
[0180]	BET, m ² /g	433	439	474
[0181]	MSA, m ² /g	79	84	96
[0182]	ZSA, m ² /g	353	355	378
[0183]	XRD 重量% NaY	35	37	43
[0184]	UCS, A	24.69	24.7	24.65
[0185]	2x2 成品特性			
[0186]	XRD 重量% NaY	35	35	---
[0187]	UCS, A	24.54	24.58	---
[0188]	Hg 孔隙容积, ml/g, 由孔径间距表述			
[0189]	40-100A	0.067	0.080	0.094
[0190]	100-600A	0.154	0.168	0.054
[0191]	600-20,000A	0.161	0.179	0.027
[0192]	40-20,000A	0.381	0.428	0.176
[0193]	BET, m ² /g	399	402	474
[0194]	MSA, m ² /g	74	76	81
[0195]	ZSA, m ² /g	325	326	391
[0196]	REO, 重量%	3.4	3.29	2.9

[0197]	Na ₂ O, 重量%	0.17	0.16	0.33
[0198]	1500° F 蒸制特性。活性组分蒸制而没有弯曲			
[0199]	催化剂	实施例 17	实施例 18	实施例 19
[0200]	蒸制时间	4h	4h	4h
[0201]	UCS, A	24.3	24.30	---
[0202]	BET, m ² /g	243	240	233
[0203]	MSA, m ² /g	58	57	78
[0204]	ZSA, m ² /g	184	183	155
[0205]	蒸制的 ZSA/MSA	3.2	3.2	2.00
[0206]	% ZSA 维持 Re Na 型	44	43	35

[0207] 这些工业生产的微球体在实验室中在工厂条件下生长和加工,并且产生对现有技术代表性的性能。蒸制表面积超过 220m²/g。

[0208] 实施例 20-25

[0209] 用 ACE(TM) 微量固定流化床装置在表观的 8 WHSV 和 1000° F 下用 9g 催化剂和汽油原料 [美国专利 6,656,347 中表 5 的原料 A] 操作测定催化性能,基本记载于美国专利 6,069,012 中,具有 2.125" 注射器位置。该专利建议该注射器位置对应于 2-2.5 秒得提升管停留时间。该催化剂汽提时间保持在 575 秒恒定。用 Brown 等人在美国专利 4,943,902 中公开的活性调节微球体稀释实施例 11、12、16-19 的催化剂。然而,为了保持符合美国专利 6,069,012 的教导和常规反应工艺,显然应该以恒定床体积评价不同的催化剂。这保证高于原料注入点的催化剂床的高度在对比例中是恒定的。为了完成它,将这些催化剂配制剂与相等的 ABD 混合,并且恒重测试。这通过用合适用量的布朗引用的活性调节微球体 (约 0.98ABD),以及具有 ABD = 0.63 的酸中和的且蒸制的高岭土微球体来完成。

[0210] 催化结果显示在图 1 和 2 中。

[0211] 实施例 12 是具有与表示炼油厂中低不透明度水平的常规的原位实施例 19 (辊子 = 6) 相等的辊筒磨损 (6) 的本发明的低孔隙容积 (LPV) 样品。没有任何磨损折中而产率显著地改进。改进度是惊人的。

[0212] 实施例 11 是在辊筒试验中具有较高磨损速率 (21) 的本发明的较高孔隙容积 (HPV) 样品。这些产率还比原位控制中的低孔隙容积有显著改进。尽管样品的辊筒磨损比我们可能期望的要高,而实施例 12 的较低孔隙容积或实施例 17 和 18 的两个具有较低磨损速率的现有技术并没有明显的好处。很可能是因为制备这些样品以满足辊筒磨损目标而非孔隙容积目标。非 LPV 原位对比催化剂的样品孔容积高得异乎寻常。通常 $LPV \leq 0.2$ 且 $HPV = 0.3-0.36\text{ml/g}$ 。其他测试表明 ACE 产率对高于约 0.3ml/g 的孔隙容积敏感而对高于该范围的不敏感。蒸汽钝化和 ACE 操作条件的选择同时在结果中起一定作用。预计核 / 壳催化剂将有利于在工业可行的孔容积和磨碎速率。

[0213] 在对比例 17 和 18 中,具有相同磨碎速率 (9) 的样品之一产生更好的产率。该性能差异与期望值相反并且被认为是错误的结果。另一样品产生类似实施例 17 的产率,但是实施例 18 结果是为完整起见而报告。为了测定精确的性能等级,我们相信需要更深入的提升管实验台试验。然而对常规原位的改进仍然可以是正确的。

[0214] 有人可能争论说虽然本发明的实施例满足磨损目标,但它们的孔隙容积还高于目

标,而且是孔隙容积而非核/壳构型导致改进的产率。然而我们认为本发明实施例 12 中的孔隙容积是等于或低于实施例 17 的 HPV 对比催化剂的,而且蒸制的 ZSA/MSA 也较低。尽管有这些不利的差异,本发明仍然在 75%转化具有 15%较低的焦炭选择性。进一步扩散路径长度和壳质量影响裂化产率的支持争论,不合规格的核/壳材料的复合材料产生较低的汽油和较高的焦炭。

[0215] 炼油厂流化催化裂化装置以恒定焦炭的限制运行。ACE 操作和数据分析的标准方法已经受到批判,但是迄今为止发明人已经发现该方法在实践中对炼油厂中发现的实际改进预测偏低。图 2 的结果表明本发明的低焦炭发现将引起增加的转化,汽油和丙烯,而保持对比原位催化剂的烟羽浊度。

[0216] 总之,用本发明的催化剂相比对比实施例 19 的 LPV 催化剂已经改进了初级裂化产品的选择性;然而,本发明较低的孔隙容积、较低的不透明度催化剂(实施例 12,辊子=5 或 6 重量%/h)已经在与 LPV 对比例 19 相同的耐磨性达到这一点。因此这些催化剂显示出在恒定磨碎速率、烟羽浊度、蒸制活性和晶胞尺寸下不寻常的并且合乎需要的较高汽油选择性的特性。在恒定转化下观察到较高的 LCO 选择性,据已知可以通过少量较低的蒸制 ZSA/MSA 来解释,但是同时我们惊人地发现较低的焦炭选择性,尽管具有本发明较高的基质活性。在本发明和美国专利 6,656,347 的催化剂之前,此类性能特征通常是必须以个性能换取另一个性能。

[0217] 虽然本发明已经通过某些实施方案进行解释,可以理解的是通过阅读说明书其各种改进对本领域技术人员将是显而易见的。因此,可以理解的是本文公开的本发明意在覆盖落入所附权利要求范围内的此类改进。

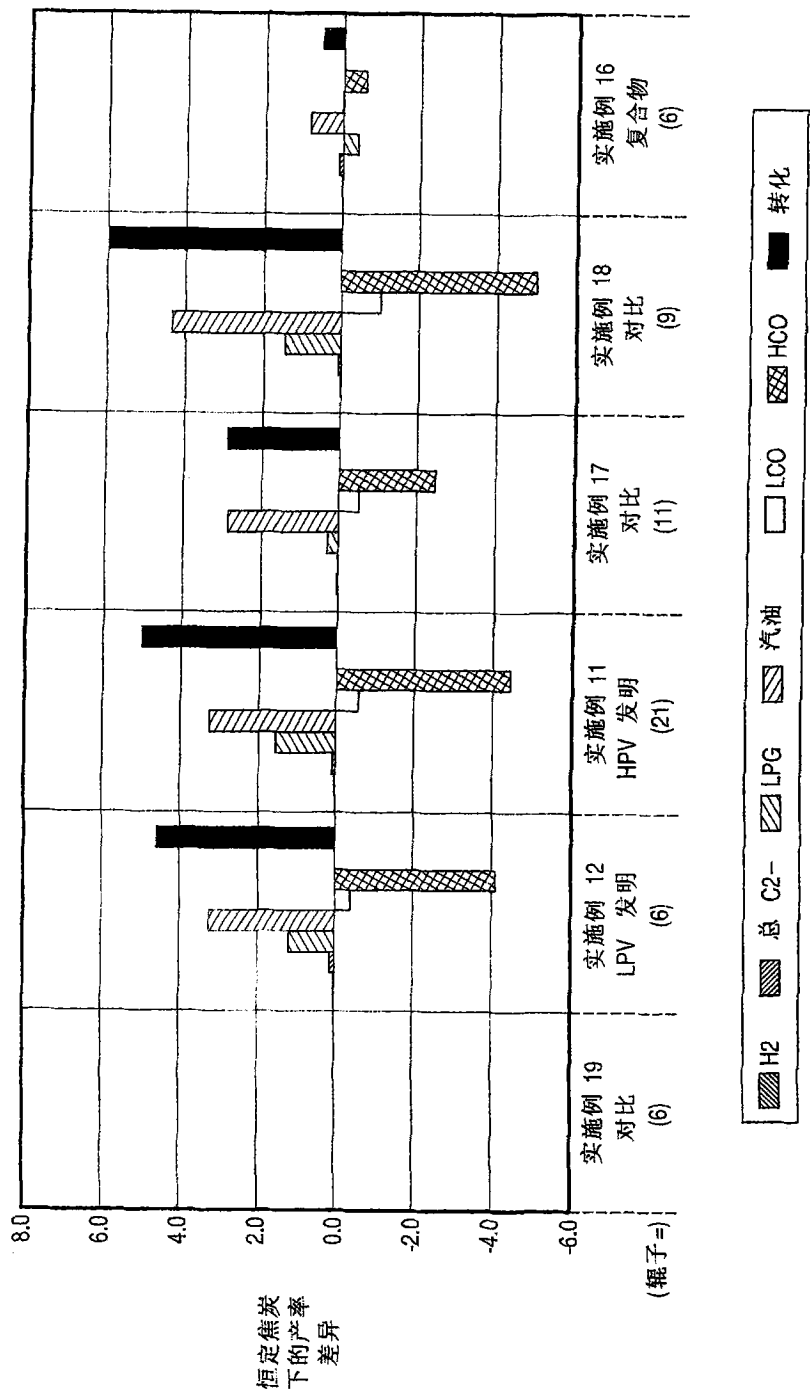


图 1

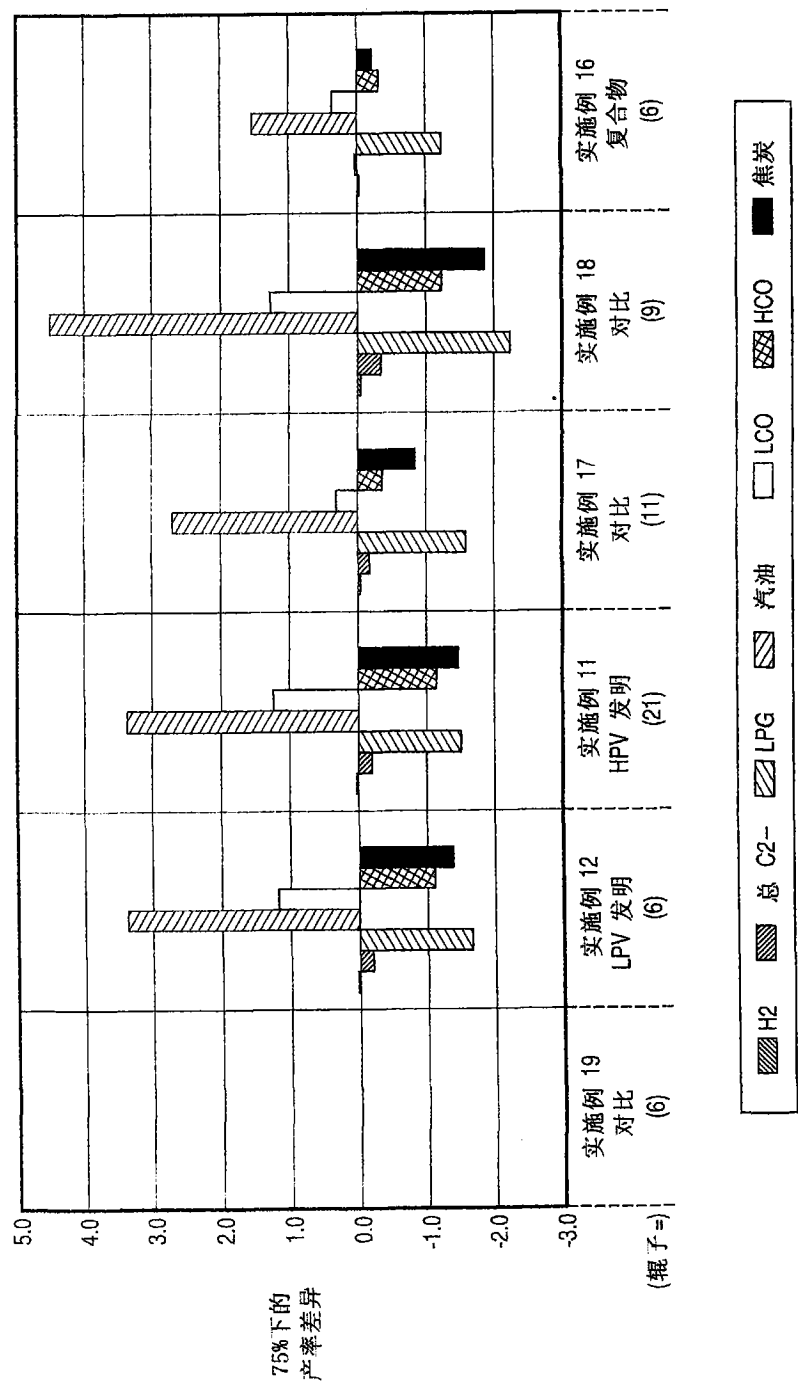


图 2