

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00800753.5

[43] 公开日 2001年7月4日

[11] 公开号 CN 1302228A

[22] 申请日 2000.2.28 [21] 申请号 00800753.5

[30] 优先权

[32] 1999.3.2 [33] US [31] 09/260,205

[86] 国际申请 PCT/US00/05065 2000.2.28

[87] 国际公布 WO00/51731 英 2000.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.1.2

[71] 申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·S·兹巴斯 T·G·罗贝里

P·S·迪茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

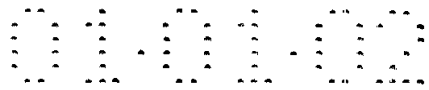
权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图页数 10 页

[54] 发明名称 高沸石含量和耐磨耗催化剂,其制法及用其催化的方法

[57] 摘要

一种适用于烃类反应,例如烃类的流化床催化裂化(FCC)等转化过程的催化剂组合物,该组合物中包含耐磨耗的粒子,该粒子中有较高含量(30—85%)的稳定沸石,其约束指数为1—12。上述稳定的沸石是由磷化合物、氧化铝和任选的粘合剂结合到一起的,其中制备催化剂加入的氧化铝约为10重量%或更低,磷(P₂O₅)与总氧化铝的摩尔比是足以得到约20或更低的磨耗指数。该组合物本身就可用作催化剂或用作传统催化剂中的添加催化剂,而尤其适用于提高转化过程中所产生的轻烯烃,特别是乙烯的收率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种催化剂, 其中包含

(a) 约 30-约 85 重量% 的约束指数为 1-12 的沸石,

(b) 以 P_2O_5 计, 约 6-24 重量% 磷, 和

5 (c) 氧化铝, 其中添加氧化铝的含量少于约 10%, 总氧化铝少于约 30%, 以催化剂重量计,

上述催化剂还包含足以使该催化剂的 Davison 磨耗指数等于或低于约 20 的磷与总氧化铝的摩尔比。

2. 权利要求 1 的催化剂, 其中包含大于约 60-约 85% ZSM-5。

10 3. 权利要求 2 的催化剂, 其中, 磷 (P_2O_5) 与总氧化铝的摩尔比至少为 0.2-约 1.9。

4. 权利要求 3 的催化剂, 其中, 催化剂的磨耗指数约为 10 或更低。

15 5. 权利要求 2 的催化剂, 其中, 添加氧化铝 (c) 的含量范围为约 5-约 10 重量%。

6. 权利要求 1 的催化剂, 其中包含约 30-约 60% ZSM-5。

7. 权利要求 6 的催化剂, 其中磷与氧化铝的摩尔比约为 0.2-约 1.0。

20 8. 权利要求 6 的催化剂, 其中, 添加氧化铝的含量范围约为 3-约 8 重量%。

9. 权利要求 8 的催化剂, 其中还含有粘土。

10. 权利要求 7 的催化剂, 其中催化剂的磨耗指数约为 10 或更低。

11. 一种催化剂的制备方法, 该方法包括:

25 (a) 制备一种浆液, 该浆液中包含约束指数为 1-12 的沸石、含磷化合物和氧化铝, 其中氧化铝的含量少于沸石、含磷化合物、氧化铝和任选组分总量的约 10 重量%,

(b) 对所得到的浆液进行喷雾干燥和焙烧, 生产出 DI 磨耗指数等于或低于 20 的微粒, 其总氧化铝含量少于约 30 重量%。

30 12. 权利要求 11 的方法, 其中, 浆液 (a) 中添加氧化铝的含量范围为 3-8 重量%。

13. 权利要求 11 的方法, 其中, 沸石为 ZSM-5, 其量为 ZSM-5、

磷化合物、氧化铝和任何其他任选组分总重量的约 30-约 85%。

14. 按权利要求 11 方法制备的产品。

15. 一种对碳氢化合物进料进行化学和催化反应的方法，其中包括使该进料在催化反应条件下与催化剂接触，该催化剂中包含：

- 5 (a) 约 30-约 85 重量% 的约束指数为 1-12 的沸石，
- (b) 以 P_2O_5 计，约 6-24 重量% 磷，和
- (c) 氧化铝，其中，以催化剂重量计添加氧化铝的含量少于约 10% 和总氧化铝的量少于约 30%，

10 该催化剂中还包含足以使该催化剂的磨耗指数等于或低于约 20 的磷与总氧化铝的摩尔比。

16. 权利要求 15 的方法，其中，催化剂包含大于约 60-约 85% ZSM-5。

17. 权利要求 16 的方法，其中，催化剂基本上由 (a)、(b) 和 (c) 组成。

15 18. 权利要求 15 的方法，其中，催化剂包含约 60-约 70 重量% ZSM-5。

19. 权利要求 15 的方法，其中，催化剂包含约 40-60 重量% ZSM-5。

20 20. 权利要求 16 的方法，其中，磷与总氧化铝的比约为 0.2-约 1.9 和催化剂的磨耗指数约为 10 或更低。

21. 权利要求 18 的方法，其中，磷与总氧化铝的比至少为 0.45-约 1.0 和催化剂的磨耗指数约为 10 或更低。

22. 权利要求 19 的方法，其中，磷与总氧化铝的比为约 0.25-约 0.7 和催化剂的磨耗指数约为 10 或更低。

25 23. 权利要求 19 的方法，其中，(c) 的添加氧化铝的量为约 3-约 8 重量%。

24. 权利要求 23 的方法，其中，添加剂还包含粘土。

25. 权利要求 15 的方法，其中还包括从该过程中回收乙烯和/或丙烯。

30 26. 权利要求 15 的方法，其中，该方法是流化床方法。

27. 权利要求 26 的方法，其中，该方法是烃类的流化床催化裂化方法。

28. 一种催化剂组合物,该组合物中包含大孔的铝硅酸盐和 0.1-约 90 重量% 添加剂,该添加剂中包含:

(a) 约 30-约 85 重量% 约束指数为 1-12 的沸石,

(b) 以 P_2O_5 计,约 6-24 重量% 磷,和

5 (c) 氧化铝,其中以总添加剂重量计添加氧化铝的含量少于约 10%和总氧化铝少于约 30%,

该添加剂中还包含足以使该添加剂的磨耗指数等于或低于约 20 的磷与总氧化铝的摩尔比。

29. 权利要求 28 的催化剂,其中,添加剂中包含约大于 60-约
10 85%ZSM-5。

30. 权利要求 29 的催化剂,其中,添加剂基本上由(a)、(b)和(c)组成。

31. 权利要求 28 的催化剂,其中,添加剂中包含约 30-约
15 60%ZSM-5。

32. 权利要求 31 的催化剂,其中,添加剂中包含约 3-约 8 重量
% 添加的氧化铝。

33. 权利要求 32 的催化剂,其中,添加剂的磨耗指数小于 10。

34. 权利要求 2 的催化剂,其中,催化剂基本上由(a)、(b)和(c)
组成。



说明书

高沸石含量和耐磨耗催化剂，其制法及用其催化的方法

发明领域

- 5 本发明涉及一种改进的催化剂组合物、它的制造及烃类物料在该改进催化剂上的反应方法。

发明背景

10 在石油炼制工业中，诸如催化裂化等操作过程已商业化地用于从含烃物料中生产汽油和燃料油。这些裂化操作过程也可用于生产有用的低级烯烃，例如， C_3-C_5 烯烃，因此，这种方法已日益普遍成为人们希望用来最大限度地提高转化过程中这类烯烃收率的一种方法。烃类的吸热催化裂化一般都是在流化床催化裂化（FCC）过程中进行的。

15 一般来说，FCC 都是以循环方式进行商业化运行的。在这些操作过程中，碳氢化合物原料在没有加入氢气的情况下与热的活性固体颗粒催化剂相接触，例如，在压力约高达 50 psig 和温度约高达 650°C 的条件下相接触。该催化剂是一种颗粒直径大小约为 20-200 微米和平均颗粒度约为 60-100 微米的粉末。该粉末被向上推进，通过一个提升管反应区，被流态化并与碳氢化合物原料充分混合。该碳氢化合物原料在上述高温下被催化剂裂化，然后分离成各种不同的碳氢化合物产品。当碳氢化合物原料在裂化催化剂存在下裂化生成汽油和烯烃时，被称为“焦”的不希望有的碳质残渣便会沉积在催化剂上。废催化剂中含有焦和原料中存在的金属。用于 FCC 的催化剂是典型的大孔铝硅酸盐组合物，其中含有八面沸石或沸石 Y。

25 结焦催化剂颗粒从裂化碳氢化合物产物中分离出来，经汽提后，移入再生塔，在此进行烧焦，使催化剂再生。然后，再生催化剂从再生塔出来，向下流入提升管的底部。

30 催化剂在高流速和高温下的这种裂化和再生循环过程中，具有很容易造成物理性破裂的倾向，变成更小的所谓“粉末”的粒子。与约 60-约 100 微米的催化剂颗粒平均直径相比，这种粉末的直径只有 20 微米以下。在测定催化剂的单位持续使用时间及其相应的成本效率时，耐磨耗性是一个关键的参数。虽然，通过控制催化剂初始的喷雾

干燥，即可控制该颗粒的初始粒度，但如果其耐磨耗性不好，催化裂化装置就会产生大量 0-20 微米的粉末，这些粉末是不许排入大气的。商业化的催化裂化装置都包括旋风分离器和静电除尘器，用来防止粉末扩散到空气中。本领域的技术人员也意识到，过多产生催化剂粉末会增加炼厂的催化剂成本。如果催化剂粉末过多，就需提高催化剂的添加量，同时，也增加了催化活性颗粒的稀释度。

此外，催化剂颗粒的直径也不能太大，否则，该颗粒就不能充分地流态化。因此，优选的催化剂直径是保持在 120-150 微米以下。

用于 FCC 过程的传统大孔裂化催化剂的配方中一般也包括微粒状催化剂添加剂，因此，也容易受到同样磨耗问题的困扰。这些添加剂在提高生成的汽油产品性能和提高汽油产品的辛烷值方面是非常有用的。这种添加剂也特别适用于提高 C₃-C₅ 烯烃的收率。这些烯烃在制造醚和烷基化物方面是有用的，醚和烷基化物在用于提高汽油辛烷值方面的需求量很大，同时，在制造其他化学原料方面也是有用的。

微粒状催化剂和添加剂是由除主要活性催化组分外的许多化合物制成的。例如，除具有催化活性的 ZSM-5 外，该催化剂组合物还可包含粘土和其他无机氧化物。除沸石外，氧化铝是一种可以加入的特殊的无机氧化物。据 EP 256 875 报道，氧化铝与稀土化合物结合在一起可改善沸石 Y 的液热稳定性和选择性。也可以加入磷化合物以“稳定”含 ZSM-5 的催化剂。由 Grace Davison 公司以商品名 OlefinsMax™ 销售的添加剂就是一个实施例子。催化剂组合物稳定作用的意义是使组合物的活性得到稳定，其轻烯烃的收率比没有经过磷稳定的组合物高。这种比较一般是在蒸汽减活后进行的。

U. S. P. 5, 110, 776 中讲述了一种制备 FCC 催化剂的方法，其中包括用磷来对沸石，例如 ZMS-5，进行改性。U. S. P. 5, 126, 298 中讲述了包含沸石，例如 ZMS-5、粘土和磷的 FCC 催化剂的制造方法。请参见 WO 98/41595 和 U. S. 5, 366, 948。磷处理方法一直在用于以八面沸石为基础的裂化催化剂，用来进行金属的钝化（参见 U. S. Pat. Nos. 4, 970, 183 和 4, 430, 199）；减少结焦（参见 U. S. Pat. Nos. 4, 567, 152; 4, 584, 091; 和 5. 082, 815）；提高活性（参见 U. S. Pat. Nos. 4, 454, 241 和 4, 498, 975）；提高汽油的选择性（参见 U. S. P. 4, 970, 183）；和提高蒸汽稳定性（参见 U. S. Pat. Nos. 4,

765, 884 和 4, 873, 211)。

在 U. S. P. 3, 758, 403 中, 使用带有大量 ZSM-5 添加剂的大孔裂化催化剂只能适中地提高轻烯烃的产量。如果将 ZSM-5 的含量提高 100% (从 5 重量% ZSM-5 提高至 10 重量% ZSM-5), 丙烯收率的提高少于 20% 但潜在汽油收率 (C_{5+} 汽油加烷基化物) 则略有下降。

在企图改良或提高这些组合物的催化活性时, 为了最大限度地提高其耐磨耗性能, 必须考虑到催化剂或催化剂添加剂中各种组分的量以及这些组分对磨耗性能所产生的影响。例如, 当增加催化剂中 ZSM-5 的含量来提高催化剂的活性时, 耐磨耗性能的重要性就愈加明显。在某些情况下, 若提高催化剂的 ZSM-5 含量, 就会导致使用较少的粘合剂和基质, 结果, 就可能造成“较软的”, 即更容易磨耗的颗粒。即使曾有报道 (U. S. 5, 366, 948) 颗粒中的 ZSM-5 含量高达 60%, 磨耗指数低于 20, 也难于制备出主要部分含量高, 即活性组分的含量比催化剂其他组分含量高于 60% 的催化剂和添加剂。例如, 为了制造出在生产 C_3-C_5 烯烃时有较高活性的颗粒, 人们就会需要将某些催化剂中 ZSM-5 的含量提高到这样高的水平。

炼厂, 例如, FCC 炼厂、DCC (深度催化裂化) 炼厂以及固定流化床炼厂为了最大限度地提高炼厂操作中高价值产品的收率, 也会发现提高乙烯收率是有优点的。包含新催化剂的添加剂或组合物是提高乙烯收率的潜在途径。然而, 若使用那种添加剂或组合物, 而不对其他烯烃的收率产生相当的影响是很难的, 尤其从上述有关磨耗性能方面来看更是如此。

因此, 就炼厂来说, 它不仅很希望制备具有高耐磨耗性能的催化剂组合物, 而且也希望提供的催化剂组合物对乙烯的生产具有较高的活性, 此外, 该组合物还能基本上保持生产其他烯烃的能力。本领域的技术人员也知道, 较高的耐磨性和较高的活性将会降低补充催化剂的速率。

耐磨耗性能和高催化剂含量除有利于碳氢化合物的裂化过程外, 还对用于烃类反应的其他过程有利。这些过程包括烃类化合物异构化、二聚等等。

发明概述

本发明的目的是提供一种使碳氢化合物原料进行化学反应的改良催化剂和改良方法。

具体地说，本发明是一种耐磨耗的沸石催化剂组合物，该组合物具有高含量的稳定沸石（30%-85%），因此，在包含碳氢化合物原料的反应中能有效地提高催化剂的效率。人们意外地发现，如果将加到催化剂中的氧化铝的量限制为催化剂的 10 重量% 或更低，而且将磷化合物的含量保持在约 6%-24% 之间，就可制备出沸石含量高达 85% 的活性催化剂。更进一步地选择足以保持这些磨耗指数的磷（以 P_2O_5 计）与总氧化铝的摩尔比就可得到可接受的 Davison 磨耗指数为 20 或更低，同时也可保持可接受的活性，例如 FCC 过程中的烯烃收率。颗粒合适的磨耗性能是 Davison 磨耗指数为 20 或更低，优选低于 10 的。

该催化剂用于诸如 FCC 装置等碳氢化合物裂化过程来生产 C_3-C_5 轻烯烃（丙烯和丁烯）是特别有效的。FCC 装置中的轻烯烃产量在很大程度上受到稳定沸石，例如 ZSM-5 或 ZSM-11 含量的影响（以单位和单位转化率计）。转化率是重要的，因为轻烯烃的产量会随单位转化率的提高而提高。活性沸石含量高的催化剂的优点是：1) 往装置中加入的活性沸石的绝对量较高和/或 2) 如果高含量催化剂用作添加的催化剂，在 ZSM-5 或 ZSM-11 的量保持恒定时，添加剂的用量就较少，这样，对标准 FCC 催化剂的稀释度就较低，因此，装置就可在较高的转化率下操作。

本发明还提供一种活性组分含量高和耐磨耗性能合适的磷稳定改良催化剂组合物，该组合物更有选择地倾向于生产乙烯，而对 FCC 装置中传统添加剂所具有的总烯烃收率没有显著的影响。

附图简述

图 1-3 是采用若干本发明催化剂（40 重量% 沸石，10% 或更低的添加氧化铝）实施方案从 FCC 过程得到的轻烯烃收率。

图 4 是采用氧化铝含量高于 10% 的对比催化剂得到的 FCC 过程的烯烃收率。

图 5 是添加氧化铝的含量对 FCC 催化剂耐磨耗性能和丙烯收率的影响。

图 6 是本发明催化剂与传统磷稳定 ZSM-5 催化剂对比的烯烃收率百分比变化情况。这些结果是在碳氢化合物的转化率为 70% 的条件下取得的。

图 7 是与传统催化剂对比的，随碳数而变的总烯烃收率重量百分比。这些结果是在碳氢化合物的转化率为 70% 时取得的。该图以及图 6 也说明本发明催化剂对提高乙烯收率的影响。

图 8 是说明含 80% ZSM-5 的本发明催化剂并进一步说明磷化合物 (P_2O_5) 与氧化铝的摩尔比是如何对丙烯收率产生影响的。

图 9 是以 ZSM-5 重量为基础和以催化剂为基础，含 80% ZSM-5 实施方案与传统催化剂对比的丙烯收率。

图 10 是以催化剂和 ZSM-5 重量两者为基础的含 80% ZSM-5 实施方案与传统催化剂对比的乙烯收率。

发明详述

本发明催化剂组合物可用作例如包含碳氢化合物原料的催化反应的主要催化剂、新鲜催化剂物流的添加剂或现有催化剂的添加剂。该催化剂由沸石、氧化铝、磷化合物和任选的其他组分制成。

沸石

约束指数为 1-12 的商用沸石可用于本发明。有关约束指数试验方法的细节在 J. Catalysis, 67, 218-222 (1981) 和 U. S. P. 4, 711, 710 中都有报道，现将这两篇文献在此列出，仅供参考。

适用于本目的的传统形状选择性沸石以中等孔径（例如，孔径为约 4-约 7 埃）沸石为例说明。优选 ZSM-5 (U. S. P. 3, 702, 886 和 Re. 29, 948) 和 ZSM-11 (U. S. P. 3, 709, 979)。合成沸石的制备方法是本领域众所周知的。

氧化铝

用于制造本发明催化剂的氧化铝，在此被称为“添加氧化铝”。因此，本发明催化剂的添加氧化铝组分，在此被定义为被单独地加到起始组分的浆液中并分散在催化剂基质中的氧化铝。该氧化铝的主要作用是与磷化合物起反应，生成用于沸石的粘合剂。添加氧化铝中并

不包含存在于其他添加剂组分中的氧化铝，例如用于制备添加剂的形状选择性沸石或任何黏土中的氧化铝。另一方面，此处所用的“总氧化铝”一词所指的是添加氧化铝和其他组分中所存在的氧化铝。

5 适用的添加氧化铝包括颗粒状氧化铝，其总表面面积，按 Brunauer, Emmett and Teller (BET) 方法测定，大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，优选的是大于 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如，约 $145 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 。优选颗粒状氧化铝的孔隙度 (BET) 为大于 0.35 cc/g 。这种氧化铝可以包含少量二氧化硅或其他无机氧化物，其含量以颗粒的氧化铝组分重量计，诸如约 0.1-15 重量%，优选约 0.1-6 重量% 的二氧化硅。氧化铝颗粒的平均粒度一
10 般小于 10 微米，优选的是小于 3 微米。该多孔氧化铝优选的是疏松的氧化铝。有关氧化铝的“疏松”这个词，在此是想指明一种材料，该材料已预先成型并具有一定的物理形态，这样，其表面面积和多孔结构是稳定的，当将它加到含有残余溶解盐的无机基质中时，该盐不会明显地改变其表面和孔的特性。适用的颗粒状氧化铝包括，但不限
15 于，Alcoa 公司的 CP3 和 Condea Vista 公司的 Catapal B。

其他适用的添加氧化铝源包括胶态氧化铝或氧化铝溶胶、活性氧化铝、带有两个结晶水的氯化铝 (aluminum chlorhydrol) 等。

磷

20 适用的含磷化合物包括磷酸 (H_3PO_4)、亚磷酸 (H_3PO_3)、磷酸盐、亚磷酸盐及其混合物。也可使用铵盐，诸如磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、亚磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、亚磷酸氢二胺 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 及其混合物。在 WO 98/41595 中也叙述了其他适用的磷化合物，现将其有关内容列出，仅供参考。这些化合物包括磷、磷酸、磷酸盐等。

25

任选的无机氧化物

30 本发明催化剂可以包含适用的无机氧化物基质，诸如非沸石无机氧化物，包括二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、氧化硼、二氧化钛、氧化锆及其混合物。其基质可包括一种或多种已知的不同黏土，诸如蒙脱土、高岭土、多水高岭土、膨润土、硅镁土等。最优选的无机氧化物是 U.S.P. 3,867,308; U.S.P. 3,957,689 和 U.S.P. 4,458,023 中所描述的黏土。可能存在于催化剂中的基质组

分，其量约为 0-60 重量%。在某些实施方案中，粘土的含量优选的是总催化剂组合物的约 10-约 50 重量%。

本发明范围之内，催化剂中还将加入其他物质，诸如其他类型的沸石、粘土、一氧化碳氧化促进剂等。

5 一般来说，本发明催化剂是由上述组分的浆液制成的。适用的制备步骤包括：

(a) 制备一种含水浆液，其中包含约束指数为 1-12 的沸石、含磷化合物、氧化铝和任选的包含粘土等的基质，其加入量将生成 (b) 步的干燥的最终产物，其中约含 30-85% ZSM-5 或 ZSM-11、添加氧化铝
10 量不大于 10 重量%、约 6-24 重量% 磷化合物（以 P_2O_5 计）和总氧化铝量不大于 30 重量%。

(b) 在低 pH 值，诸如 pH 值约低于 3，优选的是约低于 2 的条件下，对 (a) 步的浆液进行喷雾干燥；和

(c) 回收磨耗性能被证实为 Davison 指数 20 或更低的喷雾干燥产
15 物，

浆液的配置、研磨、喷雾干燥和回收适用做催化剂和添加剂颗粒的方法是本领域众所周知的。请参见 U. S. Pat. 3, 444, 097 以及 WO 98/41595 和 U. S. Pat. 5, 366, 948。催化剂的粒度应在 20-200 微米范围内，平均粒度为 60-100 微米。

20 如上所述，添加氧化铝的量为构成该颗粒总组分的 10 重量% 或更少。就得到的磨耗性能和烯烃收率来说，对 FCC 过程最优选颗粒中含有 3-8% 的添加氧化铝。

磷化合物 (P_2O_5) / 总氧化铝的摩尔比

25 选择磷/总氧化铝比率的，其中的磷以 P_2O_5 计量，以便得到磨耗指数约为 20 或更低的颗粒。选择该比率也是为了使烯烃的收率最佳化。这个比率可用标准技术进行计算，很容易根据加入的磷化合物量和添加剂中存在的总氧化铝量算出。下述实施例子将示出得到合适比率的方法。如前所述，总氧化铝中包括添加氧化铝和其他组分中可能
30 存在的氧化铝，即非添加氧化铝。总氧化铝可用全分析法来测定。

为了获得合适的磨耗性能和优选的活性而选择的比率取决于沸石的含量。一般来说，沸石的含量愈高，使用的比率愈高。一般适用

的比率以及为获得约 10 或更低的磨耗指数的优选比率如下。在适用范围内的所有其他范围的比率也在考虑之内，例如，0.4-1.0、0.25-0.7 等。

	<u>沸石含量</u>	<u>合适比率</u>	<u>优选比率</u>
5	30-60% 沸石	0.2-1.0	0.25-0.70
	>60-85% 沸石	0.2-1.9	0.45-1.0

一般来说，选择的磷含量要足以使催化剂颗粒硬化，而不会引起活性的损失，影响烯烃的收率。磷的含量约为总组合物的 6-约 24% 才足以达到此目的。磷的含量也可以在 6-24% 范围内包含的所有其他范围，例如，7-23%、7-15% 等。

如图 5 所示，氧化铝会影响烯烃的收率和磨耗性能，从图中可以看出，10% 或更少的添加氧化铝就可使这种性能达到平衡。因此，上述比率就是氧化铝和磷对所得颗粒性能影响的一种反映。

Davison 磨耗指数可用于测定添加剂的磨耗性能。在测定催化剂 Davison 磨耗指数 (DI) 时，将 7.0 cc 催化剂试样过筛，除去 0-20 微米的颗粒。然后，这些颗粒便在一个带有精确锐孔的坚硬的钢制喷嘴杯中接触，湿的 (60%) 空气射流以 21 升/分的速度喷过该锐孔，连续 1 小时。DI 的定义是试验期间所产生的 0-20 微米的微粒相对于初始的 >20 微米的物质质量的百分比，即如下式所示。

$$DI = 100 \times \frac{\text{试验期间生成的 0-20 微米物质重量 \%}}{\text{试验前原有的 20 微米或更大物质的重量}}$$

DI 的数值愈低，催化剂的耐磨耗性能就愈好。商业上可接受的耐磨耗性能为 DI 值约小于 20，优选小于 10。

碳氢化合物转化过程

如前面所讨论，本发明适用于任何包含碳氢化合物进料，要用催化剂来促进其反应的化学过程。这些反应包括涉及降低碳氢化合物分子量的碳氢化合物转化过程，例如，裂化过程。本发明还可用于异构化、二聚化、聚合、水合和芳构化等过程。这些过程的操作条件是本领域众所周知的。请参见作为参考文献列于此的

U. S. Pat. 4, 418, 235. 其他可应用的过程包括重整产品升级、芳烃的烷基交换作用、芳烃烷基化和燃料油的倾点下降作用。对本发明的目的而言，“碳氢化合物原料”不仅包括含碳和氢原子的有机化合物，而且还包括含氧、氮和含硫杂原子的碳氢化合物。该原料可以是那些
5 沸点范围很宽的物料，例如，石脑油、馏出物、减压粗柴油和渣油。这些原料还包括那些用于制造诸如吡啶等杂环化合物的原料。

本发明特别适用于流化床过程，例如，在该过程中，催化剂的磨损性是一个重要的因素。本发明特别适用于在传统裂化催化剂存在下和在催化裂化条件下对碳氢化合物进料进行流化床催化裂化，生产一
10 种产品混合物，该混合物中包含汽油、烷基化物、潜在的烷基化物和低级烯烃。

要进行加工的典型烃类，即原料中可能全部或部分包括一种粗柴油（例如，轻、中或重粗柴油），其初沸点约在 204℃ 以上，50% 的沸点至少约为 260℃，终点至少约为 315℃。该原料也可能包括深馏
15 份粗柴油、减压粗柴油、热油、渣油、循环油、全顶馏分原油、含砂焦油、页岩油、合成燃料油、从煤、焦油、焦油沥青、沥青的摧毁性加氢衍生的重烃馏分、从上述任何一种物料得到的加氢处理原料等等。大家都会懂得，约 400℃ 以上的较高沸点石油馏分的蒸馏必须在减压下进行，以避免发生热裂化。为方便起见，此处所采用的沸腾温
20 度以校准到大气压的沸点来表示。终点高达约 700℃，甚至金属含量很高的渣油或较深馏份的粗柴油，也能用本发明方法进行裂化。

催化裂化装置一般都是在约 400℃-约 650℃，常常是在约 450℃-约 600℃ 下和在减压、大气压或超计大气压，常常是在约大气压-约 5 个大气压下进行操作的。

FCC 催化剂（主催化剂或添加剂）是以粉末形式（20-200 微米）加入 FCC 过程中的，常常是悬浮在物料中并在反应区中向上推进。比较重的碳氢化合物进料，例如粗柴油，与催化剂相混合产生流态化悬浮液，在一个伸长的反应器或提升管中，在升温下裂化，生产出较轻的碳氢化合物产品的混合物。气态反应产物和废催化剂从提升管中排
25 入一个分离器，例如，旋风分离器中，它处于封闭汽提器，即汽提塔的上部，而反应产物则送入产品回收段，废催化剂进入汽提塔下部的紧密催化剂床。对废催化剂中夹带出来的烃类汽提后，催化剂被送入
30

催化剂再生装置。可流态化的催化剂在提升管和再生器之间继续循环并将热量从后者移给前者，这样，就为吸热的裂化反应提供所需的热量。

5 从 FCC 主塔塔顶接受器出来的气体进行压缩后，送去作进一步的加工和分离成汽油和轻烯烃，而 C_3 和 C_4 烯烃产品则送往石化装置或烷基化装置，通过异链烷烃（通常是异丁烷）与一种或多种低分子量烯烃（通常是丙烯和丁烯）进行反应，生产高辛烷值汽油。乙烯可以通过类似的方法回收，然后送往其他石油化学装置进行加工。

10 FCC 的转化条件包括：提升管顶部温度约为 500°C - 595°C ，优选的是约 520°C -约 565°C ，最优选的是约 530°C -约 550°C ；催化剂/油重量比约为 3-约 12，优选的是约为 4-约 11，最优选的是约 5-约 10；催化剂的停留时间为约 0.5-约 15 秒，优选的是约 1-约 10 秒。

15 本发明催化剂适合单独用作裂化过程的催化剂或用作添加剂，该裂化过程用的是传统的大孔分子筛组分。除裂化过程外，该催化剂还可用于其他过程。裂化催化剂是大孔的物质，其孔口的有效直径约大于 7 埃。传统的大孔分子筛包括沸石 X (U. S. P. 2, 882, 442); REX; 沸石 Y (U. S. P. 3, 130, 007); 超稳定的 Y (USY) (U. S. P. 3, 449, 070); 稀土交换的 Y (REY) (U. S. P. 4, 415, 438); 稀土交换的 USY (REUSY); 脱铝酸盐的 Y (DeAlY) (U. S. Pat. Nos. 3, 442, 792 和 4, 331, 694); 超级疏水的
20 Y (UHPY) (U. S. P. 4, 401, 556); 和/或脱铝酸盐的富硅沸石，例如，LZ-210 (U. S. P. 4, 678, 765)。优选较高二氧化硅形式的沸石 Y, ZSM-20 (U. S. P. 3, 972, 983); 沸石 Beta (U. S. P. 3, 308, 069); 沸石 L (US. Pat. Nos. 3, 216, 789 和 4, 701, 315); 和天然的沸石，诸如八面沸石、丝光沸石等也可以使用（上述所有括号中专利，列于此仅供参考）。
25 可对这些物质进行传统的处理，诸如浸渍或与稀土进行离子交换，以提高其稳定性。在目前的商业应用中，大多数裂化催化剂都含有这些大孔分子筛。上述优选的分子筛是沸石 Y、更优选的是 REY、USY 或 REUSY。Grace Davison 公司的 Supernova™D 催化剂是一种特别适用的大孔催化剂。这类沸石的制造方法是本领域众所周知的。

30 其他大孔晶状分子筛包括柱形硅酸盐和/或粘土；铝磷酸盐，例如 $\text{AlPO}_4 - 5$ 、 $\text{AlPO}_4 - 8$ 、VPI - 5；硅铝磷酸盐，例如 SAPO-5、SAPO-37、SAPO - 40、MCM - 9；和其他金属的铝磷酸盐。用作分子筛的中孔晶状

物质包括 MCM-41。有关这些物质，在 U.S. Pat. Nos. 4,310,440; 4,440,871; 4,554,143; 4,567,029; 4,666,875; 4,742,033; 4,880,611; 4,859,314; 4,791,083; 5,102,643; 和 5,098,684 中均有不同的描述，现列于此，仅供参考。

5 大孔分子筛催化剂组分还可包括磷或磷化合物，其功能一般属于诸如如耐磨耗性、稳定性、金属钝化作用和减少结焦。

正如下面实施例子中更详细的叙述和说明，发现使用 10 重量% 或更少的添加氧化铝，就可制备出具有合适耐磨耗性和活性的催化剂颗粒，其中包含高含量，即 30-85% 的沸石。本发明催化剂对乙烯的选择性也较高，而基本上不会降低由商用催化剂和添加剂，例如约含 25% ZSM-5 的催化剂和添加剂生产的总轻烯烃，例如丙烯的收率。在下述的某些实施方案中，以丙烯收率计的本发明的烯烃收率等于(以 ZSM-5 为基础)传统磷稳定的 ZSM-5 催化剂的收率。

以 ZSM-5 为基础的本发明催化剂在 FCC 装置中的活性与 15 OlefinsMax 添加剂相比，按 ASTM 3907 的 MAT 方法试验，以丙烯收率计约为 40-100% 的范围。该活性是以恒定转化率如 70%，并将该催化剂当作 Grace's Supernova D 八面石催化剂的添加剂测定的。优选的催化剂活性至少应为 OlefinsMax 活性的 50%，更优选的应为其活性的 70-100%。如下面实施例子中所示，本发明催化剂的活性，以催化剂颗粒为基础计算，可以相当于 OlefinsMax 添加剂的活性，或比其 20 活性还高 2 或 3 倍。

因此，可以确信，含有这种沸石，例如，ZSM-5 或 ZSM-11，沸石含量高于 60%，特别是含量高达 85 重量% 的耐磨耗和磷稳定的活性催化剂在此以前还没有制造出来。可以相信，如果将氧化铝的含量限定 25 为 10% 或更低并使磷与总氧化铝的比实施例子最佳化，就可制造出这种催化剂。除以上已经指出的好处以外，这些高含量的添加剂可以让你在现有的催化剂清单中补充进去活性和磨耗性能都很理想的沸石催化剂，与此同时，又可最大限度地减少催化剂中非沸石物质(诸如基质)的用量。

30 下面所提供的实施例子是为了说明本发明的目的，而不是企图在任何方面限定后面所附的权利要求范围。下面所提到的百分比均为重量百分比。下面的 P_2O_5/Al_2O_3 比率是催化剂中磷与总氧化铝的摩尔比。

下述实施例中的缩写词的定义如下。

BET - 指的是根据 Brunauer, Emmett and Teller 方法, 采用氮气孔隙度来测定的表面积。

Atm - 大气压

5 DI - Davison 指数

ICP - 感应耦合等离子体

LCO - 轻循环油

HCO - 重循环油

m - 米

10 g - 克

实施例

实施例 1. 40% ZSM-5/6.5% Al₂O₃ 催化剂的制备

将含有 800g ZSM-5 (SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 26: 1) (折干计算)、
15 830g 粘土 (折干计算)、130g Catapal B Al₂O₃ (折干计算) 和 357g
浓 H₃PO₄ 的含水浆液掺和后, 在固体物含量为 45% 的情况下进行混合。
然后, 在 Drais 研磨机中对该浆液进行研磨并在 Bowen 喷雾干燥器
进行喷雾干燥, 制备试样 A。以同样的方法再另进行 2 次制备, 所得
试样称为试样 B 和 C, 其中 P₂O₅ 和粘土含量的变化如下所示:

- 20 A. 40% ZSM-5/6.5% Catapal B/11% P₂O₅/42.5% 粘土
B. 40% ZSM-5/6.5% Catapal B/12% P₂O₅/41.5% 粘土
C. 40% ZSM-5/6.5% Catapal B/13.5% P₂O₅/40% 粘土

然后, 将所得到的物质在 1000°F 下焙烧 2 小时并进行 ICP、T-坐
25 标 (T-plot) 表面积和 DI 耐磨耗性能分析。试样 A-C 的化学和物理
特性数据如下面的表 1 所示。该催化剂的 DI 磨耗数值为 11-15。

表 1

	试样	A	B	C
	<u>配方</u>			
	ZSM-5	40	40	40
5	P ₂ O ₅	11	12	13.5
	Al ₂ O ₃	6.5	6.5	6.5
	粘土	42.5	41.5	40
	总计	100	100	100
10	<u>物理性质</u>			
	1000°F 2 小时			
	DI	13	15	11
	Al ₂ O ₃	26.14	25.9	25.87
	P ₂ O ₅	11.6	11.95	13.6
15	SiO ₂	57.16	56.53	57.39
	P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.32	0.33	0.38
	总 BET 表面积	137	132	118

20 实施例 2. 实施例 1 催化剂的微活性试验

经过焙烧的实施例 1 催化剂在流化床蒸汽发生器中，在 1500 °F /100%蒸汽的条件下，用蒸汽减活 4 小时。然后，试样以 2.5% 添加量与蒸汽减活的 Super Nova™ D (Davison 商品裂化催化剂，Re₂O₃ 的含量为催化剂的 2.5%) 进行掺和。在微活性试验 (MAT) 中，该掺和物被用来按 ASTM 3907 所陈述的方法对物料 A (其性质请参见表 2) 进行裂化。

表 2

		物料 A	物料 B
	API 比重, 在 60°F	22.5	23.9
5	苯胺点, °F	163	198
	硫, 重量%	2.59	0.733
	总氮, 重量%	0.086	0.1
	碱性氮, 重量%	0.034	0.042
	Conradson 残碳, 重量%	0.25	0.33
10	ASTM D-2887 Simdist		
	IBP	423	464
	5	585	592
	10	615	637
15	20	649	693
	30	684	730
	40	720	772
	50	755	806
	60	794	844
20	70	834	883
	80	881	927
	90	932	977
	95	976	1018
	FBP	1027	1152

25

用这些试样试验的基准例催化剂包括: 1) 经蒸汽减活的 Super Nova D™ (SND) 和 2) 与 4% 蒸汽减活的传统催化剂添加剂掺和的 96% 蒸汽减活 SND, 该添加剂为 Davison 公司的 OlefinsMax™, 其中含有 25% 磷稳定的 ZSM-5. OlefinsMax 和 SND 组合物分开进行蒸汽减活, 各在流化床蒸汽发生器中, 在 1500°F/100%蒸汽的条件下减活 4 小时。

30

随转化率重量%变化的丙烯收率 (进料的重量%) 如图 1 所示。数

据表明，如果 ZSM-5 的含量相等（1% ZSM-5），含实施例 1 催化剂试样 B 的丙烯收率相当于含 OlefinsMax 的试样。

实施例 3. 40% ZSM-5/8% Al₂O₃ 催化剂的制备

5 用实施例 1 同样的方法制备催化剂，但采用的组合物如下：

D. 40% ZSM-5/8% Catapal B/11.5% P₂O₅/40.5% 粘土

E. 40% ZSM-5/8% Catapal B/13% P₂O₅/39% 粘土

F. 40% ZSM-5/8% Catapal B/14.5% P₂O₅/37.5% 粘土

10 得到的试样在 1000°F 下焙烧 2 小时，对其进行 ICP、T 坐标表面积和 DI 磨耗性分析。化学和物理特性数据如表 3 所示。催化剂的 DI 磨耗数值为 8-9。

表 3

15	试样	D	E	F
	<u>配方</u>			
	ZSM-5	40	40	40
	P ₂ O ₅	11.5	13	14.5
	Al ₂ O ₃	8	8	8
20	粘土	40.5	39	37.5
	总计	100	100	100
	<u>物理特性</u>			
	1000°F 2 小时			
25	DI	9	8	8
	Al ₂ O ₃	27.57	27.64	26.81
	P ₂ O ₅	12.4	13.62	14.72
	SiO ₂	57.57	56.24	57.8
30	P ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0.32	0.35	0.38
	总 BET 表面积	126	125	118

实施例 4. 实施例 3 催化剂的微活性试验

实施例 3 的焙烧催化剂在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F/100% 蒸汽的条件下，用蒸汽减活 4 小时。然后，该物质以 2.5% 的添加量与蒸汽减活的， Re_2O_3 含量为催化剂 2.5% 的 Super Nova™ D 裂化催化剂掺和。该掺和物在微活性试验 (MAT) 中，按 ASTM 3907 所述方法对物料 A 进行裂化。用这些试样试验的基准例催化剂包括：1) 蒸汽减活的 SND 和 2) 与 4% 蒸汽减活的 OlefinsMax 掺和的 96% 蒸汽减活 SND。OlefinsMax 和 SND 催化剂分别进行蒸汽减活，各在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F/100% 蒸汽的条件下，减活 4 小时。

10 随转化率重量%变化的丙烯收率 (进料重量%) 如图 2 所示。数据表明，以相等的 ZSM-5 含量为基础 (1% ZSM-5) 进行比较时，含试样 D 和试样 E 的催化剂采用 OlefinsMax 添加剂时的丙烯收率为 85%。试样 F 采用 OlefinsMax 时的丙烯收率为 80%。

15 实施例 5. 40% ZSM-5/10% Al_2O_3 催化剂的制备

用实施例 1 同样的方法制备催化剂，但所用的组分如下：

- G. 40% ZSM-5/10% Catapal B/13% P_2O_5 /37% 粘土
- H. 40% ZSM-5/10% Catapal B/14% P_2O_5 /36% 粘土
- 20 I. 40% ZSM-5/10% Catapal B/15% P_2O_5 /35% 粘土

所得到的物质在 1000°F 下焙烧 2 小时，对其进行 ICP、T 坐标表面积和 Davison 磨耗性指数分析。化学和物理特性数据如表 4 所示。该催化剂的 DI 磨耗数值为 2-3。

表 4

试样	G	H	I	
<u>配方</u>				
5	ZSM-5	40	40	40
	P ₂ O ₅	13	14	15
	Al ₂ O ₃	10	10	10
	粘土	37	36	35
	总计	100	100	100
<u>物理特性</u>				
1000°F 2 小时				
	DI	2	2	3
	P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	0.33	0.36	0.39
15	总 BET 表面积	141	134	131

实施例 6. 实施例 5 催化剂微活性试验

经焙烧的实施例 5 催化剂在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F /100%蒸汽的条件下用蒸汽减活 4 小时。然后，该物质以 2.5% 添加量与蒸汽减活的 Super Nova™ D 催化剂掺和，该催化剂中的 Re₂O₃ 的含量为 2.5%。该掺和物在微活性试验 (MAT) 中采用 ASTM 3907 所述方法对物料 A 进行裂化。用这些试样试验的基准例催化剂包括：1) 蒸汽减活的 SND 和 2) 与 4%蒸汽减活的 OlefinsMax 添加剂掺和的 96% 蒸汽减活 SND。OlefinsMax 和 SND 分别进行蒸汽减活，各在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F /100% 蒸汽的条件下减活 4 小时。

随转化率重量%变化的丙烯收率 (进料的重量%) 如表 3 所示。数据表明，以相等的 ZSM-5 含量为基础 (1% ZSM-5) 进行比较时，含试样 1 的催化剂采用 OlifinsMax 时的丙烯收率为 75%。试样 G 和试样 H 采用 OlifinsMax 时的丙烯收率为 70%。

实施例 7. 40% ZSM-5/20% Al₂O₃ 催化剂的制备 (对比例)

用实施例 1 同样的方法制备催化剂，但所用的组分如下：

J. 40% ZSM-5/20% Al_2O_3 /20% P_2O_5 /20% 粘土

K. 40% ZSM-5/20% Al_2O_3 /28% P_2O_5 /12% 粘土

5 L. 40% ZSM-5/20% Al_2O_3 /35% P_2O_5 / 5% 粘土

所得到的物质在 1000°F 下焙烧 2 小时，对其进行 ICP、T 坐标表面积和 DI 磨耗性分析。化学和物理特性数据如表 5 所示。该催化剂的 DI 磨耗数值为 5-9。

表 5

10

试样	J	K	L
<u>配方</u>			
ZSM-5	40	40	40
15 P_2O_5	20	28	35
粘土	20	12	5
Al_2O_3	20	20	20
总计	100	100	100

20

物理特性

DI	7	9	5
Al_2O_3	29.85	26.9	24.41
P_2O_5	20.53	27.97	34.26
25 SiO_2	49.07	43.1	41.74
P_2O_5/Al_2O_3 比例	0.49	0.75	1.01
总 BET 表面积	147	112	44

实施例 8. 实施例 7 对比催化剂的微活性试验

30

实施例 7 焙烧的催化剂在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F/100% 蒸汽的条件下，用蒸汽减活 4 小时。然后，该物质以 2.5% 的添加量与

蒸汽减活的， Re_2O_3 含量为催化剂 2.5% 的 Super Nova™ D 裂化催化剂掺和。用该掺和物在微活性试验 (MAT) 中，按 ASTM 3907 所述方法对物料 A 进行裂化。用这些试样试验的基准例催化剂包括：1) 蒸汽减活的 SND 和 2) 与 6.4% 蒸汽减活的 OlefinsMax 添加剂掺和的 93.6% 蒸汽减活 SND。OlefinsMax 和 SND 催化剂分别进行蒸汽减活，各在流化床蒸汽发生器中，在 1500°F/100%蒸汽的条件下，减活 4 小时。

随转化率重量%变化的丙烯收率 (进料的重量%) 如表 4 所示。当该添加剂具有适当的耐磨耗性能时，数据表明，以相等的 ZSM-5 含量为基础 (1.6% ZSM-5) 进行比较时，与实施例 1、3 和 5 的催化剂相比，这些催化剂的活性较低，实施例 1、3 和 5 的催化剂中分别含有 6.5、8 和 10 重量% 添加氧化铝。

实施例 9. 添加 Al_2O_3 对丙烯收率的影响

实施例 1-8 的数据表明，ZSM-5 (40 重量%) 催化剂中添加 Al_2O_3 量与丙烯相对收率之间的相关性。丙烯收率是在转化率为 70% 的条件下，相对于 OlefinsMax (ZSM-5 含量相等) 所得到的丙烯百分比来计量的。

$$\text{丙烯相对收率} = \frac{100\% \times [\text{丙烯 (实施例催化剂)} - \text{丙烯 (SND 基准催化剂)}]}{[\text{丙烯 (OlefinsMax)} - \text{丙烯 (SND 基准催化剂)}]}$$

该相关性中所用的各种催化剂的丙烯收率数据是以该催化剂 (最佳 P_2O_5 含量) 所达到的最佳性能为基础的。该相关性示于图 5，它表明，丙烯的收率随着催化剂中添加 Al_2O_3 含量的下降而提高。如果添加 Al_2O_3 的含量低于 10%，丙烯的收率便会显著提高。在基质 Al_2O_3 含量为 3-8% 的条件下，以相等的 ZSM-5 为基础比较时，40% ZSM-5 催化剂的活性相当于 OlefinsMax。

图 5 中还示出随添加 Al_2O_3 变化的催化剂 DI 磨耗数值。数据表明，随着添加 Al_2O_3 含量的下降，磨耗数值便会提高。但是，据发现，如果往催化剂起始组分的浆液中加入的氧化铝量使得最终催化剂的添加氧化铝含量低于 10 重量%，就可得到可接受的丙烯收率和较低的

磨损数值。

实施例 10. 本发明催化剂的乙烯选择性

试样 B (实施例 1) 的焙烧物质在流化床蒸汽发生器中, 1500°F 下用蒸汽减活 4 小时。然后, 该物质以 10 (4% ZSM-5)、20 (8% ZSM-5) 和 32% (12.8% ZSM-5) 的添加量, 与平衡催化剂 (ECAT) 掺和。然后, 该掺和物在微活性 (MAT) 试验中, 按 ASTM 3907 所述方法对物料 B (性质参见表 2) 进行裂化。用同样方法减活并与同样 ECAT 混合的 OlefinsMaxzai 在 16% (4% ZSM-5) 和 32% (8% ZSM-5) 的添加量的条件下进行试验, 以便进行对比。该试验中所用的裂化温度为 1050°F, 而不是标准的 980°F。为了进行对照, 也对含 100% ECAT 的试样做了试验。ECAT 的分析结果如下。

ECAT 分析结果

	Al ₂ O ₃ , 重量%	44.4
15	Na ₂ O, 重量%	0.37
	RE ₂ O ₃ , 重量%	0.83
	V, ppm	1892
	Ni, ppm	2788
20	单位孔眼大小, Å	24.25
	BET 表面积, m ² /g	171

70% 转化率时的内推碳氢化合物收率示于表 6。在 ZSM-5 含量相等的条件下, 40% 添加剂能提高乙烯的产量, 这说明, 与 OlefinsMax 相比, 丙烯的产量相当, 而 C₄-烯烃的产量较低。对试样中 C₂-C₉ 烯烃的分析表明, C₅ 烯烃的量有所下降 (图 6 和图 7)。

表6
恒定转化率表物料B1050° F

转化率: 70 % 添加剂 ZSM-5.Wt.% (实施例1, 样品B)	ECAT 0	16% OlefinsMax 4	10% 本发明催化剂 4	32% OlefinsMax 8	20% 本发明催化剂 8	32% 本发明催化剂 12.8
催化剂/油	3.4	3.9	3.8	4.4	3.8	4.2
氢	0.18	0.17	0.18	0.17	0.18	0.17
甲烷	0.82	0.81	0.82	0.81	0.87	0.84
C1+C2总计	2.47	3.73	4.02	4.73	5.18	5.80
C2=	0.99	2.22	2.48	3.20	3.55	4.19
干气	2.67	3.96	4.26	5.00	5.46	6.11
C3=	5.57	12.88	12.85	14.25	13.97	14.17
C3	0.93	1.73	1.89	2.09	2.40	2.66
C3总计	6.56	14.61	14.75	16.29	16.39	16.83
C4=总计	7.04	10.78	10.39	11.19	10.68	10.70
iC4	3.34	4.52	4.63	4.38	5.10	4.58
nC4	0.68	0.93	0.98	1.03	1.21	1.24
C4总计	11.13	16.23	16.12	16.66	16.87	16.48
轻气体	20.30	34.57	34.92	37.89	38.54	39.22
C5+汽油	46.78	32.82	31.52	29.02	28.77	27.57
LCO	20.78	19.83	19.64	19.71	20.18	19.38
HCO	9.22	10.17	10.32	10.26	9.82	10.58
结焦,重量%	2.72	2.60	3.19	2.80	2.87	2.75

实施例 11. ZSM-5 含量非常高 (80%) 的催化剂

按实施例 1 相同方法制备试样 M-P 的催化剂, 这些催化剂具有的组成如表 7 所示。与其他实施例一样, 得到的物质在 1000°F 下焙烧 2 小时并用于 ICP、T 坐标表面积和 DI 耐耗性分析。这些数据也列于下
5 表 7。

这个实施例表明, 可按照本发明制造出 ZSM-5 含量非常高的, 并具有相当耐磨耗性的催化剂。下述实施例 12 表明, 若磷与总氧化铝的比率适当, 就可使催化剂的活性最佳化。

表 7

80% ZSM-5 催化剂的物理和化学性质

试样	M	N	O	P
ZSM-5	80	80	80	80
P ₂ O ₅	11.6	12.5	12.9	13.2
带有两个结晶水的氯化铝	8.4	7.5	7.1	6.8
总计	100	100	100	100
<u>物理性质</u>				
1000°F 2 小时				
P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	0.67	0.78	0.83	0.88
DI	21	5	3	3
总 BET 表面积, m ² /g	318	316	287	276

实施例 12. ZSM-5 含量非常高的催化剂微活性试验

实施例 11 经焙烧的催化剂和其他实施例一样, 在流化床蒸汽发生器中, 在 1500°F/100%蒸汽的条件下, 用蒸汽减活 4 小时。然后, 以 2.5% 添加量将该试样与 Re₂O₃ 的含量为催化剂 2.5% 的蒸汽减活 Super Nova[®] D 裂化催化剂掺和并用它来对物料 A 进行裂化。按 ASTM
30 3907 所述方法对该物料进行试验。这些试验以 ZSM-5 为基础 (1% ZSM-5) 得到的活性如图 8 所示。

从图 8 丙烯收率 (以进料重量百分比计) 可以看出, 可以对本发

明的磷与总氧化铝的比率进行改进，以使用 ZSM-5 含量非常高即 80% ZSM-5 的催化剂得到理想的丙烯收率。

实施 13. 以催化剂为基础计算的高沸石含量催化剂的活性

5 按实施例 1 所述方法制备具有下表 8 所示组成的催化剂并对其活性进行试验，以说明以催化剂颗粒为基础的活性。在前面的实施例中说明的活性是以沸石为基础的。

表 8

80% ZSM-5 催化剂的物理和化学性质

10	试样	Q
	ZSM-5	79
	P ₂ O ₅	14
	Al ₂ O ₃	2
15	粘土	0
	带有两个结晶水的氯化铝	5
	总计	100
	物理性质	
20	1000°F 2 小时	
	DI	9
	Al ₂ O ₃ 重量%	11.5
	P ₂ O ₅ 重量%	14.23
	SiO ₂ 重量%	76.06
25	P ₂ O ₅ /总 Al ₂ O ₃	0.89
	总 BET 表面积, m ² /g	263

图 9 说明，以相等催化剂 (=Cat) 为基础，高含量催化剂 (表 8 的催化剂 Q) 活性比早期技术的 OlefinsMax (Omax) 添加剂活性高。如前所述，具有以催化剂为基础较高活性的适用催化剂 (Cat) 是难以制造的，
30 因为在 ZSM-5 含量高于 25% 的添加剂才出现磨耗性的增加。图 9 中的数据如下表 9 所示。也对平衡催化剂 (ECAT) 进行了试验，用作对比的

基准催化剂。ECAT 是实施例 10 中提到过的相同的平衡催化剂。

图 10 示出的是催化剂 Q 与 25% ZSM-5 添加剂相比较生产乙烯的比活性。图 10 表明,高沸石含量催化剂不仅具有基本相同的以 ZSM-5(=ZSM)的含量相等为基础生产乙烯的活性,而且,以催化剂为基础计生产乙烯的活性也较高。这些图表明,高沸石含量催化剂对那些想提高乙烯收率的炼厂来说是具有明显优点的。

表 9

10 催化剂 Q 在相等 ZSM-5 和相等催化剂的基础上与 OlefinsMax 对比的内推法收率

在 1% ZSM-5 含量和 4% 添加剂含量的条件下与 ECAT 掺和的添加剂;SIHGO 粗柴油

转化率 70%

	ECAT	OMAX	催化剂 Q(=ZSM)	催化剂 Q(=CAT)
15 催化剂/油比率	4.49	4.35	4.44	4.16
氢	0.30	0.28	0.30	0.27
甲烷	0.74	0.65	0.67	0.64
乙烯	0.74	1.18	1.05	1.65
总 C1+C2	2.08	2.37	2.27	2.84
20 干气	2.37	2.65	2.57	3.11
丙烯	4.27	8.77	7.69	9.84
丙烷	0.95	1.54	1.39	1.96
总 C3	5.22	10.31	8.98	11.80
25 丁烯-1	1.28	1.63	1.50	1.64
异丁烯	1.35	2.54	2.15	3.15
反丁烯-2	1.65	2.10	1.96	2.12
顺丁烯-2	1.30	1.66	1.54	1.66
30 总 C4=	5.58	7.93	7.15	8.58
异丁烷	3.92	5.79	5.34	6.50
n-C4	0.82	1.02	0.96	1.21

总 C4	10.31	14.73	13.46	16.28
湿气	17.91	27.69	25.02	31.19
汽油	47.10	37.07	39.34	33.18
5 LCO	24.88	24.49	24.65	24.18
釜底液	5.12	5.51	5.35	5.82
焦	4.98	5.24	5.64	5.62

实施例 14. 磨耗性和活性与磷 (P₂O₅)/总氧化铝摩尔比的关系

10

按照本发明,采用表 10、11 和 12 中的组分含量制备添加剂。这些添加剂采用实施例 1 中所叙述的方法制备。如表中所示,对 ZSM-5 含量为 60、70 和约 80%的添加剂来说,磷(以 P₂O₅计)与总氧化铝的摩尔比是不同的。

15

含有下表 10 所列组分的催化剂 R-W 中,含 60 重量% ZSM-5 和 7% 或 9% 添加氧化铝。催化剂 X-Z 是对比催化剂,其中包含 10% 以上添加氧化铝,即 15 重量% 添加氧化铝。对上述每种催化剂的丙烯收率都进行了测定。结果表明,即使对比催化剂具有合适的 DI 磨耗数值,但它们并没有从本发明较高的活性中受益。这些实施例说明了包

20

含约 10%或更少添加氧化铝的催化剂的优点。
表 11 中的催化剂 AA-CC 包含 70 重量% ZSM-5。这些实例说明,若改良磷与总氧化铝的摩尔比。即可得到合适的 DI 磨耗性并能最大限度地提高颗粒的活性。

25

催化剂 DD-GG 是本发明另外的实施例,其中约包含 75-80 重量% ZSM-5。

表10

配方	本发明				本发明				对比		
	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z		
ZSM-5	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
P ₂ O ₅	12	14.5	16	14	16	18	15	18	21	21	
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
粘土	21	18.5	17	17	15	13	10	7	4	4	
带有两个结晶水的氯化铝	5	5	5	7	7	7	13	13	13	13	
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
物理性质											
1000° F2小时	11	8	4	10	4	7	7	9	2	2	
DI											
Al ₂ O ₃ , 重量%	18.73	17.80	17.13	19.48	18.62	17.79	21.49	20.82	20.07	20.07	
P ₂ O ₅ , 重量%	12.10	14.67	16.20	14.25	16.14	18.08	15.60	18.08	21.78	21.78	
SiO ₂ , 重量%	67.41	65.86	65.11	64.78	63.85	62.71	60.31	61.03	57.96	57.96	
P ₂ O ₅ /总Al ₂ O ₃	0.46	0.59	0.68	1.10	1.26	1.42	0.52	0.62	0.78	0.78	
SA, m ² /g	219	199	174	224	200	177	236	237	243	243	
与 OlefinsMax	76%	86%	62%	45%	68%	45%	24%	21%	24%	24%	

对比的丙烯收率, 在相等ZSM-5含量的条件下对比

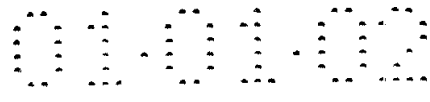


表 11

<u>配方</u>		<u>AA</u>	<u>BB</u>	<u>CC</u>
	ZSM-5	70	70	70
5	P ₂ O ₅	9	11	13
	Al ₂ O ₃	2	2	2
	粘土	13	11	9
	带有两个结晶水的氯化铝	6	6	6
	总计	100	100	100
10	<u>物理性质</u>			
	1000°F 2 小时			
	DI	40	16	7
	Al ₂ O ₃ 重量%	21.34	19.02	17.93
15	P ₂ O ₅ 重量%	11.51	11.79	14.22
	SiO ₂ 重量%	65.83	67.46	80.88
	P ₂ O ₅ / 总 Al ₂ O ₃ 摩尔比	0.39	0.45	0.57
	SA, m ² /g	217	238	234
20	与 OlefinsMax 对比 的丙烯收率, 在相等 ZSM-5 含量的 条件下对比	48%	63%	63%

表 12

<u>配方</u>		<u>DD</u>	<u>EE</u>	<u>FF</u>	<u>GG</u>
	ZSM-5	79.5	78	76.5	79
	P ₂ O ₅	12.15	14	15.5	14
	Al ₂ O ₃	3	3	3	2
30	带两个结晶水的氯化铝	5	5	5	5
	总计	100	100	100	100

物理性质

1000°F 2 小时

DI	0	3	0	0
Al ₂ O ₃ 重量%	14.42	13.38	12.64	11.42
5 P ₂ O ₅ 重量%	13.96	14.53	15.54	14.67
SiO ₂ 重量%	67.88	71.05	67.42	69.6
P ₂ O ₅ /总Al ₂ O ₃ 摩尔比	0.70	0.78	0.88	0.92
SA, m ² /g	246	248	221	243
与 OlefinsMax 对比				
10 的丙烯收率,	-	-	-	100%
在相等 ZSM-5 含量的				
条件下对比				

实施例 15. 早期技术添加剂的磨耗性

15 重复制备 WO 98/41595 中所叙述的一个催化剂实施例, 以便测定其磨耗性。

20 往含 1.497 g ZSM-5 (SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 26: 1) (折干计算) 和 5.533 g 水的含水浆液中加入 1.122 g 粘土 (折干计算)、449g 磷酸 (86.2% H₃PO₅)、823g 含 12.4 重量% 氧化铝 (Condea) 且每份氧化铝中加入 0.2 份甲酸的含水氧化铝浆液, 和 2.498g 40% 的 Nalco 二氧化硅溶胶。将得到的浆液进行混合, 直至光滑和均匀为止。然后, 该浆液在 Bowen 喷雾干燥器中, 在 350°F 的出口温度下进行喷雾干燥。然后, 所得的喷雾干燥产物在 1000 °F 下进行空气焙烧 2 小时并用于 ICP、T 坐标表面积和 DI 磨耗性分析。

物理性质

25 1000°F 2 小时

DI	61
Al ₂ O ₃ 重量%	17.05
P ₂ O ₅ 重量%	7.33
SiO ₂ 重量%	73.74
30 总表面积	152

上述结果表明, 当制备含沸石的催化剂时, 难于得到耐磨耗性能合适的材料。

说明书附图

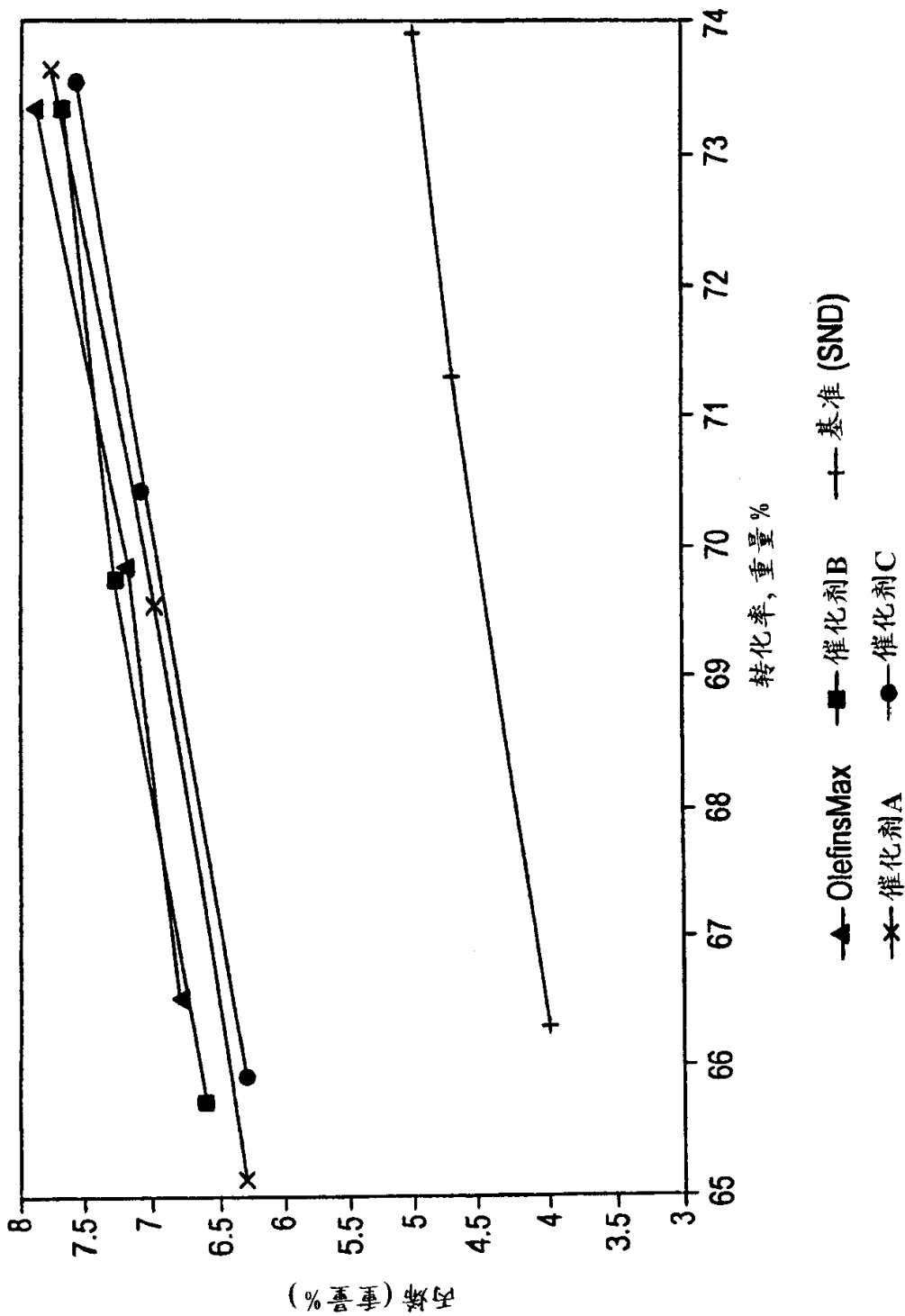


图 1

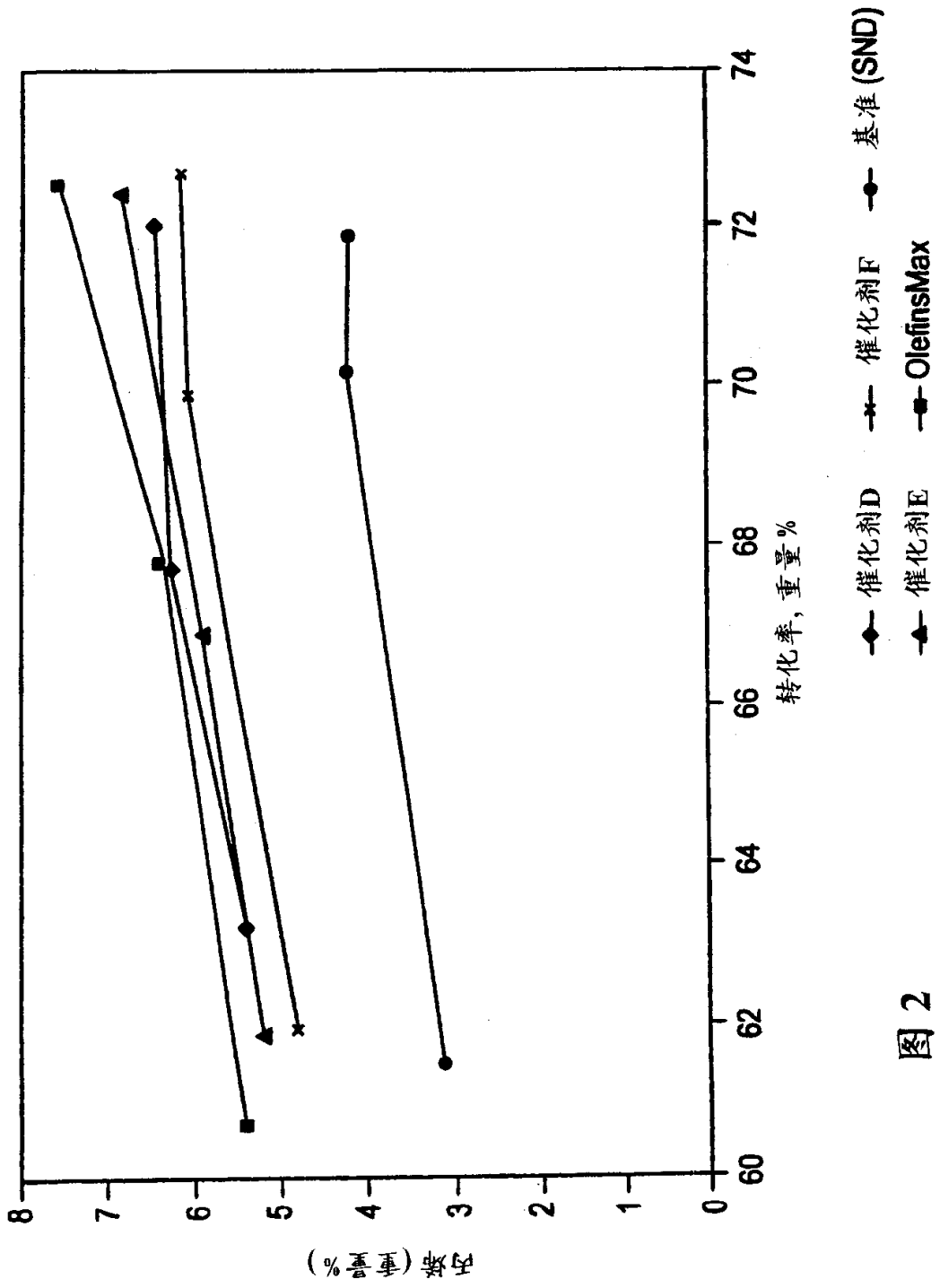


图 2

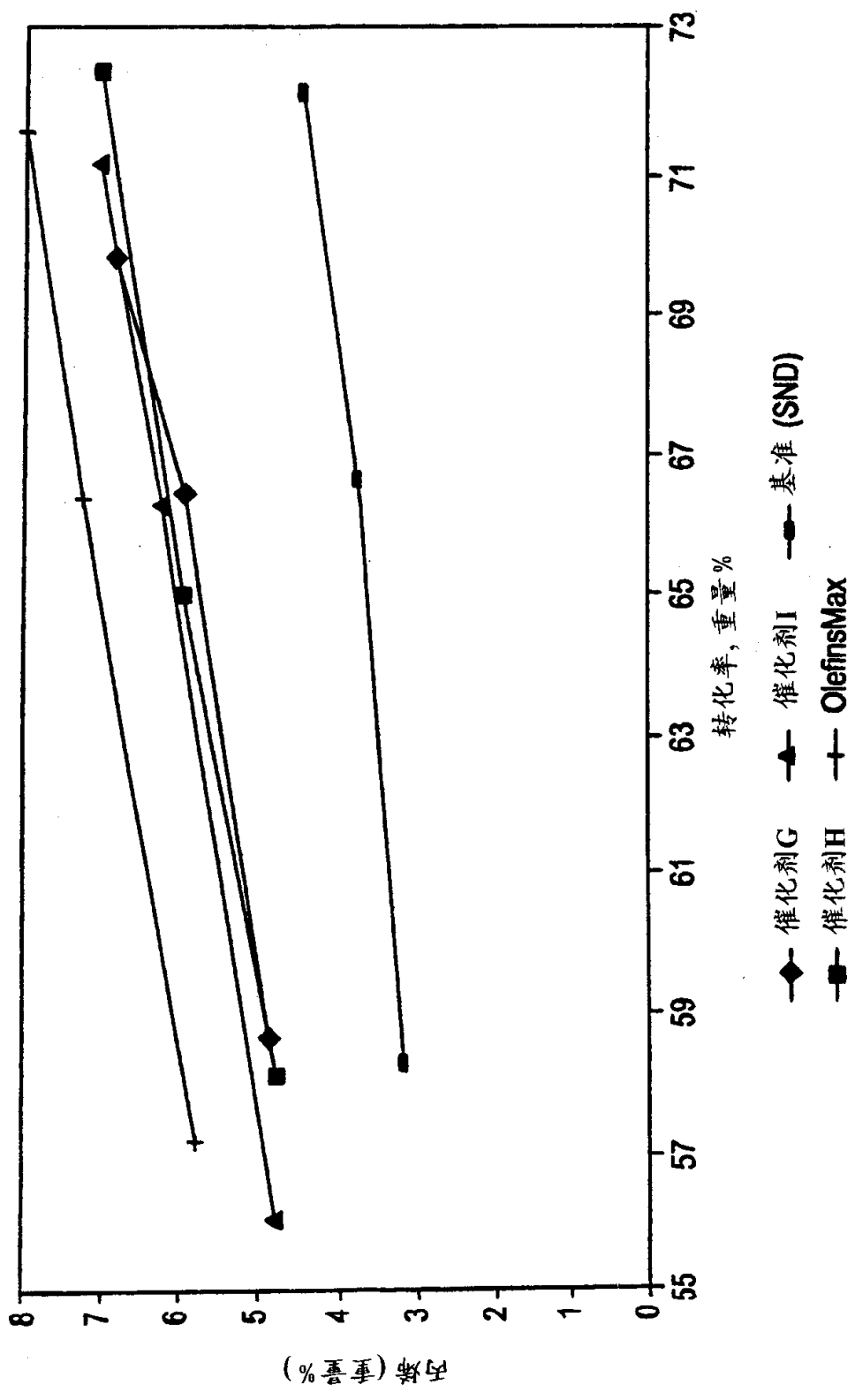


图 3

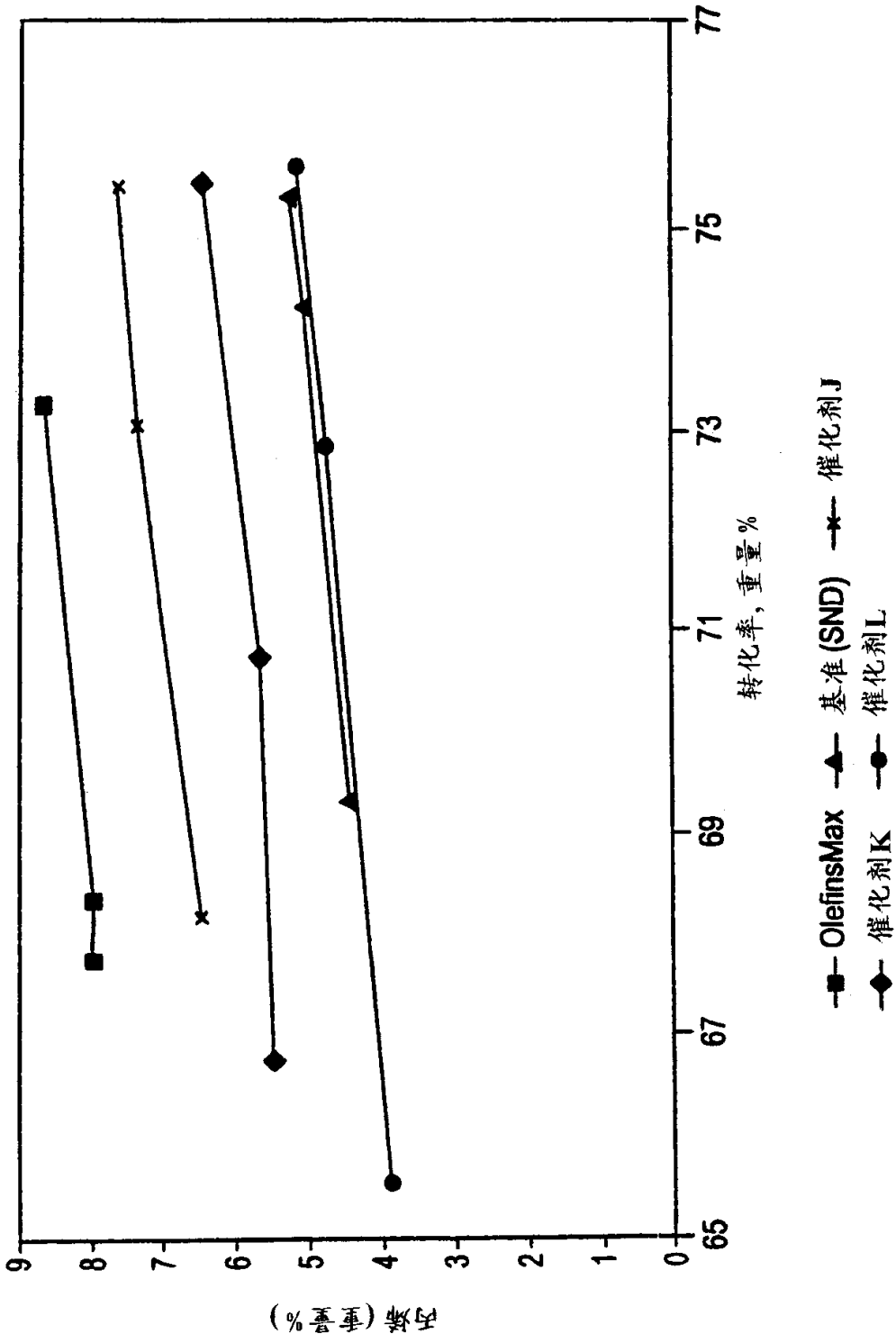


图 4

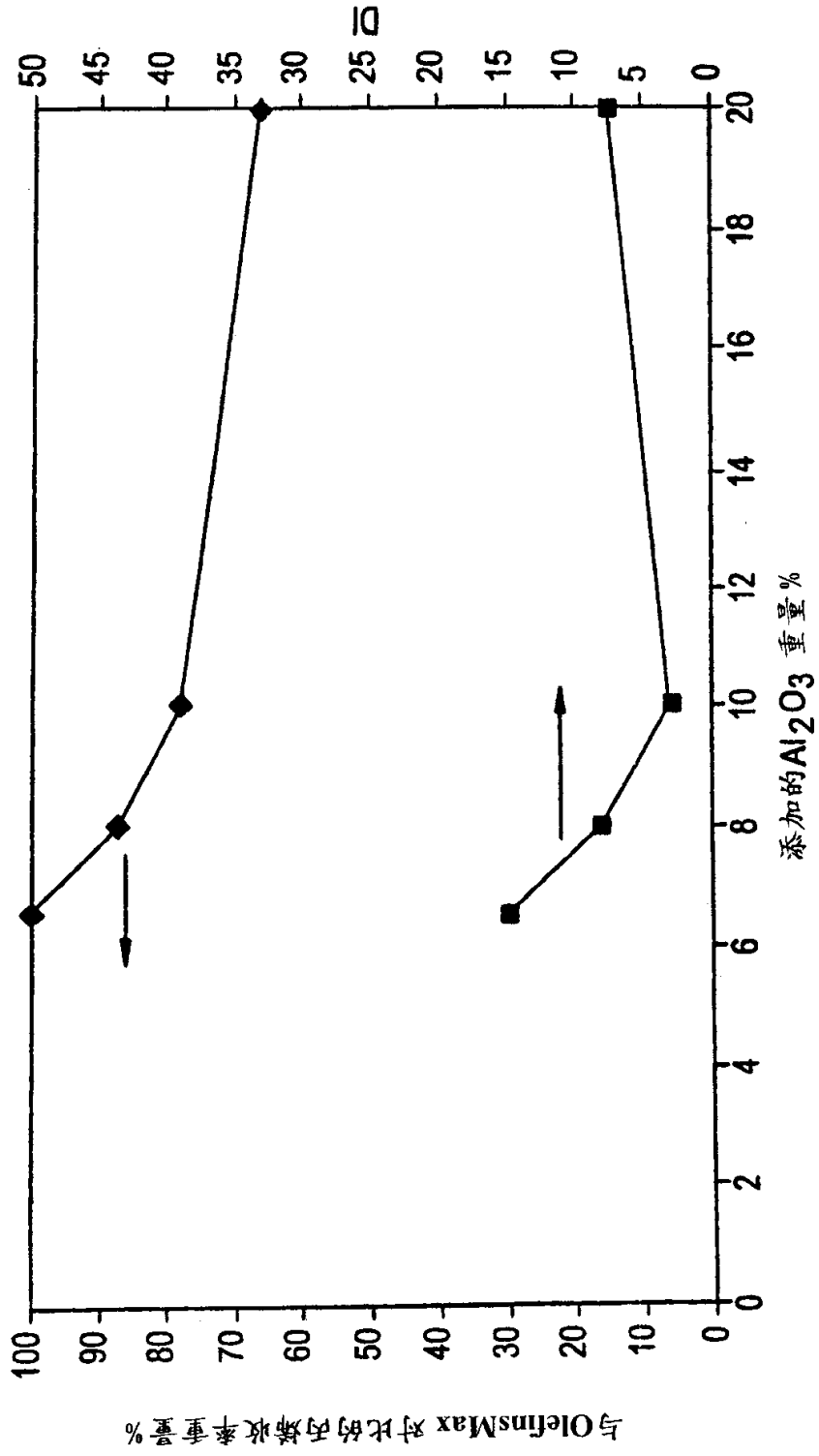


图 5

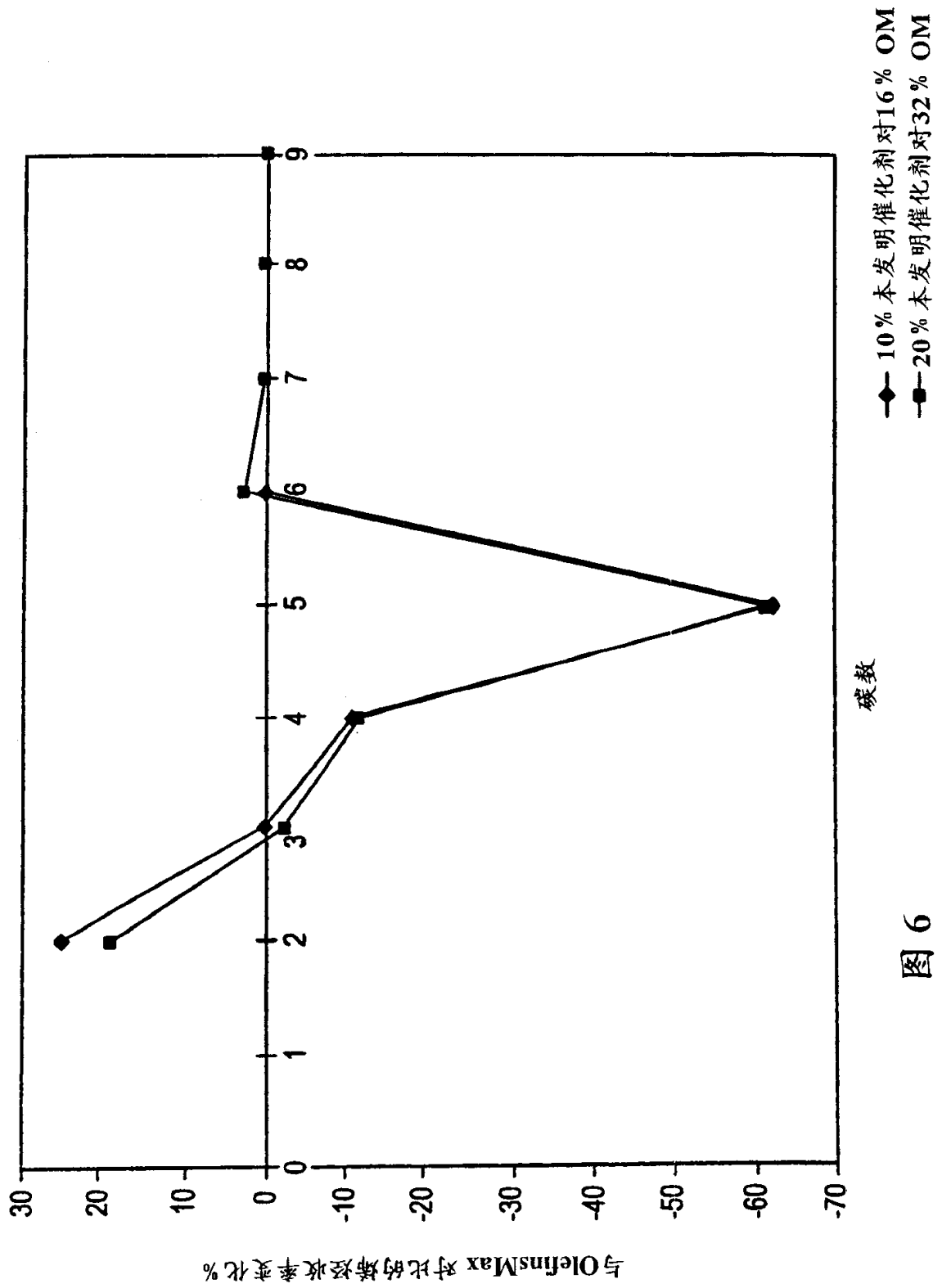


图 6

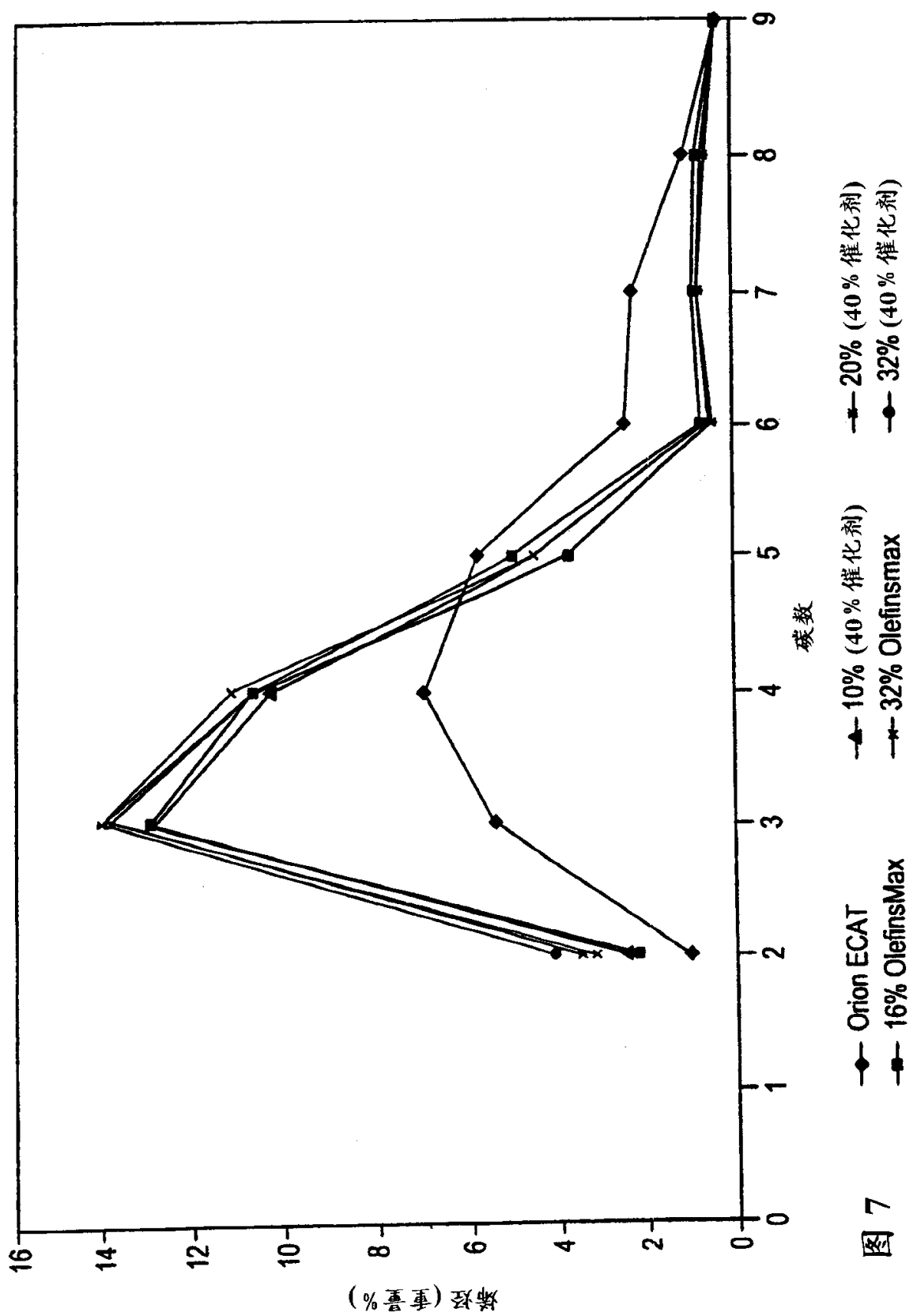


图 7

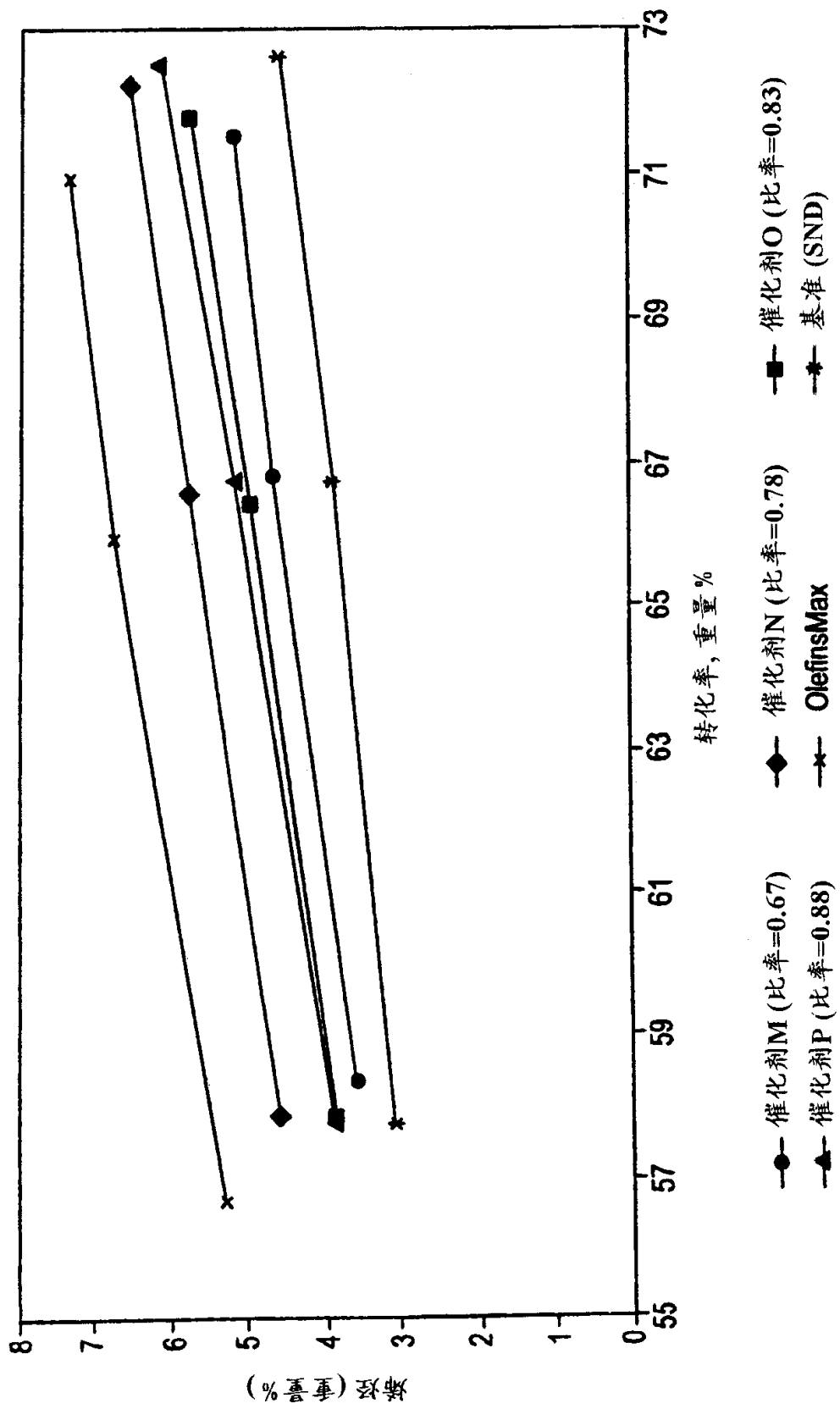


图 8

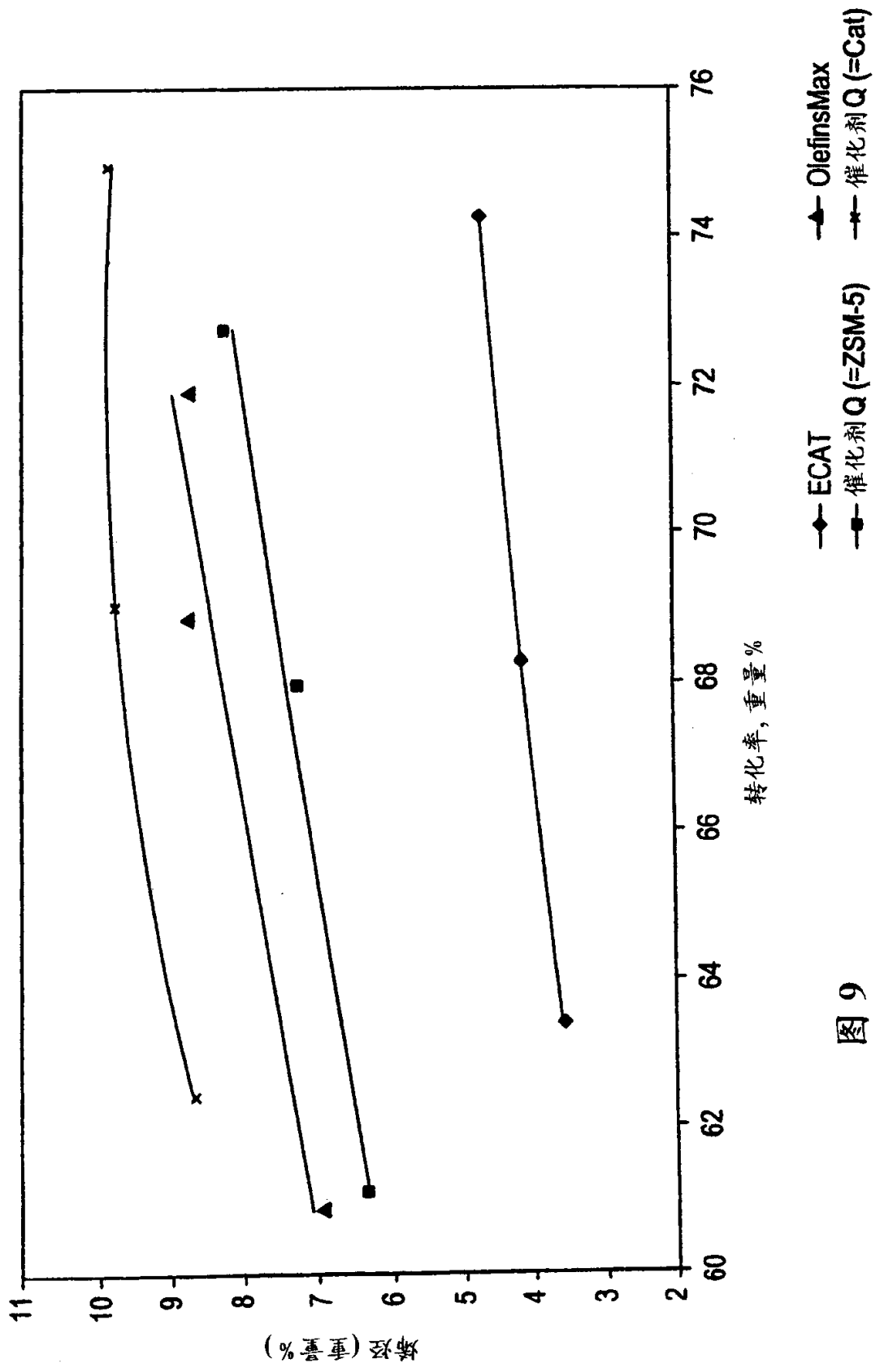


图 9

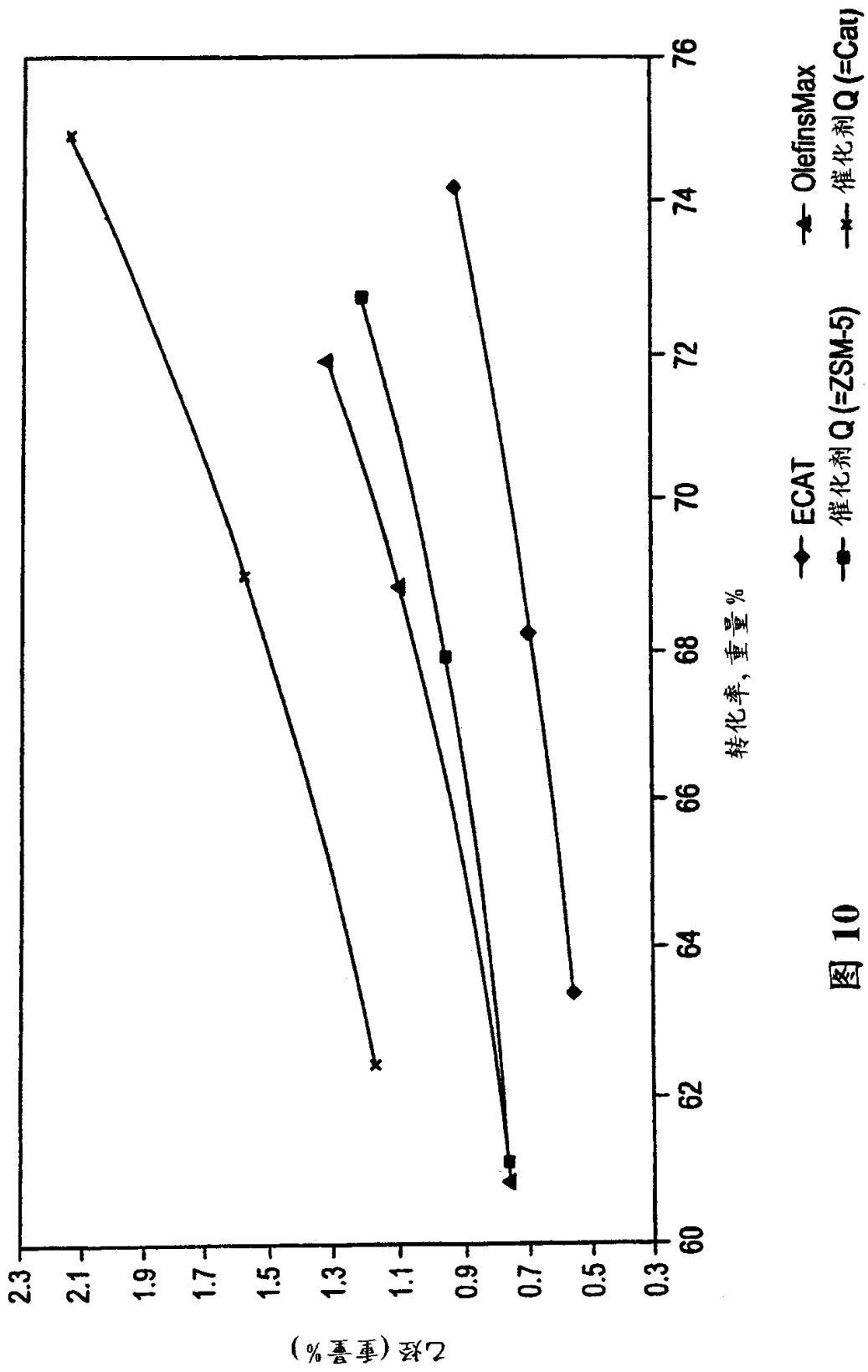


图 10