



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(51) Int Cl⁷

(11) **319040**

B 01 J 29/08, 37/00 , C 10 G 47/10

(13) **B1**

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19986119	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1998.12.23	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1998.12.23	(30)	Prioritet	1997.12.23, CN, 97122089
(41)	Alm.tilgj	1999.06.24			
(45)	Meddelt	2005.06.06			
(73)	Innehaver	Research Institute of Petroleum Processing Sinopec , 18 Xueyuan Road, Haidan District, Beijing 100083, CN			
(72)	Oppfinner	China Petrochemical Corp , 6A Huixin Dong Street, Chaoyang District, Beijing 100029, CN Xieqing Wang, c/o Research Institute of Petroleum Processing, 18 Xueyuan Road, Beijing 100083, CN Jingjie Guan, Beijing, CN Zhiqing Yu, Beijing, CN Zhengyu Chen, Beijing, CN Qinglin Liu, Beijing, CN Yi Laio, Beijing, CN			
(74)	Fullmektig	Onsagers AS , Postboks 6963 St Olavs Plass, 0130 OSLO, NO			
(54)	Benevnelse	Søyleformede leirekatalysatorer til katalytisk pyrolyseprosess for tungolje og fremgangsmåte til fremstilling og anvendelse derav			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 197 012			
(57)	Sammendrag				

En klasse søyleformede leirekatalysatorer for omdannelse av et råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter til maksimale etylen-, propylen og butylenprodukter omfatter 30-75 vekt% spesielle søyleformede leirer fremstilt ved aluminiumsøyleformingsmidler av høy alkaligrad, 10-40 vekt% uorganiske oksidkoplingsmidler, 0-30 vekt% ZRP-serie høy-silisium zeolitter med pentasilstruktur eller Y-type zeolitter, 0-10 vekt% modifiserte sammensetninger valgt fra en gruppe bestående av Mg, Al, K, P, Sn og polyetylenglykol, og 0-50 vekt% kaolinitmatraks. Katalysatorene er fremstilt ved trinnene for blanding av slurryer, forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former, søyleformingsreaksjon og tilsetning av modifiserte komponenter. Katalysatorene har høye katalytiske aktiviteter, gode lett-olefin selektiviteter og slitebestandig-indeks. Produktene er egnet til å kunne anvendes som katalysatorer for hydrokarbonomdannelse, omfattende det å kunne anvendes som CPP-katalysator for katalytisk pyrolyseprosess for å omdanne tungolje til etylen, propylen, som MIO-katalysator for å gi større utbytte av isobuten- og isoamyleneprodukter, og som FCC-katalysator for å gi større utbytte av bensin og lett syklusolje fra råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter, og også som adsorbenter eller katalysatorbærere.

Oppfinnelsen angår katalysatorer for hydrokarbonomdannelse. Nærmere bestemt angår oppfinnelsen søyleformede leirekatalysatorer for katalytisk pyrolyse av råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter for å gi de maksimale utbytter av etylen-, propylen- og butylenprodukter, og oppfinnelsen angår videre fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse derav.

Lette olefiner, omfattende etylen som en viktig sort av denne typen, er viktige industrikjemikalier, hvor etterspørselen stadig er økende. Fra teknikkens stand ble etylen hovedsakelig produsert ved hjelp av termisk krakkeprosess fra råmateriale inneholdende lettolje, mens propylen og butylen hovedsakelig ble fremstilt ved fluidisert katalytisk krakking (FCC) prosess med faste, sure katalysatorer.

Katalytisk pyrolyseprosess (CPP) med råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter er faktisk en måte å innføre katalysator i en termisk krakkingsprosess. Ved CPP-prosessen kan råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter omdannes til relativt høye utbytter av etylen- og propylenprodukter ved en reaksjonstemperatur som er lavere enn det som tidligere er kjent for termisk krakkeprosess. Katalysatorene som anvendes for katalytisk pyrolyseprosess må ikke bare ha vesentlige egenskaper, slik som god slitebestandighetsindeks og passende bulk tetthet, som besittes av den kommersielle FCC-katalysatoren, men må også ha fremragende karakteristikk som er overlegne i forhold til den konvensjonelle FCC-katalysatoren som følger:

(1) Høy hydrotermisk stabilitet

Reaksjonstemperaturen for konvensjonell FCC-prosess er 460-520°C, og reaksjon for termisk krakkeprosess er 550-800°C. Skjønt reaksjonstemperaturen for CPP er senket på grunn av anvendelsen av katalysatoren, er den fremdeles i området for reaksjonstemperaturer for termisk krakkeprosess. Derfor må katalysatorene anvendt for CPP ha høy hydrotermisk stabilitet.

(2) Høy omdannelsesaktivitet for krakking av råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter

Siden CPP-teknikken er en prosess for krakking av tungolje for å oppnå etylen- og propylenprodukter, må katalysatorene anvendt for prosessen ha

høy katalytisk krakkingsaktivitet som effektivt kan omdanne råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter til lette olefiner.

(3) God lett-olefin-selektivitet

- 5 Katalysatorene anvendt for CPP må gi høye utbytter av etylen, propylen og butylen, lavt utbytte av tørre gasser og adekvat koksutbytte for å opprettholde termisk reaksjonslikevekt og regenereringsenhet.

- 10 De tidligere kjente katalysatorene inneholdende søyleformede leirer omtalt i litteraturene er alle FCC-katalysatorer anvendt for karboniumionreaksjon, men ingen for den katalytiske pyrolysereaksjonen. F.eks. er en søyleformet leirekatalysator omtalt i CN 1107080A for bruk i den konvensjonelle FCC-prosessen for å gi mer isobuten- og isoamylene produkter (MIO katalysator). Når det gjelder katalysatorene kjent fra teknikkens stand ble søyleformede rektoritter fremstilt med et søyleformingsmiddel som har et OH/Al gram
- 15 molforhold på 2,0 anvendt som aktivitetskomponent. Skjønt den søyleformede leirekomponenten kunne forbedre katalysatorens aktivitet, hadde den i mellomtiden en uheldig effekt på katalysatorens slitebestandighet, og således er innholdet av søyleformet leire i katalysatoren i dette patentet
- 20 begrenset til mindre enn 50 vekt%. Da mengden av den aktive komponenten ikke kan økes, kan den tidligere kjente katalysatoren som en konsekvens av dette knapt forbedres. Også i dette patentet er slitebestandighetsindeksen ikke vist, noe som tyder på at slitebestandigheten til tidligere kjente søyleformede leirekatalysatorer er underordnet for kommersielle FCC-
- 25 katalysatorer. De tidligere kjente katalysatorene er ikke katalytiske pyrolysekatalysatorer med høye stabile aktiviteter og god slitebestandighetsindeks, og derfor kan de ikke kommersialiseres.

- 30 Søkerens patent CN 96103411.4 omtaler en polyvinylalkoholmodifisert søyleformet leirekatalysator for å gi større utbytter av lette olefinprodukter. Imidlertid er den heller en MIO-katalysator anvendt for konvensjonell FCC-prosess for å produsere isobuten og isoamylene, heller enn katalytisk pyrolysekatalysator anvendt for CPP for å produsere etylen og propylen. I katalysatoren kan polyvinylalkohol-modifisert søyleformet leirevinylalkohol
- 35 forbedre katalysatorens aktivitet, men samtidig har den negativ effekt på katalysatorens slitebestandighetsindeks. I patentet er det heller ikke noe data om slitebestandighetsindeks og katalytiske pyrolyseegenskaper for

katalysatoren, noe som tyder på at katalysatoren ikke innehar god slitebestandighetsindeks og katalytiske pyrolyseegenskaper. Det er umulig å motstå de barske forhold under CPP. Til nå har katalysatoren ikke blitt kommersialisert.

5

I søkerens patent CN 92109775.1 er det omtalt en CPP-metode for petroleumshydrokarbon, hvor en søyleformet leirekatalysator for konvensjonell katalytisk krakkingsprosess, CRP-1 (varemerke) katalysator og en blanding av de ovennevnte to katalysatorene ble anvendt. Blant disse var den søyleformede leirekatalysatoren en søyleformet rektorittkatalysator inneholdende 5 vekt% USY-molekylsikter fremstilt i henhold til prosessen omtalt i CN 87104718, som bare var en konvensjonell FCC-katalysator; og CRP-1 katalysatoren av disse ble fremstilt ved anvendelse av høy-silisium pentasilstruktur-zeólitter inneholdende sjeldne jordarter i strukturen (CN 1058382A), som også ble anvendt i konvensjonell FCC-prosess for å gi mer lette olefinprodukter. Skjønt den søyleformede leirekatalysatoren i patentet hadde et etylenutbytte på over 20 vekt% og totale C_2^- - C_4^- utbytter på ca. 50 vekt% ved en gjennomsnittlig reaksjonstemperatur på 700°C, oppnås ikke dette for katalysatoren etter deaktiveringsbehandlingen ved 790°C eller 20 800°C i 17 timer med 100 % damp; isteden er den bare yteevnen til katalysatoren behandlet ved 760°C i 6 timer med 100 % damp, noe som indikerer at det ved den hydrotermiske stabiliteten til katalysatoren er umulig å imøtekomme de barske forhold under CPP. Hittil har ingen katalytisk pyrolysekatalysator med god slitebestandighetsindeks, høy hydrotermisk stabilitet og gode selektiviteter til etylen og propylen blitt rapportert fra det 25 som er kjent innen teknikkens stand.

En hensikt med den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe en rekke søyleformede leirekatalysatorer som kan anvendes i katalytisk pyrolyseprosess for krakking av råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter for å gi mere etylen-, propylen- og butylenprodukter. Katalysatorene omfatter søyleformede leirer med høy alkaligrad, molekylsiler, matriks, bindemidler, og modifikasjonssammensetninger. Katalysatorene har også utmerket hydrotermisk stabilitet, høy katalytisk aktivitet for omdannelse av råmateriale 30 inneholdende tungolje eller restprodukter, god selektivitet til lette olefiner, adekvat koksutbytte og slitebestandighetsindeks og tilsynelatende bulk tetthet i henhold til etterspørsel etter FCC-katalysator.

En annen hensikt med den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorene som omfatter trinnene ved blanding av oppslemminger av alle komponentene i katalysatorene, forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former, fremstilling av søyleformingsmidler med høy alkaligrad, søyleformingsreaksjon og tilsetning av modifikasjonskomponenter.

En ytterligere hensikt med den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe anvendelser av katalysatorproduktene. Katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen er egnet til bruk som katalysatorer for hydrokarbonomdannelse, og som omfatter CPP-katalysator for fremstilling av etylen og propylen, MIO-katalysator for maksimale isobuten- og isoamylenutbytter, og FCC-katalysator for krakking av råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter til bensin og lett syklusolje. Dessuten kan katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen også anvendes som adsorbenter og katalysatorbærere.

Den foreliggende oppfinnelsen angår søyleformede leirekatalysatorer, som er kjennetegnet ved :

- (1) katalysatorsammensetningene innbefatter 30-75 vekt% søyleformede leirer; 10-40 vekt% uorganiske oksidbindemidler; 0,1-30 vekt% høy-silisium zeolitter med pentasilstruktur eller Y-zeolitter eller deres blandinger; 0,1-10 vekt% modifikasjonskomponenter og 0,1-50 vekt% kaolinfamilieleirer som matriks;
- (2) hvor de søyleformede leirene er aluminiumsøyleformede leirer som er fremstilt ved anvendelse av et spesielt polymerisert aluminiumklorhydroksid eller aluminium-sol med et OH/Al molforhold opp til ca. 2,5 som forløper for avstivede søyleformer mellom tilstøtende to 2:1 leirelag;
- (3) hvor bindemidlene er uorganiske oksider dannet ved tørking og kalsinering av sol og gelsubstans, som er valgt fra sol og gelsubstans inneholdende aluminium eller silisium eller zirkonium, eller blandinger derav eller derivater derav modifisert av fosfor-inneholdende forbindelser eller polyetylenglykol eller en kombinasjon derav;
- (4) hvor zeolittene er ZRP-serier eller ZSM-5 eller Y-zeolitter eller blandinger fra én eller flere av disse eller de zeolittene angitt ovenfor etter modifikasjon;

(5) hvor modifikasjonskomponentene er en klasse spesielle substanser, hvis forløper er valgt fra en gruppe av forbindelser bestående av Mg, Al, K, P, Sn eller polyetylenglykol, eller blandingene eller forbindelsene derav.

- 5 Den foreliggende oppfinnelsen angår videre en fremgangsmåte for fremstilling av søyleformede leirekatalysatorer som angitt i krav 1, som er kjennetegnet ved at den omfatter fremstilling av et søyleformingsmiddel med et OH/Al-forhold på ca. 2,5, blanding av ekspanderbare leirer med lagdelt struktur, forløpersubstanser av bindemidler, zeolitter, kaolinitmatriks og
10 avionisert vann for å oppnå en oppslemming, og deretter forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former, søyleformingsreaksjon og tilsetning av modifikasjonskomponenter ved driften som følger:

- (1) fremstilling av søyleformingsmidler med et OH/Al-forhold på ca. 2,5 ved oppvarming av konvensjonell Al-sol eller kommersielt tilgjengelig
15 polymerisert aluminiumklorhydroksidløsning, som er fortynnet til en konsentrasjon på mindre enn 1000, fortrinnsvis mindre enn 100 mg-atom Al pr. liter, ved 65-75°C i 1-3 h og ved å holde pH på 5,0-6,0 med den dråpevis tilsetningen etter behov av vandig NH₄OH-løsning, for derved å oppnå søyleformingsmidlene med et OH/Al-forhold på ca. 2,5;

- 20 (2) blanding og oppslemming av RE eller Na-utvekslede lagdelte leirer, forløpssubstanser av bindemidler, zeolitter, kaolinitmatriks og avionisert vann og deretter forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske, halvferdige produkter;

- (3) søyleforming av de mikrosfæriske, halvferdige produktene til
25 søyleformede leirekatalysatorer ved tilsetning av de halvferdige produktene til Al-søyleformingsmidler med et OH/Al-forhold på ca. 2,5 i henhold til lastningsforhold på 2,0-10,0 mg-atom Al pr. gram leire, å utføre søyleformingsreaksjon ved røring av reaksjonsblandingene ved 65-75°C i 2-3 h mens pH holdes på 5-6 med vandig NH₄OH-løsning, og filtrering, vasking og
30 tørking ved konvensjonelle metoder, og kalsinering ved 650°C i 1-3 h;

- (4) tilsetning av modifikasjonskomponenter under fremstillingsprosessen av katalysatorene.

- Den foreliggende oppfinnelsen angår videre en anvendelse av produktene
35 som angitt i krav 1, ved at katalysatorene kan anvendes som hydrokarbon-omdannelseskatalysator, iberegnet som CPP-katalysator i katalytisk pyrolyseprosess for omdannelse av tungolje til etylen-, propylenprodukter

eller som MIO-katalysator i prosessen for maksimalisering av isomerisk olefinproduksjon ved krakking av tungolje-råmateriale for å gi maksimale utbytter av isobuten- og isoamyleneprodukter, og som FCC-katalysator i fluidkatalytisk krakkingsprosess for krakking av tungolje til bensin og lett syklusolje, og som adsorbenter eller katalysatorbærere.

Katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter de følgende sammensetninger:

- 10 1. 30-75 vekt% søyleformede leirer, som kan være fremstilt av aluminium-søyleformingsmidler av høy alkaligrad;
2. 10-40 vekt% uorganiske oksidbindemidler;
- 15 3. 0,1-30 vekt% høy-silisium zeolitter med pentasilstruktur eller Y-zeolitter eller deres blandinger;
4. 0,1-10 vekt% modifikasjonskomponenter; og
- 20 5. 0,1-50 vekt% kaolinfamilieleirer som matriks.

De søyleformede leirene med høy alkaligrad er viktige aktive komponenter i katalysatorene for omdannelse av tungt råmateriale. De spesielle søyleformede leirene har utmerket hydrotermisk stabilitet. De er aluminiumsøyleformede leirer som tar et polymerisert aluminiumklorhydroksid eller aluminium-sol med et molforhold på OH/Al opp til ca. 2,5 som forløper for avstivede søyleformer mellom to nære 2:1 leirelag. Leirene er her valgt fra en naturlig forekommende eller kjemisk syntetisert gruppe som består av svelling av regulær interstratifisert mineralleire og svelling av enkel mineralleireserie omfattende rektoritter og smektitter, fortrinnsvis rektoritter og smektitter, og nærmere foretrukket rektoritter. Deres strukturelle karakteristikk er omtalt i CN 87104718.

Bindemidlene til uorganiske oksider er her dannet ved tørking og kalsinering av sol- eller gelsubstanser inneholdende aluminium, silisium, zirkonium eller blandinger derav eller de ovennevnte substanser modifisert av forbindelser inneholdende fosfor eller polyetylenglykol. Sol- eller gelsubstansene er

fortrinnsvis aluminium-sol eller pseudobøymitt-sol eller gel eller blandinger derav, eller de modifisert av polyetylenglykol.

5 Høy-silisium zeolittene av pentasilstruktur eller Y-type zeolitter er her ytterligere aktive komponenter anvendt for å fremme selektivitetene til lette olefiner og de katalytiske aktivitetene til katalysatorer. Høy-silisium zeolittene av pentasilstruktur er valgt fra ZSM-5 eller ZRP-serier som har lignende pentasilstrukturer og høy hydrotermisk stabilitet. Pentasilzeolittene er fortrinnsvis ZRP-seriezeolitter eller ZSM-5 zeolitter, hvor derivatene av 10 ZRP modifisert av forbindelser inneholdende fosfor (P) eller magnesium (Mg) eller aluminium (Al) eller kalium (K) eller tinn (Sn) eller forbindelser eller blandinger derav. Y-type zeolittene er valgt fra en gruppe bestående av REY, USY, REUSY zeolitter eller deres derivater modifisert av forbindelser inneholdende P, Mg, Al, K eller Sn. Y-type zeolittene er i stand til å øke 15 stabiliteten og aktiviteten til katalysatorene.

Modifikasjonskomponentene er her valgt fra en gruppe bestående av forbindelser inneholdende P eller Mg eller Al eller K eller Sn eller forløperen av blandinger eller forbindelser derav eller polyetylenglykol. Modifikasjons- 20 komponentene inneholdende P eller Mg eller Al eller K eller polyetylen-glykol er anvendt for å forbedre slitebestandighetsindeksen og lett-olefin-selektiviteten til katalysatorene. Modifikasjonskomponentene inneholdende Sn kan øke den hydrotermiske stabiliteten til katalysatorene.

25 Kaolinittmatriksen er her fortrinnsvis halloysitter fra kaolinfamilie. Katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen er fremstilt ved trinnene for blanding av den søyleformede leiren, bindemidlet, zeolittene og kaolinittmatriksen fra kaolinfamilie i de ønskede mengdene for å oppnå en oppslemming, forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former, 30 søyleformingsreaksjon og tilsetning av modifikasjonskomponenter. De detaljerte fremstillingstrinnene er som følger:

1. Blanding og forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske, halvferdige produkter

35 (1) Endring av Ca-type svellemineralleirer som startmateriale til Na-type eller RE-type svellemineralleirer ved hjelp av konvensjonell ioneutvekslingsmetode;

(2) Blanding av Na- eller RE-type svellemineralleirer, forløper til binde- midler, zeolitter, kaolinittmatriks fra kaolinfamilie og avionisert H₂O i forhåndsbestemte mengder og forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske, halvferdige produkter.

5

2. Søyleformingsreaksjon av aldringsprosess

(1) Fortynning av kommersielt tilgjengelig aluminium-sol eller polymerisert aluminiumklorhydroksid fremstilt ved tidligere kjent metode (ifølge US 4 176 090 eller 4 248 739) til 10-100 mmol Al/l og deretter aldring ved 65-75°C i 2-12 timer og pH på 5-6 ved dråpevis tilsetning etter behov av NH₄OH eller vandige NaOH-løsninger, og deretter aldring av den resulterende løsningen ved romtemperatur i 2-12 timer. Derved er høyalkali-søyleformingsmidlet med OH/Al-molforhold på 2,5 oppnådd på en vellykket måte.

10

(2) Tilsetning av RE-rektoritter eller Na-rektoritter til søyleformingsmidlet i henhold til lastningsforhold på 2,0-10,0 mg atom aluminium pr. gram leire og aldring av reaksjonsblandingen ved 65-75°C i 2-3 timer mens pH ble holdt på 5-6 med dråpevis tilsetning av vandig NH₄OH-løsning. Dette ble etterfulgt av filtrering, vasking og tørking ved konvensjonell metode og kalsinering ved 650°C i 1-3 timer.

20

3. Tilsetning av modifikasjonskomponenter

(1) Polyetylenglykol, som en modifikasjonskomponent, kan tilsettes ved trinnet for blanding av oppslemming før forstøvningstørking eller ved søyleformingsreaksjonen eller aldringsprosessen etter forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former.

25

(2) Forbindelser inneholdende P eller Mg eller Al eller K eller Sn, som modifikasjonskomponenter, kan tilsettes katalysatorene ved impregnering av zeolitter før blanding og forstøvningstørking eller impregnering av mikrosfæriske katalysatorer etter søyleformingsreaksjon og kalsinering med løsninger inneholdende de ovennevnte modifikasjonskomponenter. Impregneringsløsningen inneholder modifikasjonskomponentene med en konsentrasjon på 0,1-5 g/l.

30

De søyleformede leirene, som startmateriale, er naturlig forekommende eller kjemisk syntetisert gruppe av svelling av vanlige interstratifiserte mineralleirer, som omfatter elektrolytter eller svelling av enkle mineralleire-

35

sekvenser omfattende smektitter. Leirene er fortrinnsvis rektoritter eller smektitter, hvis strukturelle karakteristikker er vist i CN 87104718.

5 Bindemidlene er uorganiske oksider dannet ved tørking og kalsinering av sol- og gelsubstanser, som er valgt fra sol- eller gelsubstanser inneholdende aluminium eller silisium eller zirkonium, eller blandinger derav, eller derivater derav modifisert av fosfor-inneholdende forbindelser eller polyetylenglykol, fortrinnsvis valgt fra aluminium-sol eller pseudobomitt-sol eller gel eller blandinger derav eller derivater derav modifisert av polyetylen-
10 glykol eller kombinasjoner derav.

Modifikasjonskomponentene er her fortrinnsvis valgt fra en gruppe bestående av kommersielt tilgjengelige fosfater inneholdende Mg, Al, K eller vandig SnCl_2 -løsning med saltsyre eller forbindelser dannet ved å reagere fosforsyre
15 (H_3PO_4) med $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{Ac})_2$, MgCl_2 eller KOH eller aluminium-sol.

De enestående trekkene ved den foreliggende oppfinnelsen sammenlignet med det som tidligere er kjent er som følger:

20 1. Katalysatorproduktene tilveiebragt ved den foreliggende oppfinnelsen har de beste ingrediensene og yteevnene i de katalytiske pyrolysekatalysatorene. De spesielle søyleformede leirene med høy alkaligrad (OH/Al-forhold på ca. 2,5) i ingrediensene i katalysatorene er valgt som aktive hovedkomponenter. De har svært god hydrotermisk stabilitet, høy katalytisk aktivitet for krakking
25 av råmateriale inneholdende tungolje eller restprodukter, og lav hydrogen-overføringsaktivitet som er fordelaktig for å bibeholde olefinene. Således er katalysatorene tilveiebragt ved den følgende oppfinnelsen mye bedre enn Y-zeolittkatalysatorene anvendt for tiden i utstrakt grad i de fleste raffinerier for å imøtekomme fordringene til katalytisk pyrolyseprosess. ZRP eller
30 ZSM-5-serie zeolitter gir katalysatorene mye bedre lett-olefin-selektivitet enn det for konvensjonelle krakkingskatalysatorer. Spesielt når ZRP-serier eller ZSM-5 zeolittsammensetninger er anvendt i kombinasjon med modifikasjonskomponenter, kan lett-olefin-utbyttet og hydrotermisk stabilitet også ytterligere økes. Så etter kraftig hydrotermisk deaktiveringsbehandling,
35 bibeholder produktene ifølge den foreliggende oppfinnelsen fremdeles høyt lett-olefin-utbytte. På grunn av anvendelsen av et bindemiddel modifisert av polyetylenglykol eller forbindelser inneholdende fosfor i fremstilling av

katalysatorene, er det også lett å oppnå god slitebestandighetsindeks til katalysatoren. I tilfellet av økning av innholdene av søyleformede leirer og zeolitter i katalysatorene, kan derfor katalysatorene fortsatt opprettholde passende slitebestandighetsindeks like godt som kommersielle katalysatorer.

- 5 De rasjonelle ingrediensene i katalysatorene i den foreliggende oppfinnelsen resulterer i utmerkede yteevner til katalysatoren. Etter aldring og deaktiv-
eringsbehandling ved 790°C i 14 timer med 100 % damp, gir katalysatorene
et etylenutbytte på 21,2 vekt%, et propylenutbytte på 22,2 vekt%, og de totale
10 C_2^- - C_4^- utbytter på 54,0 vekt% under evalueringsbetingelsene av en
gjennomsnittlig reaksjonstemperatur på 700°C, forhold mellom katalysator
og olje på 10, romhastighet (WHSV) på 10 h⁻¹, vanninjeksjonsmengde til
råstoff på 80 vekt%. Imidlertid, bare ved det å lette deaktiverings-
betingelsene til dampbehandling ved 760°C i 6 timer, kan de tidligere kjente
15 katalysatorene gi etylenutbytte på 21,0 vekt%, propylenutbytte på 18,0 vekt%
og totale C_2^- - C_4^- utbytter på 50 vekt%. Katalysatorene ifølge den
foreliggende oppfinnelsen har tilsynelatende stabil aktivitet og lett-olefin-
selektivitet som er mye bedre enn de tidligere kjente katalysatorene.

2. Katalysatorproduktene ifølge den foreliggende oppfinnelsen har utstrakt
20 anvendelse i petroleumsraffineringsindustrien. De kan anvendes som
katalysatorer for hydrokarbonomdannelse, slik som katalytisk pyrolyse-
katalysator (CCP-katalysator), maksimal isomeriseringsolefinkatalysator
(MIO-katalysator) og fluidkrakkingskatalysator (FCC-katalysator).
Katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan kombineres med
25 forskjellige andre elementer ved impregneringsmetoden for å imøtekomme
behovet for spesielle katalysatorer. Katalysatorene kan også kombineres med
andre katalysatorer for anvendelse i noen prosesser med bestemte formål.
Produktene kan også anvendes som adsorbenter og bærere. Imidlertid er de
spesielt egnet til å anvendes som katalysatorer i katalytisk hydrolyseprosess
30 for krakking av tungolje for å gi maksimale utbytter av etylen-, propylen- og
butylenprodukter.

3. Fremstillingsprosedyrene som er skaffet tilveie ved den foreliggende
oppfinnelsen er lette å benytte kommersielt. I den tidligere kjente
35 fremstillingsmetoden for først forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske
former og deretter søyleformingsreaksjon (CN 87105686), på grunn av
effekten av reversibel løselighet av Al-sol bindingsmiddel og slitebestandig-

hetsindeks av mikrosfæriske katalysatorer, er slitebestandighetsindeksen til katalysatorene etter søyleformingsreaksjon vanligvis lavere enn det for prøver før sløyfeformingsreaksjon. I fremstillingsmetoden ifølge den foreliggende oppfinnelsen er valgt nye teknikker for tilsetning av

- 5 polyetylenglykol til søyleformingsmiddel eller impregnering av zeolitter eller katalysatorer med forbindelser inneholdende fosfor. Modifikasjonskomponentene bidrar til forbedringen i egenskapene av Al-sol eller Al-gel bindemidler. Som et resultat er slitebestandighetsindeksen til katalysatoren forbedret til et nivå for kommersiell katalysator. Metoden omtalt ved den
10 foreliggende oppfinnelsen er lett å drive og utføres i kommersiell skala.

4. Den foreliggende metoden for å fremme slitebestandighetsindeks til katalysatorer ved tilsetning av polyetylenglykol eller fosforinneholdende forbindelser er også egnet for fremstilling av andre mikrosfæriske
15 katalysatorer inneholdende Al-sol eller Al-gel.

De følgende spesifikke eksemplene vil ytterligere illustrere den foreliggende oppfinnelsen.

20 EKSEMPEL 1

Dette eksemplet viser at katalysatorer fremstilt ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen har bedre yteevne enn det for de tidligere kjente katalysatorene i den katalytiske pyrolyseprosessen.

- 25 De naturlig forekommende Ca-type rektorittene ble omdannet til RE-type rektoritter i konvensjonell ioneutvekslingsmetode under driftsbetingelsene ved romtemperatur i 1 time i henhold til lastvektforholdet på Ca-rektoritt:RECl₃:avionisert H₂O=1:0,05:10.

- 30 ZRP-1 zeolittene (produkter fra Shandong Zhoucun-katalysatorfabrikk) ble impregnert med en vandig løsning inneholdende Mg(OH)₂ på 0,2 vekt% og H₃PO₄ på 0,84 vekt% i 15 min., og ble deretter filtrert og tørket. Derved ble oppnådd ZRP-1 zeolitter modifisert av forbindelser inneholdende fosfor og magnesium.

- 35 7,75 kg RE-type rektoritter med faststoffinnhold på 64,5 vekt%, 7,4 kg pseudobømitt Al (OH)₃ inneholdende 33,7 vekt% Al₂O₃, 4,1 kg oppslemming

av de modifiserte ZRP-1 zeolittene med et faststoffinnhold på 36 vekt%, 0,62 kg halloysitter med et faststoffinnhold på 81 vekt%, 0,69 kg kommersielt tilgjengelig HCl og 18 kg avionisert H₂O ble blandet, rørt og forstøvnings-tørket i henhold til den konvensjonelle metoden for fremstilling av mikro-sfæriske katalysatorer. Derved ble det oppnådd mikrosfæriske, halvferdige produkter inneholdende 50 vekt% rektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al₂O₃ dannet fra pseudobømitt bindingsmiddel og 5 vekt% halloysitter.

- 10 Aluminiumssolen med Al₂O₃-innhold på 21,8 vekt% (produkter fra Shandong Zhoucun-katalysatorfabrikk) ble fortynnet med avionisert H₂O til 98,6 mg-atom aluminium/liter. Den fortynnete løsningen ble justert til pH på 5-6 med 3 % NH₄OH og ble aldret ved 70°C i 2,5 timer ved å holde pH på 5-6. Den resulterende løsningen ble kjølt over natten ved romtemperatur. Derved ble
- 15 det oppnådd Al-søyleformingsmiddel med høy alkaligrad.

- 1,1 kg mikrosfæriske, halvferdige produkter ble tilsatt 19 l aluminium-søyleformingsmiddel. Den blandede oppslemmingen ble aldret ved 70°C i 2,5 timer mens pH ble holdt på 5-6 med 3 % NH₄OH, slik at søyleformings-
- 20 reaksjonen og aldringsprosessen ble avsluttet. Etterpå fulgte filtrering, vasking, tørking ved den konvensjonelle metoden og kalsinering i 2 timer ved 650°C. Derved ble de søyleformede rektorittkatalysatorene inneholdende 50 vekt% søyleformede rektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al₂O₃ bindemiddel tilveiebragt i pseudobrømitt og 5 vekt% halloysitter
- 25 oppnådd (kalt prøve B).

- De kjemiske komponentene av katalysatorer B målt i henhold til standard kjemisk metode er angitt i tabell 1. BET-overflatearealene, porevolumer av katalysatorene målt fra lavtemperatur N₂-adsorpsjonsmetode og slite-
- 30 bestandighetsindeksen målt ved fluidisert slitemetode er angitt i tabell 2. Katalytiske pyrolysekarakteristikker av prøvene ble evaluert ved et stasjonær fluidisert sjikt med driftsbetingelser for Daqing parafin med kokepunkts-område på 350-500°C, gjennomsnittlig reaksjonstemperatur på 700°C, forhold mellom katalysator og olje på 10, romhastighet (WHSV) på 10 h⁻¹,
- 35 vann-injeksjonsmengde til råmateriale på 80 vekt%. Resultatene er angitt i tabell 3. Prøvene ble deaktivert ved 790°C i 14 timer med 100 % damp før evaluering. Data for den tidligere katalysatoren A i patent CN920775.1

evaluert ved de samme evalueringsbetingelsene sammenlignet med prøver B i den foreliggende oppfinnelsen ble også angitt i tabell 3.

Data i tabell 2 og tabell 3 viser at katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen har kvalifisert standard slitebestandighetsindeks, tilsynelatende bulkttet og gode katalytiske egenskaper. Etter deaktivert behandling ved 790°C i 14 timer med 100 % damp, har katalysatorene etylenutbytte på 21,16 vekt%, propylenutbytte på 22,18 vekt% og de totale utbyttene av etylen, propylen og butylen på 53,96 vekt%. Imidlertid, bare ved lempelse av deaktiveringsbehandlingsbetingelser til dampbehandling ved 760°C i 6 timer, kan tidligere katalysatorer ha etylenutbytte på 21,12 vekt%, propylenutbytte på 18,01 vekt% og de totale utbyttene av etylen, propylen og butylen på 50,18 vekt%. Det er tydelig at den katalytiske aktiviteten, den hydrotermiske stabiliteten og lett-olefin-selektiviteten til katalysatorene i den foreliggende oppfinnelse er mye bedre enn det for de tidligere katalysatorene.

TABELL 1

Komponenter	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Re ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Andre
Innhold, vekt%	1,03	0,23	0,47	1,40	50,7	37,6	8,57

TABELL 2

Spesifikt areal, m ² /g		Porevolum, ml/g			
Ny	Damping 800°C/4 h	Ny	Damping 800°C/4 h	Slite- bestandig- hetsindeks %	Tilsyne- latende bulkttetthet g/ml
200	137	0,16	0,17	2,3	0,89

TABELL 3 Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 700°C

Prøver	Katalysator B ifølge den foreliggende oppfinnelsen	Den tidligere kjente katalysator A
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 790°C, 100 % damp i 14 h	Damping ved 760°C i 6 h
Produktutbytte, vekt%		
Gass	71,56	65,84
Bensin	11,87	21,64
Lett syklusolje	4,77	2,69
Tungolje	2,54	0,92
Koks	9,20	8,91
Totalt	100,0	100,0
Olefinutbytte, vekt%		
C_2^-	21,16	21,12
C_3^-	22,18	18,01
C_4^-	10,62	11,05
$\Sigma C_2^- - C_4^-$	53,96	50,18

EKSEMPEL 2

- 5 Dette eksemplet viser at katalysatorene modifisert av sammensetning inneholdende P- og Mg-sammensetning ifølge den foreliggende oppfinnelsen har høy slitebestandighetsindeks, hydrotermisk stabilitet og lett-olefin-selektivitet.

- 10 De mikrosfæriske katalysatorene B inneholdende 50 vekt% søyleformede, mellomlags rektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al_2O_3 dannet av pseudobømitt-bindemiddel og 5 vekt % halloysitter ble fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

- 15 192 ml kommersielt tilgjengelig H_3PO_4 ($H_3PO_4 \geq 85$ vekt%) og 40 g $Mg(OH)_2$ ble tilsatt 40 l avionisert H_2O . Blandingene ble rørt til $Mg(OH)_2$ var fullstendig oppløst.

- 20 1,1 kg mikrosfæriske katalysatorer B ble tilsatt den ovennevnte løsningen inneholdende fosfor og magnesium, blandingene ble rørt i 15 min ved romtemperatur, filtrert og tørket ved 120°C. Derved ble katalysatorene modifisert av fosfor og magnesium oppnådd (forkortet katalysator C).

Slitebestandighetsindeksen og en tilsynelatende bulk tetthet av prøvene målt i henhold til fremgangsmåtene beskrevet i eksempel 1 er angitt i tabell 4.

Katalytiske karakteristikk er av prøvene ble evaluert ved stasjonært fluidisert
5 sjikt med samme driftsbetingelser som i eksempel 1, unntatt at gjennom-
snittlig reaksjonstemperatur var 680°C. Resultatene er angitt i tabell 5.

Prøvene ble deaktivert ved 800°C i 17 timer med 100 % damp før evaluering.
For å sammenligne dette med de tidligere katalysatorene, er også data for
10 katalysatoren A i den tidligere omtalte CN 92109775.1 evaluert under de
samme evalueringsbetingelsene anført i tabell 5.

Resultatene i tabell 4 og tabell 5 viser at slitebestandighetsindeksen og de
katalytiske egenskaper til katalysatorene ifølge den foreliggende
oppfinnelsen begge forbedres i betydelig grad. Når den gjennomsnittlige
15 reaksjonstemperaturen er 680°C, har katalysatorene behandlet ved 800°C i 17
timer med 100 % damp i den foreliggende oppfinnelsen fremdeles
C₂= utbytte på 19,5 vekt%, C₂=-C₄= utbytter på 52,45 vekt%, mot C₂= utbytter
på 18,34 vekt% og C₂=-C₄= utbytter på 46,07 vekt% for tidligere katalysatorer
under bare lett deaktiverte betingelser til dampning ved 760°C i 6 timer. Det
20 indikerte at lett-olefin-selektiviteten til katalysatoren i den foreliggende
oppfinnelsen er mye bedre enn det for de tidligere katalysatorene.

TABELL 4

Før impregnert med løsning inneholdende Mg og P		Etter impregnert med løsning inneholdende Mg og P	
Slitebestandighets- indeks, %	Tilsynelatende bulk tetthet g/ml	Slitebestandighets- indeks, %	Tilsynelatende bulk tetthet g/ml
3,6	0,89	2,0	0,89

TABELL 5 Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 680°C

Prøver	Katalysator C ifølge den foreliggende oppfinnelsen	Den tidligere katalysator A
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 800°C i 17 h	Damping ved 760°C i 6 h
Produktutbytte, vekt%		
Gass	67,26	66,70
Bensin	15,02	12,27
Lett syklusolje	5,74	4,68
Oppslemming	4,58	2,93
Koks	7,40	13,49
Totalt	100,0	100,0
Olefinutbytte, vekt%		
C ₂ ⁼	19,50	18,34
C ₃ ⁼	21,58	17,49
C ₄ ⁼	11,37	10,43
ΣC ₂ ⁼ - C ₄ ⁼	52,45	46,07

EKSEMPEL 3

- Dette eksemplet viser at katalysatorer modifisert av sammensetning
- 5 inneholdende tinn fremstilt ved fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen har høy hydrotermisk stabilitet og lett-olefin-selektivitet. De mikrosfæriske katalysatorene B inneholdende 50 vekt% søyleformede, mellomlags rektoritt, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al₂O₃ dannet fra pseudobømitt-bindemiddel og 5 vekt% halloysitter ble fremstilt i henhold til
- 10 fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

- 550 ml av vandig SnCl₂-HCl-løsning med Sn-konsentrasjon på 2,9 g/l ble fortynnet med avionisert H₂O til 5 l. 550 g mikrosfæriske katalysatorer B kalsinert i 2 timer ved 650°C ble tilsatt tinnløsningen. Blandings-
- 15 oppslemmingen ble rørt i 15 min ved romtemperatur og deretter filtrert, og fritt Cl⁻ ble vasket ut. Filterkaken ble oppslemmet med 18 l avionisert H₂O. Blandingsoppslemmingens pH ble justert til 5-6 med 3 % NH₄OH. Den resulterende oppslemmingen ble aldret ved 70°C i 2,5 h og pH ble holdt innen området 5-6 og deretter filtrert og tørket. Deretter ble katalysatorene
- 20 modifisert av tinn oppnådd (kalt prøve D).

Resultatene for katalytiske karakteristikk evaluert ved en stasjonær fluidisert sjikt for prøvene før og etter modifisering av tinn er angitt i tabell 6. Deaktiveringsbetingelser for prøvene før evaluering og evalueringsreaksjonsbetingelser er de samme betingelsene som i eksempel 2.

5

Data i tabell 6 viser at etter deaktiveringsbehandling ved 800°C i 17 h med 100 % damp, har katalysatorene D modifisert av tinn en omdannelse på 88,36 vekt%, krakkingsgassutbytter på 65,14 vekt%, sammenlignet med omdannelse på 85,59 vekt% og krakkingsgassutbytter på 63,76 vekt% ved de umodifiserte prøvene, noe som indikerer at katalysatorene modifisert av tinn har god hydrotermisk stabilitet.

10

TABELL 6 Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 680°C

Prøver	Prøve D modifisert av tinn	Umodifisert prøve B
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 800°C i 17 h	Damping ved 800°C i 17 h
Omdannelse, vekt%	88,36	85,59
Produktutbytte, vekt%		
Gass	65,14	63,76
Bensin	13,38	14,51
Lett syklusolje	6,59	7,57
Oppslemming	5,05	6,84
Koks	9,84	7,32
Totalt	100,0	100,0
Olefinutbytte, vekt%		
C ₂ ⁼	18,29	17,94
C ₃ ⁼	20,10	20,24
C ₄ ⁼	10,97	10,89
ΣC ₂ ⁼ - C ₄ ⁼	49,36	49,07

15

EKSEMPEL 4

Dette eksemplet viser at katalysatorene modifisert av fosfor og aluminium i den foreliggende oppfinnelsen har hydrotermisk stabilitet, lett-olefin-selektivitet og slitebestandighetsindeks som er bedre enn det for de umodifiserte prøvene.

20

De mikrosfæriske katalysatorene B inneholdende 50 vekt% søyleformede mellomlags-rektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al_2O_3 bindemiddel dannet fra pseudobømitt og 5 vekt% halloysitter ble fremstilt i henhold til fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

5

2 l aluminium-sol inneholdende 21,8 vekt% Al_2O_3 og 100 ml kommersielt tilgjengelig H_3PO_4 med 8l avionisert H_2O ble blandet. 1 kg av mikrosfæriske katalysatorer B kalsinert i 2 h ved 650°C ble tilsatt den ovennevnte løsningen av aluminiumfosfat. Den resulterende oppslemmingen ble rørt i 15 min.,

10

filtrert og tørket. Katalysatorene modifisert av fosfor og aluminium tilveiebragt i den foreliggende oppfinnelsen ble oppnådd (kalt prøve E).

Data for slitebestandighetsindeks, mikroaktivitet for krakking av lettolje og for krakking av tungolje av de modifiserte og umodifiserte prøvene er angitt i

15

tabell 7. Prøvene ble deaktivert ved 800°C i 4 h med 100 % damp før evalueringen. Evalueringsbetingelser for råmateriale inneholdende Dagang lett dieselolje med kokepunktsområde på $221\text{--}349^\circ\text{C}$, reaksjonstemperatur på 500°C , forhold mellom katalysator og olje på 3,2, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} ble anvendt for evaluering av mikroaktivitet for krakking av lettolje.

20

Driftsbetingelsene for råmateriale inneholdende Shengli vakuumparafin med kokepunktsområde på $239\text{--}537^\circ\text{C}$, reaksjonstemperatur på 520°C , forhold mellom katalysator og olje på 3, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} ble anvendt for evaluering av katalytisk aktivitet for krakking av tungolje. Resultatene evaluert ved stasjonær fluidisert sjikt for katalytiske karakteristikk av prøv-

25

ene er angitt i tabell 8. Deaktiveringsbetingelser for prøvene før evaluering og evalueringsreaksjonsbetingelser er lik betingelsene som angitt i eks. 2.

TABELL 7

Katalysatorer	Prøve E modifisert av fosfor og aluminium	Umodifisert prøve B
Slitebest.h.indeks, %	2,1	3,3
Mikroaktivitet for krakking av lett gassolje, vekt%	74	69
Mikroaktivitet for krakking av tungolje, vekt%	76,4	72,7

TABELL 8 Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 680°C

Prøver	Prøve E modifisert av fosfor og aluminium	Umodifisert prøve B
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 800°C i 17 h	Damping ved 800°C i 17 h
Omdannelse, vekt%	88,99	85,59
Produktutbytte, vekt%		
Gass	65,93	63,76
Bensin	14,36	14,51
Lett syklusolje	6,11	7,57
Oppslemming	4,90	6,84
Koks	8,70	7,32
Totalt	100,0	100,0
Olefinutbytte vekt%		
C_2^-	18,40	17,94
C_3^-	20,61	20,24
C_4^-	11,10	10,89
$\Sigma C_2^- - C_4^-$	50,11	49,07

- 5 Data i tabell 7 og tabell 8 viser at slitebestandighetsindeks, hydrotermisk stabilitet og lett-olefin-selektivitet for katalysatorene E modifisert av fosfor og aluminium er blitt forbedret.

EKSEMPEL 5

- 10 Dette eksemplet viser at i henhold til fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen kan tilsetning av polyetylenglykol til katalysatorer effektivt forbedre slitebestandighetsindeksen til katalysatorene forutsatt at man sørger for å holde den opprinnelige høye krakkingsaktiviteten og hydrotermiske stabiliteten til katalysatorene.

- 15 Det mikrosfæriske, halvferdige produktet inneholdende 50 vekt% rektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 20 vekt% Al_2O_3 dannet fra pseudobømitt, 10 vekt% Al_2O_3 tilveiebragt av aluminium-sol bindemiddel og 5 vekt% halloysitter ble fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

- 20 Søyleformingsmidlet ble fremstilt i henhold til fremgangsmåten i eksempel 1. Dette ble etterfulgt av tilsetning av det kommersielt tilgjengelige polyetylen-

glykol og det halvferdige produktet i mengder på 0,005 g polyetylenglykol pr. g rektorittleirer. Reaksjonsblandingene ble aldret, filtrert, vasket, tørket og kalsinert i 2 h ved 650°C i henhold til prosedyrene i eksempel 1. Derved ble katalysatorene modifisert av polyetylenglykol oppnådd (kalt prøve F).

5

For fremstilling av umodifiserte katalysatorer for en sammenligning, ble aluminiumssøyleformingsmiddelet fremstilt i henhold til de samme prosedyrer som prøver F, unntatt at ikke noe polyetylenglykol er tilsatt.

10 Slitebestandighetsindeksen og mikroaktiviteten for krakking av tungolje av prøvene modifisert og umodifisert er angitt i tabell 9. Prøvene ble deaktivert ved 800°C i 4 h med 100 % damp før evaluering. Evalueringsbetingelsene er de samme betingelsene som i eksempel 4.

15 Data i tabell 9 viser at slitebestandighetsindeksen av katalysatorene modifisert av polyetylenglykol er klart forbedret i tilfellet av å sørge for å holde den opprinnelige høye krakkingsaktiviteten og den hydrotermiske stabiliteten til katalysatorene.

20 TABELL 9

Katalysatorer	Prøve F modifisert av polyetylenglykol	Umodifiserte prøver
Slitebestandighetsindeks før søyleformingsreaksjon og vasking, %	1,8	1,8
Slitebestandighetsindeks etter søyleformingsreaksjon og vasking, %	1,7	3,3
Mikroaktivitet for krakking av tungolje, vekt%	67,0	68,2

EKSEMPEL 6

Dette eksemplet viser at når ZSM-5 zeolitter er anvendt som én av aktivitetskomponentene i katalysatorer i den foreliggende oppfinnelsen, kan

25 katalysatorene også gi høye C_2^- - C_4^- produkter.

Ved anvendelse av HZSM-5 zeolitter (produkter fra Shandong-Zhoucun-katalysatorfabrikk) istedenfor ZRP-1 zeolittene som komponenten i katalysatorer i eksempel 1 og ikke noe tilsetning av halloysittkomponent, ble mikrosfæriske, halvferdige produkter inneholdende 50 vekt% rektoritter, 20 vekt% HZSM-5 zeolitter, 30 vekt% pseudobøymitt Al_2O_3 bindemiddel fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1.

De mikrosfæriske, halvferdige produktene ble tilsatt aluminiumsøyleformingsmiddel. Den resulterende oppslemmingen ble aldret, filtrert, vasket, tørket og kalsinert i henhold til prosedyrene i eksempel 1. De søyledannede leirekatalysatorene inneholdende ZSM-5 zeolitter ble oppnådd (kalt katalysatorer G).

De katalytiske karakteristikene til prøver G ble evaluert ved et stasjonært fluidisert sjikt i henhold til driftsbetingelser for Daqing-parafinråstoff, gjennomsnittlig reaksjonstemperatur på 700°C , forhold mellom katalysator og olje på 6, romhastighet (WHSV) på 10 h^{-1} , vann-injeksjonsmengde til råmateriale på 80 vekt%. Resultatene er angitt i tabell 10. Prøvene ble deaktivert ved 790°C i 14 h med 100 % damp før evaluering.

For å sammenligne med tidligere katalysatorer, er også de katalytiske karakteristikene evaluert under de samme betingelsene for industrielle likevektskatalysatorer inneholdende ZSM-5 zeolitter (varemerke:CHP-1) anført i tabell 10.

TABELL 10 Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 700°C

Katalysatorer	Katalysatorer G inneholdende ZSM-5 zeolitter i den foreliggende oppfinnelse	Tidligere kjente katalysatorer CHP-1 inneholdende ZSM-5 zeolitter
Deaktiveringsbetingelser	Dampet ved 790°C i 14 h	Industrielle likevektskatalysatorer
Produktutbytte, vekt%		
Gass	67,59	62,75
Bensin	15,26	24,81
Lett syklusolje	4,66	4,51
Oppslemming	3,71	1,56
Koks	8,78	6,37
Totalt	100,0	100,0
Olefinutbytte, vekt%		
C ₂ ⁺	16,93	17,25
C ₃ ⁺	22,01	18,91
C ₄ ⁺	13,16	12,11
ΣC ₂ ⁺ - C ₄ ⁺	52,10	48,27

- 5 Data i tabell 10 viser at C₂⁺ - C₄⁺ utbytter av PIR-katalysatorene G inneholdende ZSM-5 zeolitter er høyere enn det for CHP-1, skjønt deaktiveringsbetingelser for katalysatorer G er høyere enn det for industrielle likevektskatalysatorer CHP-1.

EKSEMPEL 7

- 10 Dette eksemplet viser at søyleformede leirekatalysatorer uten noen zeolittaktivitetssammensetning tilveiebragt ved den foreliggende oppfinnelsen fremdeles har høyt etylenutbytte.

- 15 I henhold til prosedyrene i eksempel 1 ble mikrosfæriske, halvferdige produkter inneholdende 75 vekt% rektoritter og 25 vekt% Al₂O₃-bindemiddel fremstilt ved blanding av 75 vekt% rå leire, 20 vekt% Al₂O₃ tilveiebragt av aluminium-sol og 5 vekt% Al₂O₃ dannet fra pseudobømitt, røring og forstøvningstørking for å få mikrosfæriske former. De mikrosfæriske formprøvene ble ytterligere tørket ved 300°C i 0,5 h.

De ovennevnte mikrosfæriske prøvene ble søyleformet med Al-søyleformingsmiddel og deretter aldret, filtrert, vasket, tørket og kalsinert i henhold til metoden beskrevet i eksempel 1. De mikrosfæriske katalysatorene for øking av lett-olefin produkter som inneholder 75 vekt% søyleformede mellomlagsleirer, 25 vekt% Al_2O_3 -bindemiddel ble oppnådd (kalt katalysator H).

Katalytiske pyrolysekarakteristikker for prøvene H evaluert ved anvendelse av betingelser i eksempel 4 er angitt i tabell 11. Prøvene ble behandlet ved 790°C i 14 h med 100 % damp før evaluering.

Resultatene fra tabell 11 viser at selv om de deaktiverte betingelsene ved 790°C i 14 h med 100 % damp for katalysator H er større enn det for CHP-1 likevektskatalysatorene, er dets etylenutbytte (18,48 vekt%) høyere enn (17,25 vekt%) for CHP-1 i tabell 10.

TABELL 11

Produktutbytte, vekt%						Olefinutbytter vekt%			
Gass	Bensin	LCO	Oppsl.	Koks	Totalt	$\text{C}_2^=$	$\text{C}_3^=$	$\text{C}_4^=$	$\Sigma\text{C}_2^= - \text{C}_4^=$
65,33	17,86	4,38	2,63	9,80	100	18,85	17,21	11,40	47,46

EKSEMPEL 8

Dette eksemplet viser at katalysatorer tilveiebragt ved den foreliggende oppfinnelsen kan anvendes ikke bare som katalytiske pyrolysekatalysatorer men også som maksimale isomeriske olefin (MIO) katalysatorer.

De katalytiske pyrolysekatalysatorene inneholdende 50 vekt% søyleformede mellomlagsrektoritter, 15 vekt% ZRP-1 zeolitter, 30 vekt% Al_2O_3 -bindemiddel og 5 vekt% halloysitter ble fremstilt ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. De katalytiske krakkingsegenskapene til prøvene for krakking av tungolje ble evaluert av en mikroaktivitetstestenhets driftsbetingelser for råmateriale av Shengli-vakuumparafin med et kokepunktssområde på 239-537°C, reaksjonstemperatur på 520°C, forhold mellom katalysator og olje på 3,2, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} . Resultatene er angitt i tabell 12. Prøvene ble deaktivert ved 800°C i 4 h med 100 % damp før evaluering. For å bli sammenlignet med tidligere MIO-katalysator, er den isomeriske

olefinselektiviteten for typiske industrikatalysatorer (varemerke: CRP-1) evaluert ved de samme betingelser også anført i tabell 12.

TABELL 12 Reaksjonstemperatur: 520°C

Prøver	Katalysatorene B i den foreliggende oppfinnelse	Tidligere katalysator CRP-1
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 800°C i 4 h	Industrielle likevektskatalysatorer
Omdannelse, vekt%	68,2	56,0
Produktutbytte, vekt%		
Gass	39,9	29,3
Koks	1,8	1,7
Bensin	26,5	25,0
Diesel	17,9	18,4
Oppslemming	13,9	25,6
Olefinutbytte, vekt%		
$C_2^=$	1,44	0,98
$C_3^=$	14,43	9,98
$C_4^=$	15,39	11,73
$C_5^=$	7,30	6,70
$\Sigma C_2^= - C_5^=$	38,56	29,39
Isomerisk olefinutbytte, vekt%		
$iC_4^=$	6,29	4,64
$iC_5^=$	5,06	4,69
$\Sigma iC_4^= - iC_5^=$	11,35	9,33

5

Resultatene i tabell 12 viser at de katalytiske pyrolysekatalysatorene fremstilt ved metoden beskrevet i eksempel 1 har isobuten- og isoamylenutbytter som er mye bedre enn det for tidligere katalysatorer CRP-1 i katalytisk krakkingsprosess. Med andre ord kan katalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen anvendes ikke bare som katalytiske pyrolysekatalysatorer men også som MIO-katalysator for å maksimalisere isobuten og isoamylenproduksjon.

10

EKSEMPEL 9

Dette eksemplet viser at en fluidkrakkingskatalysator for omdannelse av tungolje til mer bensin og lett syklusolje kan fremstilles ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen når ingredienser ble justert i området for den foreliggende oppfinnelsen.

I henhold til lastvektforholdet mellom REUSY zeolitter : KH_2PO_4 : avionisert H_2O = 1 : 0,88 : 15, ble REUSY type zeolitter (produkter fra Shandong Zhoucun-katalysatorfabrikk) modifisert av forbindelser inneholdende fosfor i den konvensjonelle ionevekslingsmetoden. De modifiserte REUSY zeolitter inneholder 3,5 vekt% P og 2,1 vekt% K_2O .

Ved anvendelse av REUSY zeolitter modifisert av KH_2PO_4 istedenfor ZRP-1 zeolitter og justering av ingredienser i eksempel 1, ble en FCC-katalysator fremstilt ved metoden beskrevet i eksempel 1. Den mikrosfæriske katalysatoren inneholder 60 vekt% søyleformet mellomlagsrektoritt, 15 vekt% modifisert REUSY zeolitter, 25 vekt% Al_2O_3 dannet fra pseudobøymitt-bindemiddel. Denne er benevnt prøve I.

De kjemiske komponentene og de fysikalske egenskapene til katalysatorene målt ved metoden beskrevet i eksempel 1, er angitt i tabell 13 og tabell 14. Mikroaktivitet ved krakking av tungolje ved forskjellige reaksjonstemperaturer for prøvene ble evaluert ved metoden i eksempel 4 med evalueringsbetingelser av 923VGO-råmateriale med kokepunktsumråde på 229-475°C, forhold mellom katalysator og olje på 3,2, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} , reaksjonstemperatur på 482°C eller 520°C. Resultatene er angitt i tabell 15 og tabell 16. Prøvene ble deaktivert ved 800°C i 4 h med 100 % damp før evaluering.

Data i tabell 15 viser at selv om katalysatoren I i den foreliggende oppfinnelsen inneholder zeolittinnhold som er lavere enn det for tidligere kommersielle FCC-katalysatorer, har det fremdeles høy total omdannelse, lave restprodukt- og høye bensinutbytter. Resultatene i tabell 16 viser videre at når katalysatorer I inneholder samme zeolittinnhold som tidligere kommersielle RHY-katalysatorer, har de søyleformede leirekatalysatorene I ifølge den foreliggende oppfinnelsen katalytisk krakkingsaktivitet,

- selektiviteter for bensin og lett syklusolje som er mye bedre enn det for de tidligere kjente katalysatorene. Det er tydelig at de søyleformede mellomlagskatalysatorene ifølge den foreliggende oppfinnelsen er en klasse nye krakkingskatalysatorer som effektivt kan omdanne tungolje til maksimalt innhold av bensin og lett syklusolje produkter.

TABELL 13

Komponenter	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Re ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	K ₂ O
Innhold, vekt%	0,95	1,70	0,44	1,30	0,15	55,7	38,8	0,57	0,63

TABELL 14

Overflateareal m ² /g		Porevolum ml/g		Slitebestandighetsindeks	Tilsynelatende bulk tetthet
Ny	Damping ved 800°C i 4 h	Ny	Damping ved 800°C i 4 h		
250	132	0,17	0,15	2,3	0,76

TABELL 15

Reaksjonstemperatur: 482°C

Katalysatorer	Omdannelse, vekt%	Produktutbytte vekt%					Utbytte av lett olje, vekt%
		Gass	Bensin	LCO	Bunnprod.	Koks	
Katalysator I i den foreliggende oppf. inneholdende 15 % REUSY	70	13,4	52,9	1,5	8,1	3,8	74,4
Tidligere kommers. katalys. inneholdende 35 % USY	66,9	14,4	50,8	22,8	10,6	1,7	73,6

TABELL 16

Reaksjonstemperatur: 520°C

Katalysatorer	Omdannelse, vekt%	Produktutbytte, vekt%					Utbytte av lettölje, vekt%
		Gass	Bensin	LCO	Bunnprod.	Koks	
Katalysator 1 i den foreliggende oppf. inneholdende 15 % RHY	78	16,3	56,4	16,8	5,2	5,3	73,2
Tidligere kommers. katalys. inneholdende 15 % RHY	70,9	20,2	47,9	15,3	13,8	2,8	63,2

EKSEMPEL 10

5 Dette eksemplet viser at søyleformede leirekatalysatorer fremstilt i henhold til fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen som inneholder ZRP-1 og REUSY zeolitter modifisert av forbindelser inneholdende fosfor ikke bare har kvalifiserte standard slitebestandighetsindeks og tilsynelatende bulk tetthet, men også høy katalytisk aktivitet, utmerket hydrotermisk stabilitet og god lett-olefin-selektivitet i lett-olefin-produksjon.

10

I henhold til lastingsvektforhold mellom zeolitter: KH_2P_4 : avionisert H_2O = 1:0,088:15, ble henholdsvis ZRP-1 og REUSY-zeolittene modifisert ved konvensjonell ioneutvekslingsmetode med driftsbetingelser på 90°C i 1 h og pH på 3,0-3,5. Derved ble henholdsvis oppnådd modifisert ZRP-1 inneholdende 1,9 vekt% P, 1,1 vekt% K_2O og modifisert RE-USY zeolitter inneholdende 3,5 vekt% P, 2,1 vekt% K_2O .

15

3,9 kg RE-type rektorittleirer med faststoffinnhold på 63,5 vekt%, 0,8 kg modifisert ZRP-1 zeolitter med faststoffinnhold på 93,6 vekt%, 0,28 kg modifisert RE-USY zeolitter inneholdende faststoffinnhold på 91,0 vekt%, 4,5 kg pseudobømitt med Al_2O_3 -innhold på 33,33 vekt%, 0,35 kg HCl (kommersielt tilgjengelig) og 8,2 kg avionisert H_2O ble blandet, rørt og forstøvningstørket for å få mikrosfæriske former ved fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1. Dette ble etterfulgt av søyleformingsreaksjonen i henhold til fremgangsmåten i eksempel 1. De mikrosfæriske, søyleformede leirekatalysatorene inneholdende 50 vekt% søyleformede mellomlags-

20

25

rektoritter, 15 vekt% modifiserte CRP-1 zeolitter, 5 vekt% modifiserte RE-USY zeolitter, 30 vekt% Al_2O_3 -bindemiddel dannet fra pseudobømitt ble oppnådd (kalt prøve J). De kjemiske komponentene i katalysatoren målt ved den standard kjemiske metoden er angitt i tabell 17.

5

TABELL 17

Komponenter	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Re_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P	K_2O	Andre
Innhold, vekt%	0,86	1,50	0,41	0,57	0,24	58,1	33,0	0,42	0,47	4,43

De fysikalske egenskapene til katalysatoren målt ved fremgangsmåten i eksempel 1 er angitt i tabell 18.

10

TABELL 18

Overflateareal m^2/g		Porevolum ml/g		Slitebestandighetsindeks, %		
Ny	Damping ved 800°C i 4 h	Ny	Damping ved 800°C i 4 h	Før søyleformingsreaksjon	Etter søyleformingsreaksjon	Tilsynelatende bulkthet, g/ml
245	130	0,16	0,16	2,1	3,2	0,81

Mikroaktivitet av prøvene for krakking av lett gassolje ble evaluert ved MAT for lettolje-metoden i eksempel 4 med evalueringsbetingelser for råmateriale av Dagang lett dieselolje ($221\text{--}349^\circ\text{C}$), reaksjonstemperatur på 500°C , forhold mellom katalysator og olje på 3,2, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} . Resultatene er angitt i tabell 19. Den katalytiske aktiviteten av prøvene for

15

krakking av tungolje og selektivitetene av isobuten og isoamylene er evaluert ved mikroaktivitetstest for krakking av tungolje i eksempel 4 med

20

evalueringsbetingelser for Shengli-vakuumparafinråmateriale med kokepunktsområde på $239\text{--}537^\circ\text{C}$, reaksjonstemperatur på 520°C , forhold mellom katalysator og olje på 3, romhastighet (WHSV) på 16 h^{-1} . Resultatene

25

er angitt i tabell 20. Katalytiske pyrolysekarakteristikker av prøvene ble evaluert ved fluidisert sjiktmetode i eksempel 1 med evalueringsbetingelser for blandet råmateriale for 45 % Daqing parafin og 55 % Daqing vakuumrestprodukt, gjennomsnittlig reaksjonstemperatur på 663°C , forhold mellom katalysator og olje på 15, romhastighet (WHSV) på 10 h^{-1} , vanninjeksjons-

mengde for råmateriale på 50 %. Resultatene er angitt i tabell 21. Prøvene ble behandlet ved 790°C i 14 h med 100 % damp før evaluering.

- 5 Data i tabeller 17-21 viser at selv om innholdet av zeolitter i katalysatorene ble økt, har de søyleformede leirekatalysatorene J ifølge den foreliggende oppfinnelsen fortsatt gode slitebestandighetsindekser. Spesielt har katalysatorene betydelig høy mikroaktivitet for krakking av lettolje og for krakking av tungolje i FCC-prosessen, høye isobuten- og isoamylenuytter i maksimaliseringen av isomerisk olefinprosess, og høy total omdannelse og
- 10 C₂ - C₄ utbytter i den katalytiske pyrolyseprosessen. Den søyleformede leirekatalysator J inneholdende ZRP-1 og Y zeolitter har begge katalytisk aktivitet, hydrotermisk stabilitet og olefinselektivitet som er mye bedre enn det for katalysatoren som bare inneholder en ZRP-1 zeolitt.

15 TABELL 19 Reaksjonstemperatur: 500°C

Katalysatorer	PIR katalysatorer J inneholdende Y og ZRP-1 zeolitter	PIR katalysatorer inneholdende ZRP-1 zeolitter
Deaktiveringsbetingelser	Damping ved 800°C i 4 h	Damping ved 800°C i 4 h
Mikroaktivitet for lett gassolje	70	60

TABELL 20 Reaksjonstemperatur: 520°C

Katalysatorer*	Omdan. vekt%	Produktutbytte, vekt%						Olefinutbytte, vekt%		
		Gass	Bensin	LCO	Bunn	Koks		iC ₄	iC ₅	Σ iC ₄ - iC ₅
PIR katalys. J inneh. Y og ZRP-1 zeolitter	77,5	41,3	32,9	14,8	7,7	3,3		6,2	8,2	14,4
PIR katalys. inneh. ZRP-1 zeolitter	71,6	38,5	29,6	16,5	11,9	3,5		6,2	6,1	12,3

*Katalysatorene ble deaktivert ved 800°C i 4 h ved 100 % damp.

TABELL 21

Gjennomsnittlig reaksjonstemperatur: 663°C

Katalysatorer	PIR katalysator J inneholdende ZRP-1 og Y zeolitter	PIR katalysator inneholdende ZRP-1 og Y zeolitter
Produktutbytte, vekt%		
Tørr gass	29,22	28,91
LPG	37,27	36,69
Bensin	12,47	11,85
Lett syklusolje	3,26	3,93
Oppslemming	1,45	2,35
Koks	16,33	16,22
Totalt	100,00	100,00
Omdannelse, vekt%	95,29	93,72
Olefinutbytte, vekt%		
$C_2^=$	16,69	16,47
$C_3^=$	22,92	22,32
$C_4^=$	11,45	11,79
$\Sigma C_2^= - C_4^=$	51,06	50,58

PATENTKRAV

1. Søyleformede leirekatalysatorer,
karakterisert ved:

(1) katalysatorsammensetningene innbefatter 30-75 vekt% søyle-
5 formede leirer; 10-40 vekt% uorganiske oksidbindemidler; 0,1-30 vekt%
høy-silisium zeolitter med pentasilstruktur eller Y-zeolitter eller deres
blandinger; 0,1-10 vekt% modifikasjonskomponenter og 0,1-50 vekt%
kaolinfamilieleirer som matriks;

(2) hvor de søyleformede leirene er aluminiumsøyleformede leirer som
10 er fremstilt ved anvendelse av et spesielt polymerisert aluminiumklor-
hydroksid eller aluminium-sol med et OH/Al molforhold opp til ca. 2,5 som
forløper for avstivede søyleformer mellom tilstøtende to 2:1 leirelag;

(3) hvor bindemidlene er uorganiske oksider dannet ved tørking og
kalsinering av sol og gelsubstans, som er valgt fra sol og gelsubstans
15 inneholdende aluminium eller silisium eller zirkonium, eller blandinger derav
eller derivater derav modifisert av fosfor-inneholdende forbindelser eller
polyetylenglykol eller en kombinasjon derav;

(4) hvor zeolittene er ZRP-serier eller ZSM-5 eller Y-zeolitter eller
blandingene fra én eller flere av disse eller de zeolittene angitt ovenfor etter
20 modifikasjon;

(5) hvor modifikasjonskomponentene er en klasse spesielle substanser,
hvis forløper er valgt fra en gruppe av forbindelser bestående av Mg, Al, K,
P, Sn eller polyetylenglykol, eller blendingene eller forbindelsene derav.

25 2. Katalysatorer som angitt i krav 1,
karakterisert ved at leirene som startmaterialer for søyleformede
leirer er valgt fra en gruppe bestående av rektoritter eller smektitter eller
blandingene derav.

30 3. Katalysatorer som angitt i krav 1,
karakterisert ved at bindemidlene er uorganiske oksider dannet
ved tørking og kalsinering av aluminium-sol eller pseudobømitt-sol eller gel
eller blandinger derav eller derivater derav modifisert av polyetylenglykol
eller fosfor-inneholdende forbindelser.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av søyleformede leirekatalysatorer som angitt i krav 1,

karakterisert ved at den omfatter fremstilling av et søyleformingsmiddel med et OH/Al-forhold på ca. 2,5, blanding av ekspanderbare leirer med lagdelt struktur, forløpersubstanser av bindemidler, zeolitter, kaolinittmatriks og avionisert vann for å oppnå en oppslemming, og deretter forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former, søyleformingsreaksjon og tilsetning av modifikasjonskomponenter ved driften som følger:

(1) fremstilling av søyleformingsmidler med et OH/Al-forhold på ca. 2,5 ved oppvarming av konvensjonell Al-sol eller kommersielt tilgjengelig polymerisert aluminiumklorhydroksidløsning, som er fortynnet til en konsentrasjon på mindre enn 1000, fortrinnsvis mindre enn 100 mg-atom Al pr. liter, ved 65-75°C i 1-3 h og ved å holde pH på 5,0-6,0 med den dråpevise tilsetningen etter behov av vandig NH₄OH-løsning, for derved å oppnå søyleformingsmidlene med et OH/Al-forhold på ca. 2,5;

(2) blanding og oppslemming av RE eller Na-utvekslede lagdelte leirer, forløpssubstanser av bindemidler, zeolitter, kaolinittmatriks og avionisert vann og deretter forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske, halvferdige produkter;

(3) søyleforming av de mikrosfæriske, halvferdige produktene til søyleformede leirekatalysatorer ved tilsetning av de halvferdige produktene til Al-søyleformingsmidler med et OH/Al-forhold på ca. 2,5 i henhold til lastningsforhold på 2,0-10,0 mg-atom Al pr. gram leire, å utføre søyleformingsreaksjon ved røring av reaksjonsblandingen ved 65-75°C i 2-3 h mens pH holdes på 5-6 med vandig NH₄OH-løsning, og filtrering, vasking og tørking ved konvensjonelle metoder, og kalsinering ved 650°C i 1-3 h;

(4) tilsetning av modifikasjonskomponenter under fremstillingsprosessen av katalysatorene.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, karakterisert ved at leirene med lagdelt struktur er valgt fra gruppen bestående av rektoritter, smektitter og blandinger derav.

6. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,

karakterisert ved at forløpersubstansene av bindemidlene er valgt fra gruppen bestående av sol eller gel inneholdende Al, Si, Zr eller blanding-

ene derav, eller derivatene av disse soler eller geler modifisert av polyetylenglykol eller forbindelser inneholdende fosfor.

7. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,
 5 k a r a k t e r i s e r t v e d a t forløpersubstansene av bindemidlene fortrinnsvis er valgt fra en gruppe bestående av aluminium-sol eller pseudo-bømitt-sol eller gel eller blandinger derav eller derivatene av disse materialer modifisert av polyetylenglykol eller forbindelser inneholdende fosfor.
- 10 8. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t zeolittene er valgt fra ZRP-serier eller ZSM-5 eller Y- zeolittserier eller modifiserte zeolitter angitt ovenfor eller blandinger derav.
- 15 9. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t kaolinittene er halloysitter fra kaolinfamilie.
10. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t aluminiumsøyleformingsmidlene med et
 20 OH/Al-molforhold på ca. 2,5 fremstilles ved hjelp av fortynning av den kommersielt polymeriserte aluminiumklorhydroksidløsningen eller Al-solen til en konsentrasjon på 10-100 mmol Al pr. liter og deretter oppvarming av løsningen ved 65-75°C i 2-12 h mens pH holdes på 5-6 med vandig NH₄OH-løsning, og deretter aldring ved romtemperatur i 2-12 h.
- 25 11. Fremgangsmåte som angitt i krav 4,
 k a r a k t e r i s e r t v e d a t modifikasjonskomponenten refererer til polyetylenglykol som er tilsatt enten under blandings- og oppslemmings-prosessen før forstøvningstørking for å danne mikrosfæriske former eller ved
 30 søyleformingsreaksjonen etter forstøvningstørking; og forbindelsene inneholdende Mg, Al, K, P og Sn eller blandinger eller forbindelser derav anvendt som modifikasjonskomponenter kan impregneres ved ZRP-seriene eller ZSM-5 eller Y-type zeolittene, eller ved de søyleformede leire-katalysatorene etter søyleformingsreaksjon og kalsinering.
- 35 12. Anvendelse av produktene som angitt i krav 1, ved at katalysatorene kan anvendes som hydrokarbonomdannelseskatalysator, iberegnet som

- CPP-katalysator i katalytisk pyrolyseprosess for omdannelse av tungolje til etylen-, propylenprodukter eller som MIO-katalysator i prosessen for maksimalisering av isomerisk olefinproduksjon ved krakking av tungolje-råmateriale for å gi maksimale utbytter av isobuten- og isoamyleneprodukter, og som FCC-katalysator i fluidkatalytisk krakkingsprosess for krakking av tungolje til bensin og lett syklusolje, og som adsorbenter eller katalysator-bærere.
- 5