

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

B01J 29/08 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)

专利号 ZL 03818177.0

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319648C

[22] 申请日 2003.5.20 [21] 申请号 03818177.0

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 31 [33] US [31] 10/158,107

[86] 国际申请 PCT/US2003/015745 2003. 5. 20

[87] 国际公布 WO2003/101614 英 2003. 12. 11

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 28

[73] 专利权人 恩格哈德公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·T·赫尔利

[56] 参考文献

WO 0224329A2 2002. 3. 28

US 4493902A 1985. 1. 15

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 6 页 说明书 31 页 附图 2 页

[54] 发明名称

提高 FCC 催化剂活性的方法

[57] 摘要

一种提高含沸石和基质组分的 FCC 催化剂活性的添加剂，包含具有新型形态的沸石微球，该微球包含大孔基质和自由地涂覆在基质的孔壁上的结晶沸石。添加剂由含变高岭土和煅烧经过放热的高岭土的微球构成。后者的煅烧高岭土得自具有高孔容积的高岭土。可将具有高孔容积的高岭土粉碎成超细高岭土或已经被粉碎的高岭土，以具有低于 57% 固形物的初始浆点。

1、一种在 FCC 条件下裂化烃类原料的方法，其中使催化剂进料混合物与烃类原料接触，该催化剂进料混合物为经再生的使用过的催化剂与新鲜催化剂的混合物，所述新鲜催化剂包含沸石和基质的颗粒状混合物，其特征包括：所述新鲜催化剂含至少 1 重量%且少于 100 重量%的添加剂，该添加剂包含以层状结晶在多孔含氧化铝基质表面上的沸石，所述覆有沸石层的基质以提供大孔的结构排布，其中沸石层覆在大孔壁上。

2、权利要求 1 所述的方法，其中所述添加剂的基质得自煅烧经过放热的高岭土。

3、权利要求 2 的方法，其中所述添加剂的所述基质是煅烧经过放热而基本无多铝红柱石形成的高岭土。

4、权利要求 2 的方法，其中所述添加剂的所述基质是煅烧经过超过 1050℃的放热的高岭土。

5、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的所述结晶沸石是 Y-沸石。

6、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的 40-20,000Å 直径的孔具有大于 0.27cc/gm 的汞孔隙率。

7、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的 40-20,000Å 直径的孔具有至少 0.30cc/gm 的汞孔隙率。

8、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的所述沸石在所述基质的表面上原位结晶。

9、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的所述多孔基质以具有相对表面的平板结构构造，所述沸石以层状覆在每个所述的相对表面上。

10、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂基本不含另外加入的粘合剂。

11、权利要求 4 的方法，其中所述添加剂的所述基质具有完全结晶多铝红柱石的 20-80%的 X-射线衍射峰积分面积。

12、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的 600-20,000Å 直径的孔具

有至少 0.07cc/gm 的汞孔隙率。

13、权利要求 11 的方法，其中所述添加剂的 600-20,000Å 直径的孔具有至少 0.07cc/gm 的汞孔隙率。

14、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂的 600-20,000Å 直径的孔具有至少 0.10cc/gm 的汞孔隙率。

15、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

16、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂具有低于 475m²/g 的 BET 表面积。

17、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂具有在 300-450m²/g 之间的 BET 表面积。

18、权利要求 12 的方法，其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

19、权利要求 13 的方法，其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

20、权利要求 1 的方法，其中所述烃类原料与所述催化剂进料混合物接触不多于 7 秒的时间。

21、权利要求 1 的方法，其中所述催化剂进料混合物与所述烃类原料接触不多于 3 秒的时间。

22、权利要求 1 的方法，其中所述新鲜催化剂含 1-50 重量%的所述添加剂。

23、权利要求 1 的方法，其中所述新鲜催化剂含 10-30 重量%的所述添加剂。

24、一种在 FCC 条件下裂化烃类原料的方法，其中使催化剂进料混合物与烃类原料接触，该催化剂进料混合物为经再生的使用过的催化剂与新鲜催化剂的混合物，所述新鲜催化剂包含沸石和基质的颗粒状混合物，其特征包括：所述新鲜催化剂含至少 1 重量%的添加剂，该添加剂包含含有

原位结晶的 Y-八面沸石和非沸石基质的微球，所述的微球的直径在 40-20,000Å 范围内的孔具有汞孔隙率大于 0.27cc/g。

25、权利要求 24 的方法，其中所述微球包含得自煅烧经过特征放热的高岭土的非沸石的氧化铝基质，所述煅烧高岭土得自粉碎的超细高岭土，其中所述超细高岭土的 90 重量%为直径小于 2 微米的颗粒。

26、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂的直径在 40-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.30cc/g 的汞孔隙率。

27、权利要求 25 的方法，其中所述高岭土煅烧经过其特征放热而形成或不形成多铝红柱石。

28、权利要求 25 的方法，其中所述煅烧经过其特征放热的高岭土具有完全结晶多铝红柱石的 20-80%的 X-射线衍射峰积分面积。

29、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂含 0.5-12 重量%的稀土氧化物。

30、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂的直径在 600-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.07cc/g 的汞孔隙率。

31、权利要求 28 的方法，其中所述添加剂的直径在 600-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.07cc/g 的汞孔隙率。

32、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂的直径在 600-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.10cc/g 的汞孔隙率。

33、权利要求 24 的方法，其中其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

34、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂具有低于 475m²/g 的 BET 表面积。

35、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂的 BET 表面积在 300-450m²/g 的范围内。

36、权利要求 30 的方法，其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

37、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂以 0.5-12 重量%的量含有稀土氧化物。

38、权利要求 1 的方法，其中所述添加剂含有 3-6 重量%的稀土氧化物。

39、权利要求 24 的方法，其中所述添加剂含有 3-6 重量%的稀土氧化物。

40、权利要求 24 的方法，其中所述烃类原料与所述催化剂进料混合物接触不多于 7 秒的时间。

41、权利要求 24 的方法，其中所述催化剂进料混合物与所述烃类原料接触不多于 3 秒的时间。

42、权利要求 24 的方法，其中所述新鲜催化剂含 1-50 重量%的所述添加剂。

43、权利要求 24 的方法，其中所述新鲜催化剂含 10-30 重量%的所述添加剂。

44、一种在 FCC 条件下裂化烃类原料的方法，其中使催化剂进料混合物与烃类原料接触，该催化剂进料混合物为经再生的使用过的催化剂与新鲜催化剂的混合物，所述新鲜催化剂包含沸石和基质的颗粒状混合物，其特征包括：所述新鲜催化剂含至少 1 重量%的添加剂，该添加剂包含含有原位结晶的 Y-八面沸石的微球，并且直径在 40-20,000Å 范围内的孔具有大于 0.27cc/g 的汞孔隙率，所述活性微球包含：

得自煅烧氧化铝的非沸石的氧化铝基质，所述煅烧氧化铝具有低于 57%固形物的初始浆点。

45、权利要求 44 的方法，其中所述煅烧氧化铝具有不高于 52%固形物的初始浆点。

46、权利要求 44 的方法，其中所述煅烧氧化铝得自粉碎的含至少 0.6 重量%氧化铁的灰色高岭土。

47、权利要求 44 的方法，其中所述煅烧氧化铝是已经过粉碎和煅烧的

分层高岭土。

48、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂的直径在 40-20,000Å 范围内的孔具有大于 0.30cc/g 的汞孔隙率。

49、权利要求 44 的方法，其中所述煅烧氧化铝是煅烧经过其特征放热而形成或不形成多铝红柱石的高岭土。

50、权利要求 49 的方法，其中所述煅烧经过其特征放热的高岭土具有完全结晶多铝红柱石的 20-80% 的 X-射线衍射峰积分面积。

51、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂含 0.5-12 重量%的稀土氧化物。

52、权利要求 51 的方法，其中所述添加剂含 3-6 重量%的稀土氧化物。

53、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂的直径在 600-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.07cc/g 的汞孔隙率。

54、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂的直径在 600-20,000Å 范围内的孔具有至少 0.10cc/g 的汞孔隙率。

55、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂具有低于 500m²/g 的 BET 表面积。

56、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂具有低于 475m²/g 的 BET 表面积。

57、权利要求 44 的方法，其中所述添加剂的 BET 表面积在 300-450m²/g 的范围内。

58、权利要求 44 的方法，其中所述氧化铝基质另外得自具有大于 57% 固形物的初始浆点的粗氧化铝源。

59、权利要求 44 的方法，其中所述烃类原料与所述催化剂进料混合物接触不多于 7 秒的时间。

60、权利要求 44 的方法，其中所述催化剂进料混合物与所述烃类原料接触不多于 3 秒的时间。

61、权利要求 44 的方法，其中所述新鲜催化剂含 1-50 重量%的所述

添加剂。

62、权利要求 44 的方法，其中所述新鲜催化剂含 10-30 重量%的所述添加剂。

提高 FCC 催化剂活性的方法

发明背景

本发明涉及新型流体催化裂化催化剂，包含含有 Y-八面沸石的微球，具有格外高的活性和其它期望的特性；还涉及制造这种催化剂的方法以及这种催化剂作为活性提高添加剂用于裂化石油原料的用途。

从二十世纪六十年代以来，大多数商业流体催化裂化催化剂都包含作为活性组分的沸石。这种催化剂采用小颗粒的形式，称为微球，其含活性沸石组分和非沸石组分。经常将非沸石组分称为催化剂沸石组分的基质。众所周知，非沸石组分执行许多涉及催化剂的催化和物理特性的重要的功能。Oblad 描述这些功能如下：

“据称基质充当筛中钠的接收器，由此给基质催化剂中的沸石颗粒添加了稳定性。基质提供的附加功能为：稀释沸石；使其对热和蒸汽以及机械磨损稳定；提供高的孔隙率从而可将沸石用至其最大容量并使其再生容易；以及最终提供对再生和裂化期间的热传递以及大规模催化裂化中的热量存储重要的整体性质。” (A.G. Oblad, Molecular Sieve Cracking Catalyst, The Oil And Gas Journal, 70, 84 (1972, 3,27))。

在现有技术的流体催化裂化催化剂中，用两种常用方法之一将活性沸石组分结合进催化剂微球中。在一种方法中，使沸石组分结晶，然后在一个独立的步骤中结合进微球。在第二种方法即原位方法中，首先形成微球，然后在微球本身中使沸石组分结晶从而提供同时含沸石和非沸石组分的微球。

长期以来已经认识到：对于要在商业上获得成功的流体催化裂化催化剂，必须具有商业上可以接受的活性、选择性和稳定性的特征。它必须具有足够活性以经济地产生有吸引力的产率、必须具有对于生成期望的产物

以及不生成不期望的产物的良好的选择性、并且必须足够水热稳定和耐磨从而具有商业上有效的寿命。

商业催化裂化过程中尤其不期望的两种产物是焦炭和氢气。相对于汽油的产量，这些产物的产量即使增加很少也会引起重大的实际问题。例如所生成焦炭量的增加会引起不期望的热量增加（热量由催化剂急剧放热再生期间的焦炭燃烧生成）。相反地，焦炭生成量不足也会扭曲裂化过程的热量平衡。此外，在商业精炼厂中，用昂贵的压缩机处理高体积气体例如氢气。因此，生成的氢气的体积增加会显著增加精炼厂的资金支出。

美国专利 4,493,902（此处通过引用引入其教导的内容）公开了新的流体催化裂化催化剂，其包含耐磨的高沸石含量催化活性微球，该微球含大于约 40 重量%，优选 50 - 70 重量%的 Y 型八面沸石；还公开了制造这种催化剂的方法，其中通过多孔微球中使大于约 40%的钠形式 Y 沸石结晶，多孔微球由两种不同形式的经化学反应煅烧的粘土的混合物组成，即变高岭土（高岭土经历伴随脱羟基作用的强放热反应而被煅烧）与高岭粘土，该高岭粘土在比用于将高岭土转化为变高岭土的条件更为苛刻的条件下煅烧，即高岭粘土经历特征高岭土放热反应而被煅烧，有时也称为尖晶石型煅烧高岭土。在一个优选实施方案中，将含两种形式煅烧高岭粘土的微球浸没在碱性硅酸钠溶液中，将其加热，优选加热至可获得的最大量 Y-八面沸石在微球中结晶。

在专利 4,493,902 技术的实施中，沸石在其中结晶的多孔微球的制备优选：形成粉碎的原生（水合）高岭粘土（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）和粉碎的已经过放热的煅烧高岭粘土以及作为料浆的流化剂的少量硅酸钠的含水料浆，将该料浆装入喷雾干燥器形成微球，然后用于为喷雾干燥的微球的组分提供物理完整性。之后为脱去微球的水合高岭粘土部分的水并将其转化为变高岭土，在比使高岭土经历放热所需要的条件温和的受控条件下，将喷雾干燥的含水合高岭粘土和煅烧经过放热的高岭土的微球煅烧，形成期望的变高岭土、煅烧经过放热的高岭土以及硅酸钠粘合剂的混合物。

在实施专利 4,493,902 中所述的发明时,在结晶引发剂(晶种)存在下,使由煅烧经过放热的高岭土和变高岭土组成的微球与富含硅酸钠的苛性溶液反应,将微球中的二氧化硅和氧化铝转化成合成钠形式八面沸石(Y-沸石)。从硅酸钠母液中分离出微球,用稀土元素、铵离子或二者与之进行离子交换,形成稀土型或各种公知的稳定形式的催化剂。专利 4,493,902 中的技术提供获得期望的和独特的高沸石含量与高活性、高选择性、热稳定性以及耐磨耗性的组合的方法。

上述技术获得了广泛的商业成功。由于沸石含量高的耐磨的微球的可获得性,定制设计的催化剂现在也可用于带特定性能目标的炼油厂(例如提高活性或选择性而不引起昂贵的机械再设计)。目前相当大部分的提供给美国内外炼油厂的 FCC 催化剂都基于这项技术。其 FCC 单元受到最大可容忍再生器温度或空气鼓风机能力限制的炼油厂寻求选择性的提高,这种提高引起焦炭的形成减少,而气体压缩机极限又使得极为需要能减少气体生成的催化剂。对于受限制于空气鼓风机或再生温度的 FCC 单元的操作,看上去小的焦炭减少可以代表显著的经济利益。

裂化催化剂的裂化活性与汽油选择性的提高不一定密不可分。因此,裂化催化剂可以具有异常高的裂化活性,但是如果该活性汽油以为代价而引起向焦炭和/或气体高度转化,将会限制催化剂的使用。当前 FCC 催化剂的催化裂化活性可归因于沸石和非沸石(例如基质)两种组分。沸石裂化倾向于选择汽油。基质裂化倾向于较少地选择汽油。在用稀土阳离子进行适宜的离子交换处理后,由专利 4,493,902 中所述的原位步骤生成的高沸石含量微球既具有高活性又具有高汽油选择性。当增加这些未混合的微球的沸石含量时,活性和选择性都倾向于增加。这可以通过随沸石含量增加的基质含量降低以及逐渐变得不显著的非选择性基质裂化的主要作用来解释。因此,高沸石含量微球中沸石含量的增加据称是极为期望的。

可以获得由专利 4,493,902 的方法形成的催化剂的活性和选择性特征,尽管通常当构成通过将沸石组分结合入基质制备的流体催化裂化催化剂

时，这些催化剂具有相对低的总孔隙率。特别地，在某些情形中，这种催化剂的微球具有小于约 0.15cc/g, 或甚至小于约 0.10cc/g 的总孔隙率。通常，专利 4,493,902 的微球具有小于 0.30cc/g 的总孔隙率。如此处所用，“总孔隙率”是指具有如汞孔隙率检测法所测定的 35 - 20,000Å 范围内直径的孔的体积。专利 4,493,902 指出，令人惊奇的是总孔隙率小于约 0.15cc/g 的微孔也表现出所发现的活性和选择性特性。例如，这种结果与现有技术公开的低孔容积“会由于扩散限制而导致选择性丧失”相反。

据信如专利 4,493,902 中所形成的催化剂微球的相对低的孔隙率没有对活性和选择性特征产生不利影响，因为相对于该专利的时代所使用的典型 FCC 处理条件，专利 4,493,902 的微球不是扩散限制的。特别地，催化剂与待裂化进料的接触时间通常为 5 秒或更多。因此，当典型 FCC 催化剂可能已经更加多孔时（该催化剂通过将沸石机械地混合入基质形成），现有技术的 FCC 提升管中的反应时间并不对活性或选择性产生任何益处。此结果促成这样的结论：FCC 催化剂中，至少是在沸石结构的外部，传输过程根本不是控制性的。相反的断言与事实不符，并因被称为是自我验证的而被否定。重要的是，按照专利 4,493,902 制备的微孔的耐磨耗性优于常规的其中结晶沸石催化组分是物理结合进非沸石基质的 FCC 催化剂。

然而近来，已经开发了显著降低催化剂和待裂化进料之间接触时间的 FCC 装置。通常，反应器是一个提升管，其中催化剂和烃类进料从提升管的底部进入并传输穿过提升管。在烃穿过提升管期间以及从提升管流出时，热的催化剂对烃进行裂化。将裂化产物与催化剂分离。然后将催化剂送入再生器，在此除去焦炭从而清洁催化剂，同时给提升管反应器内的催化剂提供必要的热量。较新的提升管反应器在较低停留时间和较高操作温度下操作以使焦炭选择性和 Δ 焦炭最小化。有几种构造甚至不采用提升管，进一步减少接触时间至低于 1 秒。作为硬件改变的结果，汽油和干气选择性将会提高。这些 FCC 单元的变型在销售时自称独立于所构催化剂类型，暗示着避免了催化剂技术领域中的系统问题。

FCC 型过程中对日益变重的进料的处理以及这种进料的提高焦炭生成量和生成不期望产物的趋势也已经带来了进料与催化剂接触的新方法。接触 FCC 催化剂时间很短的方法尤其引人注目。因此，在提升管中少于 3 秒的短接触时间，甚至 1 秒或更短的超短接触时间已经表现出对汽油选择性的提高，同时焦炭和干气产量较少。但是在较早的 FCC 单元中，较长的接触时间更为普遍，可以长达 7 秒但更一般为 5 秒。

为弥补 FCC 过程中催化剂对油的持续降低的接触时间，所用的“平衡”催化剂往往变得更为有效。因而，需要实现催化剂总表面积的增加并且增加加入催化剂的稀土氧化物助催化剂的量。此外，升高裂化温度以弥补转化率的降低。遗憾的是，已经发现在短接触时间（SCT）期间形成的底部沉积物的 API 重力经常在单元修补后增加，以致一些人提出烃进料的最重部分花更长的时间裂化。而且，在认定催化剂的高的总表面积有益的同时，FCC 过程也认为耐磨耗性是有益的。因此，尽管对于本领域的技术人员还不明显，需要优化 FCC 催化剂以用于目前所用的新的短接触时间或超短接触时间过程已经变得日益可能。

现在建立了这样的理论，即在烃的短接触时间处理中，通过消除可能仍存在于当前催化剂中的扩散限制可以获得进一步的改进。即使当这些物质在应用中表现突出也如此推断。通过存在于用所谓的混合法制备的催化剂中的粘合剂相的扩散限制及最优化催化剂的孔隙率和消除活性位阻塞，可以改进这些催化剂。

尽管本受让人通过提高喷雾干燥的微球沸石前体的宏观孔隙率已经制造出具有增加的沸石含量和增加的活性的沸石微球，所形成沸石微球催化剂的孔隙率未曾被认为是一个问题，因为已经发现在先前的 FCC 处理工艺下没有扩散限制。例如，共同属于 Speronello 的美国专利 4,965,233 公开了通过形成极多孔前体微球来增加原位催化剂的沸石含量，这使得增加的沸石能在多孔基质内生长。通过喷雾干燥含水高岭粘土的料浆，形成该极多孔前体微球，特征在于含大量大（大于 2 微米）高岭土堆叠结构和尖晶石

型煅烧粘土。喷雾干燥时，粗含水高岭土形成具有所期望的大量大孔的微球，Y-沸石可在大孔中生长。同样地，共同属于 Dight 等的美国专利 5,023,220 也通过喷雾干燥含水粘土、变高岭土和尖晶石的混合物提高前体微球的宏观孔隙率。这些催化剂微球具有相当大量的沸石并有很高的活性和选择性。此外，催化剂的高氧化铝、氧化硅-氧化铝基质部分经常完全被原位形成的沸石包围，因而此时将基质理解为在短接触时间 FCC 条件下仅提供降低量的底部沉积物裂解。

发明概述

根据本发明，构成了一种新型沸石微球，该微球是宏观多孔的，有足够量的沸石从而极具活性，并且具有即使在 SCT FCC 处理下也能改善渣油的裂化，实现从烃到裂化汽油产品的有效转化的独特形态。本发明的新型沸石微球作为任何其它 FCC 催化剂的添加剂从而提高并控制柴油到渣油的裂化的平衡催化剂的活性尤其有效。此后称为“活性提高添加剂”、“催化添加剂”或“添加剂”的本发明的催化剂在高活性及其减少焦炭生成特性方面尤其有效。因而，以少于供给裂化装置的新鲜催化剂的 100% 的量使用的活性提高添加剂可用于控制以及尤其是提高其它沸石/基质 FCC 催化剂的活性，而没有象其它提高活性的方法例如通过增加沸石的表面积或增加催化剂中稀土金属的含量那样不适当地影响反应器的热平衡和/或焦炭生成。

采用新方法制造本发明的活性提高添加剂，该方法是美国专利 US4,493,902 中所述方法的改进。已经发现如果添加剂的富氧化铝的非沸石基质得自超细含水高岭土源（该超细含水高岭土源具有这样的粒径，即 90 重量%含水高岭土颗粒的粒径小于 2 微米，并且其经粉碎并煅烧经过放热），可以制造大孔沸石微球，。更一般地，适用于本发明以获得期望的宏观多孔性的添加剂基质得自氧化铝源例如煅烧经过放热的高岭土，其具有特定的水孔容积，其与现有技术通常用以构成 FCC 催化剂基质的煅烧高岭

土不同。水孔容积得自以下描述的初始浆点 (Incipient Slurry Point, ISP) 实验。

相对于先前形成的原位微球催化剂, 所形成微球添加剂的形态学是独特的。采用煅烧经过放热的粉碎超细含水高岭土形成具有大孔结构的原位沸石微球, 其中结构中的大孔明显地覆有或衬有沸石。此处定义的宏观多孔性指添加剂具有在 $600 - 20,000 \text{ \AA}$ 孔范围内的至少 0.07 cc/gm 汞压入的大孔容积。本发明的活性提高添加剂还应当具有小于 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。本发明的添加剂用于 FCC 过程 (包括短接触时间处理, 其中烃类进料与催化剂接触约 3 秒或更少的时间) 最佳, 并且当仅将该添加剂用作新鲜催化剂进料的一部分时, 也能提高任何沸石/基质 FCC 催化剂的活性。

在最广泛的意义上, 本发明不限于具有仅得自高岭土的非沸石基质的大孔多孔性添加剂。因此, 可以使用任何在沸石合成期间具有适宜的孔隙率和反应性组合并且能期望的宏观孔隙率和形态学的氧化铝源。期望的形态学包括良好分散于整个添加剂中的基质以及基质的大孔壁衬有沸石并基本上没有粘结剂涂层。因此, 不仅提高添加剂的大孔表面积至大大超过先前的催化剂, 而且将活性基质分散在整个微球中, 使烃进料易于到达沸石晶体。尽管不期望局限于任何操作理论, 先前的沸石通过物理混合结合入基质并与粘合剂粘合的催化剂似乎具有足够的宏观孔隙率, 但是粘合剂覆盖活性沸石催化剂从而阻碍其可到达性。本发明的微球添加剂具有这样的形态: 由于宏观多孔性和增强的基质的分散, 容许了进入催化添加剂的快速扩散; 并且由于沸石自由地覆于孔壁上, 进一步为沸石提供最高可到达性。术语“自由地”是指沸石相存在于基质的表面并且不被任何粘合剂相阻碍。

附图简述

图 1 是如实施例 6 所制本发明沸石微球的 SEM 照片。

图 2 是表示本发明催化添加剂和对比催化剂的氮滞后循环的图。

发明详述

本发明的添加剂微球通过如转让给同一受让人的美国专利 4,493,902 中所公开的常规方法制造。重要的是，本发明添加剂的富氧化铝非沸石基质优选得自超细粉末形式的含水高岭土源，其中至少 90 重量%的颗粒小于 2.0 微米，优选至少 90 重量%小于 1 微米。将超细含水高岭土粉碎并煅烧通过放热。典型的沸石微球已经用富氧化铝的基质制成，该富氧化铝的基质得自具有比本发明所用粒径大并至少基本上煅烧通过其特征放热的高岭土。Satintone[®]No.1（一种可商购的高岭土，已煅烧经过其特征放热而无大量多铝红柱石形成）是一种最初在商业基础上用以形成富氧化铝基质的材料。Satintone[®]No.1 得自 70%的颗粒小于 2 微米的含水高岭土。用于形成富氧化铝基质的其它来源包括至少基本上煅烧通过其特征放热过程的精细分割的含水高岭土（例如 ASP[®]600，一种商业上可获得的含水高岭土，描述在 Engelhard Technical Bulletin No.TI-1004，题为“Aluminum Silicate Pigments”（EC-1167）的文章中）。层状粘土已建立了最广泛的商业应用并在世界范围内获得了巨大的成功。在本发明之前，这些较大粘土颗粒代表 FCC 催化剂微球的富氧化铝基质的现有技术水平并且没有可以觉察的不足。

尽管基本上按照美国专利 4,493,902 中所述的步骤构成原位沸石微球催化剂的过程，但富氧化铝基质得自超细含水高岭土。“超细”粉末指的是至少 90 重量%的含水高岭土颗粒直径必须小于 2 微米，优选小于 1 微米，由 SedigraphTM（或沉降法）测定。特别地已经发现具有此粒径分布的含水高岭土颜料在粉碎和煅烧通过特征放热时即使在随后进行沸石结晶的催化剂添加剂微球中也生成较大的宏观多孔性。已经发现，可将松散堆积的煅烧超细高岭土比作“卡片屋”，卡片屋中的各个颗粒以非平行的方式与相邻颗粒随机地排列。而且，煅烧超细高岭土作为“卡片屋”的多孔聚集体形态存在，不仅提供多孔聚集体而且提供聚集体之间附加的孔面积。需要

粉碎超细含水高岭土以提供各高岭土薄片的无规堆叠。

高岭粘土或颜料是自然形成的水合铝硅酸盐，近似结构式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ，其中 X 通常为 2。高岭土、珍珠陶土、地开石和多水高岭土是高岭土组的矿物类型。众所周知当在空气中加热高岭土时，第一次转化伴着吸热脱羟基反应在约 550°C 发生。通常将所生成的物质称为变高岭土。保持变高岭土状态直至将材料加热到约 975°C，然后开始经历放热反应。常常将这种材料描述为经历了特征放热反应的高岭土。一些著作称这种材料为缺陷铝-硅尖晶石或 γ 氧化铝相。参见 Donald W. Breck, 《沸石分子筛》(Zeolite Molecular Sieves), John Wiley and Sons 出版, 1974, 第 314-315 页。当进一步加热至约 1050°C 时，包含多铝红柱石的高温相开始形成。如本领域中所周知，向多铝红柱石的转化程度取决于时间-温度关系和矿化剂的存在。

在本发明的优选实施方案中，用于得到富氧化铝基质的粉碎超细含水高岭土煅烧通过其形成或不形成多铝红柱石的特征放热过程。在本发明中用以形成大孔沸石微球的尤其优选的基质源是 Ansilex[®] 93。如 Fanselow 等的美国专利 3,586,523（在此引入其全文作为参考）中所述，Ansilex[®] 93 由天然硬高岭土粗品的细粒级份经喷雾干燥、粉碎和煅烧制成，以制造低磨损颜料。将超细含水基质源喷雾干燥、粉碎、然后煅烧经过放热，任选煅烧至多铝红柱石。前述的美国专利 4,493,902 公开了进行高岭粘土至多铝红柱石的煅烧直到 X-射线衍射强度可与完全结晶参照标准物相比较。尽管如美国专利 4,493,902 中所述在放热之外煅烧高岭土以使 X-射线衍射强度可与完全结晶参照标准物相比较也在本发明的范围内，但是优选在特征放热之外煅烧高岭土以将高岭土转化为小微晶尺寸多铝红柱石。小微晶尺寸多铝红柱石具有适宜的衍射线并且具有完全结晶多铝红柱石标准物的减少了的化学组成，但是由于微晶较小，衍射线较弱。衍射强度/线宽与微晶大小之间的关系是众所周知的。实施中优选在煅烧高岭土超出放热过程之外至小微晶多铝红柱石基质，因为将高岭土全部煅烧为多铝红柱石将花费过多

的时间和温度。此外，煅烧高岭土至放热过程之外以将其全部煅烧为完全结晶多铝红柱石会由于烧结而引起宏观孔隙率丧失。而且，将高岭土煅烧为完全结晶多铝红柱石后，ISP 和堆积密度会显著增加。因此，优选煅烧通过放热的超细高岭土具有含完全结晶多铝红柱石的高岭土参照样的 20-80% 的 X-射线衍射峰积分面积。更优选地，煅烧超细高岭土通过放热过程以使它具有完全结晶多铝红柱石的 50-70% 的 X-射线衍射峰积分面积。

关于 Ansilex[®]材料的使用，不同寻常的是它源自硬高岭粘土。硬高岭粘土通常呈现灰色，因此也称为“灰色粘土”。这些硬高岭土的特征还在于被破碎成具有粗糙表面的无规形碎片。硬高岭粘土还含有相当量的铁，通常为约 0.6 至 1 重量%的 Fe_2O_3 。Grim 的“Applied Clay Mineralogy”，1962, McGraw Hill Book Company，第 394-398 页描述了硬高岭粘土，在此引入其公开的内容作为参考。这些物质用于形成原位 FCC 微球催化剂的富氧化铝基质在本发明之前是不为人知的，尽管它们在混合路线中的应用已经得到广泛承认。硬高岭粘土偶尔也用作原位微球的变高岭土源，但是没有优势。不希望局限于任何理论，似乎应排除煅烧的灰色粘土在原位基质领域中的现有应用，因为 (a) 其高铁含量以及会由此引起生成焦炭和气体的可能性，和 (b) 由此形成的料浆的膨胀性，明显地引起处理时间的无谓浪费以及增加使高粘料浆粘度降低的费用（该高粘料浆在低固含量下喷雾干燥）。我们现在相信这些膨胀性问题和孔隙率益处之间是内在地并根本地联系着的。至于前一观点，对于原位催化剂，减少焦炭和气体是尤其受欢迎的目标，因为 Haden 最初的配方使焦炭和气体与其格外高程度的无定形基质活性相对应。这造成在随后的发明中铁和尖晶石的含量越来越低。我们已经作出令人惊奇的结论：看起来铁与焦炭和气体选择性之间根本没有关系。

富氧化铝基质可以得自含氧化铝的材料，其更一般的特征在于其装填煅烧材料期间所提供的孔隙率。已经开发了一种实验以测定已煅烧的含氧

化铝材料的孔容积(该材料最终构成本发明添加剂的基质)。该实验通过测定由固体试样形成料浆所需的最小水量来检定已煅烧的含氧化铝材料的水孔容积。实验中,将粉末试样与含分散剂的水用搅拌棒或刮刀在烧杯中混合,分散剂例如为 Colloid 211, Viking Industries, 美国佐治亚州亚特兰大市。加入刚够使干粉转变为一团膨胀的料浆(这种料浆刚刚能仅在其自身重力下流动)的水。从所用试样和水的重量计算初始浆点(ISP)。可如下计算初始浆点: $ISP = [(干试样克数)/(干试样克数加上所加水的克数)] \times 100$ 。此单位无量纲,以固形物百分数表述。

该水量大于试样的(内部)水孔容积,但是明显与水孔容积相关。较低的初始浆点固形物百分数值表明试样的较高吸水容量或较高孔容积。已煅烧含氧化铝材料(根据本发明由其得到高氧化铝基质)将具有少于 57% 固形物,优选 48 至 52% 固形物的初始浆点。与之相比, Satintone® No.1 在初始浆点实验中形成超过 58% 固形物的初始浆点。

因而,不仅超细含水高岭土可用作由其得到催化添加剂微球的基质的含氧化铝材料,而且基质也可得自分层高岭土、片晶状氧化铝和沉淀氧化铝。册页式和堆叠式高岭土的分层方法为本领域所公知。优选那些采用公知的颗粒状研磨介质例如沙子和玻璃微球的方法。分层之后,粉碎所得薄片得到无规堆积或“卡片屋”形态学。

优选含水高岭土的粉碎-煅烧-粉碎过程以制造本发明的基质前体,因为似乎当前者与含水高岭土一起用作变高岭土源形成活性前体微球时,在高孔容积下得到优良的耐磨耗性。尽管较不优选,也可以将基质前体湿磨成以进一步解聚集前体。研磨似乎降低了微球的孔容积,所有其它保持不变。当预煅烧的变高岭土粉末用于形成反应前体微球时,降低微球孔容积的方法是有益的。Dight 已经公开采用变高岭土粉末增加前体微球的孔容积,但是可以要求过量的沸石和表面积以使这些微球具有可接受的耐磨耗性。尽管有助于降低所需的沸石含量并且也可能改善所述研磨的基质在微球中的分散,但解聚集作用似乎有破坏强结合的作用,而该强结合若非如

此原本会增加最终催化添加剂的强度，因此这不是优选的。

从化学合成的尖晶石和/或多铝红柱石得到基质也在本发明的范围之内。因此，Okata等在“Characterization of spinel phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels and the formation process of mullite”, Journal of the American Ceramic Society, 69[9] 652-656 (1986)中公开可由溶于乙醇中的四乙氧基硅烷和非水合硝酸铝的缓慢或快速水解制备两种干凝胶，此处引入其全文作为参考。缓慢水解法包括将上述混合物在烘箱中 60°C 胶化一至两周，而快速水解法包括将氢氧化铵溶液加入混合物中并在空气中干燥。由缓慢水解法制造的干凝胶焙烧时无定形态直接结晶成多铝红柱石，而由快速水解法形成的干凝胶在形成多铝红柱石前先结晶成尖晶石相。只要这种已煅烧的合成材料具有本发明所述范围内的水孔容积，就可将这种材料用于获取本发明的活性提高添加剂的高氧化铝基质。

优选地，本发明结晶沸石微球在 $40\text{-}20,000\text{\AA}$ 直径范围内孔的体积大于 0.27cc/gm ，优选大于 0.30cc/gm Hg （该微球用如 ISP 实验所测定高水孔容积的含氧化铝材料构成添加剂基质来形成）。更特别地，本发明的添加剂具有这样的大孔容积，其中 $600\text{-}20,000\text{\AA}$ 直径范围内的孔具有至少 0.07cc/gmHg ，优选至少 0.10cc/gmHg 的孔容积。尽管常规沸石-混合催化剂具有与本发明的催化添加剂相当的宏观孔隙率，但混合催化剂既不具有本发明添加剂的新型的沸石在基质之上的形态，也不具有本发明添加剂的性能。本发明的催化剂添加剂具有小于 $500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选小于 $475\text{m}^2/\text{g}$ ，最优选在约 $300\text{-}450\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的 BET 表面积。本发明添加剂适中的表面积与宏观孔隙率相结合，在减少气体和焦炭生成的同时得到期望的活性和对汽油的选择性。

本领域技术人员很容易理解真正有效的是经蒸汽老化的表面和活性并且其必须与可用孔容积相平衡。对于最终产物（新鲜）催化剂添加剂，选择所述优选的表面积以使表面积在 1500°F ， 1atm 蒸汽压力下汽蒸 4 小时后通常低于 $300\text{m}^2/\text{gm}$ 。

已经进一步发现即使部分基质得自粗含氧化铝材料（该材料如 ISP 实验所测定若非如此不满足本发明的水孔容积要求），也能保持本发明活性提高添加剂的宏观孔隙率。因此，发现册页式高岭粘土与煅烧经过放热的超细高岭粘土的混合物生成具有高孔容积、宽范围的大孔但较低沸石含量的催化剂添加剂。这种添加剂可用于格外严格的裂化环境。

生产本发明的 FCC 微球的通常步骤在本领域中公知并且可以依美国专利 4,493,902 中所述的步骤进行。如其中所公开的，制备活性精细分割的含水高岭土和/或变高岭土与含氧化铝材料的含水料浆（该含氧化铝材料构成如已经煅烧通过其特征放热过程的超细高岭土的基质）。然后喷雾干燥该含水料浆得到包含含水高岭土和/或变高岭土与至少基本上煅烧通过其特征放热过程以形成高氧化铝基质的高岭土的微球。优选地，在喷雾干燥之前将适中量的硅酸钠加入含水料浆。喷雾干燥期间和之后硅酸钠充当高岭土颗粒间的粘合剂。

用以形成微球的活性高岭土料浆可由水合高岭土或已煅烧的含水高岭土（变高岭土）或其混合物形成。进料料浆的适宜含水高岭土可以是得自天然粗白高岭土粗品的 ASP[®]600 或 ASP[®]400 高岭土的一种或其混合物。也可使用粒径更细的含水高岭土，包括那些得自灰色粘土沉积物的含水高岭土例如 LHT 颜料。已经成功地使用纯化的经水处理的来自美国佐治亚州中部的高岭粘土。可将这些含水高岭土的煅烧产物用作原料料浆的变高岭土组分。采用变高岭土所得的较高孔容积可以通过湿磨基质前体进行抵消。用作粘合剂的硅酸盐优选由 SiO₂ 与 Na₂O 之比为 1.5 至 3.5 的硅酸钠提供，尤其优选从 2.88 至 3.22 的比。

喷雾干燥前也可将一定量（例如高岭土的 3 至 30 重量%）的沸石引发剂加入含水料浆中。如此处所用，术语“沸石引发剂”应包括任何含二氧化硅和氧化铝的物质，其或者使无引发剂存在便不进行的沸石结晶过程进行，或者使无引发剂存在便进行的沸石结晶过程显著缩短。这种物质也称为“沸石晶种”。沸石引发剂可以表现出或者不表现出可由 X-射线衍射检

测的结晶性。

此处将在喷雾干燥成微球之前向高岭土的含水料浆加入沸石引发剂称为“内部播种法”。另外，可在高岭土微球形成之后并在结晶开始之前使沸石引发剂与其混合，此处将这种技术称为“外部播种法”。

本发明所用沸石引发剂可由许多来源提供。例如，沸石引发剂可以包含循环的其结晶过程本身期间生成的细粉。其它可用的沸石引发剂包括其它沸石产物结晶过程期间生成的细粉或硅酸钠溶液中的无定形沸石引发剂。如此处所用，“无定形沸石引发剂”将指不表现出 X-射线衍射可检测的结晶性的沸石引发剂。

晶种可如 4,493,902 中所述制造，尤其优选的晶种公开在 4,631,262 中。

喷雾干燥后，可直接煅烧微球，或可选地进行酸中和以进一步增强催化添加剂在结晶后的离子交换。酸中和处理包括将未经煅烧的喷雾干燥的微球和无机酸在受控的 pH 下共同引入经搅拌的料浆。调整加入固体和酸的速度以保持大约 2 至 7 的 pH，最优选从大约 2.5 至 4.5，目标值约为 3。硅酸钠胶化成二氧化硅和可溶钠盐，该可溶盐随后经过滤和洗涤从微球中除去。然后煅烧硅胶粘合的微球。在这两种情形的任一种中，在足以使微球的任何水合高岭土组分都转化为变高岭土而事先煅烧过的高岭土组分基本上不变的温度和时间下进行煅烧（例如，在马弗炉中以约 1350°F 的炉温煅烧两小时）。所得经煅烧的多孔微球包含变高岭土和煅烧经过其特征放热的高岭粘土的混合物，其中两种经煅烧的高岭土存在于同一微球中。另外，任何适宜的经煅烧的氧化铝都可替代前述的煅烧经过其特征放热的高岭土。一般而言，变高岭土与经煅烧的氧化铝的重量比应当为约 1:0.66 至 1:4，优选 1:1.5 至 1:3。因而，经煅烧的微球通常应当包含约 25-60 重量%的变高岭土和约 40-75 重量%的煅烧经过其特征放热的高岭土。优选提供 30-40 重量%的变高岭土和 60-70 重量%的煅烧经过其特征放热的高岭土。还存在得自硅酸钠粘合剂的 Na_2O 和 SiO_2 。

如以下详述，通过混合经煅烧高岭土的微球和适量的其它组分（至少

包括硅酸钠和水), 然后加热所得料浆至足以使 Y-八面沸石在微球中结晶的温度和时间(例如至 200°-215°F, 10-24 小时), 使 Y-八面沸石结晶。可以如 4,493,902 中所记载的那样实施方法。然而, 如下提供等效的重新构建的方法。

我们采用的结晶配方基于一套假设和特定的原材料。晶种是 4,631,262 中所述的并优选外部使用。假定变高岭土的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Na_2O 组分、晶种、经煅烧的硅酸钠粘合剂的硅酸钠溶液以及硅胶为 100%活性的。假定煅烧经过放热至尖晶石型的高岭土中氧化铝和二氧化硅分别为 1%和 90%活性的。尽管使用这两个值, 但相信它们并不准确。假定煅烧经过放热为多铝红柱石型的高岭土中氧化铝和二氧化硅分别为 0%和 67%活性的。相信这两个值是准确的, 其代表了在结晶中的 3:2 多铝红柱石惰性和游离二氧化硅相的完全溶解性。由于变高岭土氧化铝在合成中是制约性试剂并且沸石体积比相应的变高岭土的体积大得多, 因此适当地限制沸石生成以得到预定的微球孔容积很重要。否则, 结晶后将会得到很少或没有剩余孔容积。这就是现有技术的情形。另一方面, 如本领域所公知, 如果微球中用以生长足够沸石以适当地硬化催化添加剂的制约性试剂不足, 可以以变高岭土微球的形式加入附加营养氧化铝。因此, 能够对孔容积和磨耗进行严密的过程控制。

采用这些假设, 将下列对于活性组分的重量比用于整个结晶方法。除了晶种也计入比率的情形之外(其中将比率定义为晶种 Al_2O_3 的克数与微球总克数之比), 惰性组分不计入比率。

重量比	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	晶种 Al ₂ O ₃ /MS
宽范围	2.50-3.1	4.5-15	5-15	0.01-0.0001
优选范围	2.55-2.95	5.5-8	5.5-8	0.006-0.001
通常范围		7.0	7.0	0.004
(多铝红柱石)	2.575			
(尖晶石)	2.75			
(酸中和剂)	2.9			

可将来自各种来源的硅酸钠和氢氧化钠反应物加入结晶反应器。例如可由 N[®]Brand 硅酸钠和氢氧化钠含水混合物提供反应物。作为另一个例子,至少部分硅酸钠可以由含另一种含沸石产物结晶期间生成的母液提供。

在终结结晶过程之后,从其至少相当大部分的母液中分离含 Y-八面沸石的微球,例如通过过滤。可能期望在过滤步骤期间或之后通过使其与水接触进行洗涤。洗涤步骤的目的是除去母液,不然母液就会继续滞留在微球中。

可进行“二氧化硅保留”。此处通过交互参考引入美国专利 4,493,902 第 12 栏第 3-31 行关于二氧化硅保留的教导。

过滤后的微球中含有钠形式 Y-八面沸石。通常,微球含有大于约 8 重量%的 Na₂O。为制备本发明的微球,用铵或稀土金属离子或二者取代微球中相当大部分的钠离子。

可用许多不同的离子交换方法进行离子交换。优选地,首先用约 3-4 的 pH 的硝酸铵溶液与微球交换一次或多次。用铵离子交换之后优选接着用约 3-4 的 pH 的稀土离子交换一次或多次。稀土可以单一稀土材料或稀土材料混合物的形式提供。优选地,以硝酸盐或氯化物的形式提供稀土。将本发明的微球离子交换至含 0 重量%与 20 重量%之间的 REO,优选 0.5 重量%至 8 重量%的 REO,更优选 3 重量%至 6 重量%的 REO;和少于约 0.5 重量%,更优选少于约 0.4 重量%,并且最优选约 0.2 重量%的 Na₂O。正如所周知的,需要中间煅烧来达到这些氧化钠含量。

完成离子交换后,过滤微球并干燥。上述离子交换本发明 FCC 微球催

化添加剂的步骤是众所周知的，并且就此而论，这些过程本身也不构成本发明的基础。

本发明的微球用作添加剂，以提高其它 FCC 沸石/基质催化剂的活性。通常，以相对于供给反应器的新鲜催化剂的 1 至低于 100 重量%的量使用该添加剂。优选以 1 至 50 重量%新鲜催化剂进料的量使用该添加剂，并且最优选以 10 至 30 重量%新鲜催化剂进料的量供给该活性提高添加剂。“新鲜催化剂进料”是指加入 FCC 系统的催化剂循环中的催化剂。通常，称新鲜催化剂为“补充”催化剂，其加入循环于 FCC 系统的催化剂中以保持 FCC 催化剂的量。本发明添加剂的使用不等同于催化剂对调，这种对调中向反应器中加入新的催化剂以替代先前已经穿过反应器的 FCC 催化剂。在催化剂对调的情形中，100%的新鲜催化剂和补充催化剂都是新催化剂。如上所述，通过以相对于新鲜催化剂进料少于 100%的百分比将本发明添加剂结合入反应器，用于控制活性。添加剂不是为了取代平衡催化剂的目的，而仅是作为能递增地提高活性的添加剂。本领域技术人员公知可由几个因素衡量活性，例如提高了的到汽油的转化率，更多的期望的催化裂化油的产率以及其它例如正产物选择性的收益。而且提高的活性也可用于其它操作装置中以提高灵活性以及增加炼油厂利润。

优选从不同于供应新鲜催化剂或补充催化剂的供应源，将本发明的催化添加剂直接加入 FCC 反应器的催化剂中。另外，可将催化添加剂与由独立来源而来的补充催化剂在进入催化反应器之前混合。两种中的任一种方式中，结合入反应器的催化剂中的添加剂量可以宽范围地变动，以提供期望的活性提高量。尽管可以将添加剂与补充催化剂预混合并从单一的源提供预混的新鲜催化剂，但这种方法降低了过程的可变性并且降低了递增地提高平衡催化剂活性的能力。

尽管本发明将重点特别放在具有此处所描绘的物理和/或化学性质的催化添加剂上，但在其最广泛意义上，本发明涉及的重点也在用于新鲜沸石/基质催化剂的 FCC 催化剂添加剂（该添加剂含沸石和非沸石基质组分

并且更好地提高活性而无额外的干气和焦炭生成)。相信加入本身包含沸石和非沸石基质颗粒的活性提高添加剂比其它提高活性的方法(例如增加平衡或补充催化剂的稀土含量、或增大平衡或补充催化剂上沸石的表面积、或加入单独的沸石颗粒)有利。沸石/基质颗粒添加剂具有于 FCC 催化剂均匀混合的能力。使用含沸石和非沸石基质的催化添加剂提高平衡催化剂活性的益处在于能以高成本效率和灵活的方式保持 FCC 体系的热平衡。此外,通过使用添加剂,利用提高的活性影响其它产物的产率和选择性可以获得附加的操作灵活性。

本发明的优选的催化添加剂包含含有至少 40 重量%,优选从 50 重量%至 65 重量%Y-八面沸石的微球(基于沸石的结晶钠八面沸石形式表达)。如此处所用,术语八面沸石应包括合成八面沸石型沸石,其为钠形式,表现出 Breck,《沸石分子筛》(Zeolite Molecular Sieve),第 369 页,表 4.90 (1974)中所述的 X-射线衍射图类型,并且如题为“Determination of the Unit Cell Size Dimension of Faujasite Type Zeolite”的 ATSM 标准测试方法(标号 D3942-80)中所述的方法或等同的方法所测,其钠形式(在从沸石中洗去任何结晶母液后)具有小于约 $24.75\text{\AA}$ 的结晶单元晶胞尺寸。术语 Y-八面沸石将涵盖钠形式及其它公知的改性形式的沸石,包括例如稀土和铵交换形式以及稳定形式。当沸石为钠形式(在已经洗涤除去掺杂在微球中的任何结晶母液之后)时,用题为“Relative Zeolite Diffraction Intensities”的 ATSM 标准测试方法(标号 D3906-80)中所述的方法或等同方法测定 Y-八面沸石在微球中的百分比。重要的是在进行 X-射线鉴别之前仔细地使微球达到平衡,因为平衡会对结果有显著的影响。

图 1 说明本发明催化添加剂的独特形态学(添加剂可从用以获取添加剂基质的独特含氧化铝材料得到)。本发明的添加剂微球具有根本不同于现有 FCC 催化剂微球的形态,尤其是对于其增加的孔容积、沸石在基质之上的形态学以及适中的表面积。这些添加剂的耐磨耗性良好并对 SCT FCC 处理条件有效。

如能从图 1 中看到的, 本发明的活性提高添加剂包括大孔基质, 其中基质的大孔由多孔基质平面结构的随机构造形成, 该平面结构在平面的相对的面上衬有沸石晶体。因此, 添加剂的大孔衬有活性沸石晶体。图 1 中, 中孔基质平面由多铝红柱石颗粒形成。添加剂的宏观多孔性允许烃自由进入并且增加的大孔表面积由此允许这种烃与催化表面接触。重要的是, 烃可与沸石无障碍地接触, 从而赋予催化添加剂对汽油的非常高的活性和选择性。尽管传统结合沸石催化剂有极多孔的基质 (该催化剂中沸石晶体结合入粘合剂和/或基质), 但至少部分粘合剂覆盖或遮蔽沸石晶体。在本发明的微球添加剂中, 除会继续保留至沸石结晶过程之后的任何微量的硅酸盐外, 不需要单独的将沸石胶粘到基质表面上的物理粘合剂。相信按照本发明的方法形成的微球添加剂产生至任何沸石/基质催化剂的沸石的最高可到达性。

已经发现本发明的微球添加剂通过低焦炭选择性提供高的转化率, 并且相对于存在于市场上的现有 FCC 催化剂, 提供更高的对汽油的选择性。令人惊奇的是这种催化剂添加剂能始终如一地优于具有相似或者甚至更高孔隙率和更低表面积的传统结合催化剂。这表明仅具有增加的孔隙率是不够的。现在相信新型结构的催化添加剂 (既是大孔又在大孔壁上衬有沸石并且中孔或微孔基质基本上在沸石层之下) 是添加剂在对汽油、LCO 和焦炭的选择性发明表现杰出的原因。本添加剂足以裂化较重的烃并提高塔底馏分的 API 重力, 尤其是在短接触时间处理过程中。

下列实施例说明本发明添加剂的制造。这些实施例在 2001 年 9 月递交的共同未决共同拥有的美国申请 09/956,259 中有所描述。

实施例 1

制造一种微球, 其含 30 份变高岭土(MK)、20 份湿介质研磨的 Ansilex 93TM、20 份介质研磨的在 1050°C 以上煅烧的 HiOpaqueTM 颜料、和 30 份 NusurfTM 颜料 (该颜料已经直接在 1050°C 以上煅烧), 进行粉碎和流能研

磨。向此煅烧高岭土的混合物中加入 15 份得自 N-brand[®]硅酸钠的 SiO_2 。不对该微球进行酸中和。变高岭土源是 Metamax[™]，一种磨碎的粉末，在自来水中收缩 (make down) 成含 55% 固形物 (每 kg 煅烧高岭土使用 3ml Colloid 211 表面活性剂 (Viking Industries, 美国佐治亚州亚特兰大市))。在将干高岭土加入已经含有表面活性剂的水中的成批处理中使用空气驱动式 Cowles 混合器。当混合物变稠时更慢地将高岭土加入水中。形成很稠的料浆但持续的混合降低了粘度。45 分钟或更长期间内高岭土的逐渐加入和持续搅拌生成一种料浆 (不定期检查表明其膨胀性不再明显)。

介质研磨的 Ansilex 93[™] 颜料得自商业生产的 50% 和 60% 固形物含量的料浆的混合物。将大约 7 加仑这些料浆置于一个 4L 搅动介质磨 (Premier Mill Corp., Reading PA) 的搅拌进料罐中。以约 4 分钟的停留时间三次通过磨。经激光散射 (Horiba) 测定, 90% 的粒径小于 1.66 μm (51% 的固形物)。

HiOpaque[™] 是一种得自分层高岭土的煅烧颜料。为获得充分结晶多铝红柱石的最大产率, 用堇青石盘和已预热到高温的电炉在 2350°F 下进一步煅烧商业生产的颜料 4 小时。然后碾碎炉内产物形成粉末, 并如上分四次操作收缩并进行湿介质研磨。终产物经激光散射测定 90% 的粒径 < 3.24 μm 并且以比重测定为 37% 固形物。两种湿磨料浆粘度都非常低。

NuSurf[™] 是一种分层水合高岭土的粗粒部分。在堇青石盘上在 2350°F 下煅烧该产物 4 小时以获得充分结晶多铝红柱石的最大产率, 碾碎并用空气流能粉碎 (Micron Master Jet Pulverizer, Jet Pulverizer Co., Palmyra, NY) 至 90% 粒径 < 8.51 μm 。在 Cowles 混合器中用自来水和每 kg 干高岭土 3ml Colloid 211 很容易将该材料收缩制成 50% 固形物以形成非膨胀的料浆。容易暗示了含水颜料并未在煅烧前被最佳地粉碎或者流能粉碎压缩了聚集体。

四种组分料浆的每一种都通过摇荡以悬浮液保持在密封罐中, 直到需要混合时。

用于喷雾干燥的料浆如上所述在 Cowles 混合器中，基于 4kg 的总干物质，以 30:20:20:30 的比率混合四种组分料浆形成。直接向此料浆中加入 2.14kg N-brand[®] 硅酸钠以形成 45.7% 固形物的混合物（该混合物充分流动至可泵送并喷雾干燥）。用 0.6mm 单流体喷嘴以 700psi 喷雾干燥该物质。

经如此喷雾的物质具有 0.71gm/ml ABD（表观堆积密度）并经分析知具有 3.9%Na₂O、或 13.1% 如 SiO₂ 的粘合剂。直接用敞口堇青石盘在已预热的炉中 1500°F 煅烧此产物 2 小时。产物具有在 40-20000Å 直径范围内由汞孔隙率检测法测定 0.356cc/gm 的孔容积、76μm 的 APS、14.2 重量% 的酸可溶物（美国专利 5,023,220，第 18 栏第 59 行）和 0.71gm/cc 的 ABD。

实施例 2

制造一种微球，其含 30 份 MK、20 份湿介质研磨的 Ansilex 93TM、20 份球磨的在 1050°C 以上煅烧的 NusurfTM 颜料、和 30 份 NusurfTM 多铝红柱石聚集体（该聚集体通过在 1050°C 以上煅烧之前粉碎含水颜料制造），再加上 15 份得自 N-brand[®] 硅酸钠的 SiO₂。对该微球进行酸中和。

MK 源是第二批在 55% 固形物和 C211 分散剂下收缩的第二批 MetamaxTM。介质研磨的 Ansilex 93TM 是与是实施例 1 中所制相同的料浆。

球磨的 NusurfTM 多铝红柱石通过在堇青石盘和已预热高温电炉中在 2350°F 煅烧含水分层颜料 4 小时制造。所得材料经碾碎、粉碎然后进行湿球研磨（46% 固形物）。终产物是经激光散射测定 90% 的粒径 < 2μm 的低粘料浆。

本实施例中制造 NuSurfTM 多铝红柱石以确保具有卡片屋结构的高孔容积聚集体形成。将 NuSurfTM 分层含水颜料用水和分散剂打浆、喷雾干燥至紧密堆积的微球，然后粉碎以获得低密度粉末。在堇青石盘中以 2350°F 煅烧该含水粉末 4 小时以形成充分结晶的多铝红柱石。将产物碾碎并粉碎成粉末，然后用 Cowels 混合器以每 kg 煅烧高岭土 4ml 的 C211 将其收缩为 50% 固形物。料浆最初非常粘稠难以收缩。继续混合至膨胀性不再明显。

经激光检测的粒径 $90\% < 14.75\mu\text{m}$ 。

四种组分料浆的每一种都通过摇荡以悬浮液保持在密封罐中，直到需要混合时。

用于喷雾干燥的料浆如上所述在 Cowles 混合器中，基于 3.93kg 的总干物质，以 30:20:20:30 的比率混合四种组分料浆形成。直接向此料浆中加入 2.11kg N-brand[®]硅酸钠以形成 48% 固形物的混合物，该混合物足够流动以用于泵送并喷雾干燥。用 0.6mm 单流体喷嘴以 700psi 喷雾干燥该物质。

经如此喷雾的物质具有 0.72gm/ml ABD 并经分析知具有 4.01%Na₂O、或 13.5%SiO₂ 粘合剂。此产物的酸中和通过将如此喷雾干燥的微球供给一桶冷搅拌的自来水，同时共同供给足够的 40 重量%的 H₂SO₄ 以将料浆的 pH 保持在约 2.5 和 4 之间进行。在加入所有的固体之后，在过滤和用每 kg 微球约 2 加仑的自来水洗涤之前，检测并控制 pH 值 10 分钟，然后在约 350°F 下干燥整夜。

立刻用敞口堇青石盘在已预热的炉中 1500°F 煅烧酸中和的微球 3 小时。产物具有在 40-20000Å 直径范围内由汞孔隙率检测法测定的 0.402cc/gm 的孔容积、77μm 的 APS、14.4 重量%的酸可溶物和 0.66gm/cc 的 ABD。

实施例 3

用 30 份 MK 和 70 份 Nusurf[™] 多铝红柱石聚集体制造一种具有异常高孔容积和非常宽的大孔的微球，通过在 1050°C 以上煅烧之前粉碎制造后者。该煅烧高岭土混合物与 15 份得自 N-brand[®]硅酸钠的 SiO₂ 一起喷雾干燥。酸中和该微球。

MK 源是实施例 2 中收缩的同一批 Metamax[™]。NuSurf[™] 多铝红柱石（聚集体）也是实施例 2 所收缩的同一批。将这两种料浆通过摇荡以悬浮液保持在密封罐中，直到需要混合时。

用于喷雾干燥的料浆如上所述在 Cowles 混合器中，基于 4.00kg 的总干物质，以 30:70 的比率混合两种组分料浆形成。直接向此料浆中加入 2.14kg N-brand[®]硅酸钠以形成 48%固形物的混合物，该混合物足够流动以用于泵送并喷雾干燥。用 0.6mm 单流体喷嘴以 700psi 喷雾干燥该物质。

经如此喷雾的物质具有 0.56gm/ml ABD 并经分析知具有 3.92%Na₂O、或 13.1%SiO₂ 粘合剂。按照实施例 2 的步骤对此产物进行酸中和和干燥。立刻用敞口堇青石盘在已预热的炉中 1500°F 煅烧酸中和的微球 3 小时。产物具有由汞孔隙率检测法测定在 40-20000Å 直径范围内 0.407cc/gm 的孔容积以及在 20,000-40,000Å 直径范围内 0.156cc/gm 的附加孔容积、86um 的 APS、10.6 重量%的酸可溶物和 0.53gm/cc 的 ABD。

实施例 4-6

用传统步骤（4,493,902 和 5,395,809）使实施例 1-3 的微球结晶 23 小时形成 Y-沸石得到如下结果。晶种为 4,631,262 中所述的晶种。

表 1

结晶	实施例 4	实施例 5	实施例 6
微球	实施例 1	实施例 2	实施例 3
结晶配方			
克 MS	245.0	225.0	230.0
晶种, 克	171.9	157.9	161.4
N-BRAND, 克	403.0	414.4	415.0
50%NaOH, 克	66.8	90.6	87.6
H ₂ O, 克	462.0	435.9	429.6
钠形式特性			
UCS, A	24.62	24.62	24.63
BET, m ² /gm	446	447	420
MSA, m ² /gm	66	69	54
ZSA, m ² /gm	380	379	366
Hg TPV, 40-20K, cc/gm	0.283	0.328	0.508
辊筒, 重量%/hr	26	36	128

这些材料的汞孔容积大大高于现有技术原位结晶所提供的材料的汞孔容积。然后如下将钠形式催化剂离子交换至成品。将钠形式催化剂加到 180°F 并且 pH 为 2.8-3.2 的 27 重量%硝酸铵溶液中, 同时搅拌和逐滴加入 50%HNO₃ 控制 pH。在加入所有的催化剂之后, 搅拌料浆 15 分钟、过滤、用两倍于催化剂重量的去离子水洗涤滤饼。进行两次这种交换, 其中催化剂与 27 重量%硝酸铵的重量比为 1:2。然后在 180°F 和 pH 为 4 下用稀土交换试样以在催化剂上生成约 3%的 REO。此情形下 Na₂O 含量为 1.8 至 1.9 重量%, 大大低于现有技术的构成。

干燥该部分交换的物质, 然后在带盖石英盘中在已预热的炉中以 1150°F 煅烧两小时 (最初含 25 重量%的水份)。煅烧后, 重复铵交换步骤或五次 (实施例 4) 或三次 (实施例 5、6), 然后以 25%湿度和 1150°F 再次煅烧至形成成品。结果如下:

表 2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6
UCS, Å	24.52	24.51	24.48
辊筒, 重量%/hr	20	47	
ABD VF, gm/cc	0.600	0.569	0.463
以直径(Å)计的 Hg 孔容积			
40-200Å	0.076	0.090	0.069
200-2000Å	0.186	0.166	0.125
2000-20,000Å	0.068	0.098	0.317
40-20,000Å	0.329	0.353	0.511
BET, m ² /gm	383	361	299
MSA, m ² /gm	71	76	57
ZSA, m ² /gm	312	285	242
Al ₂ O ₃ , 重量%	41.8	43.8	43.5
SiO ₂ , 重量%	52.8	50.8	51.2
Na ₂ O, 重量%	0.1	0.1	0.21
Fe ₂ O ₃ , 重量%	0.54	0.47	0.4
TiO ₂ , 重量%	0.85	0.83	0.79
P ₂ O ₅ , ppm	400	300	300
REO, 重量%	2.92	2.41	2.58

可以看出采用增加量的适当预粉碎的含水分层高岭土形成更高的孔容积和更宽的大孔。实施例 6 的产物的 SEM 图示于图 1 中。黑色区域是显然由得自分层颜料的基质的片的随机或“卡片屋”构造形成的大孔。夹在沸石的较大晶体中间的较小微粒已经明确鉴定为多铝红柱石晶体。覆盖或者衬于多铝红柱石基质上的较大晶体已经明确鉴定为 Y-沸石。

同时包含多铝红柱石和尖晶石形成三重孔径分布。尖晶石和多铝红柱石相固有的孔隙率可在汞孔容积数据中看到, 表明这些中孔基质没有被生长于其上的沸石阻塞。此结论由得自成品的氮滞后循环(图 2)中减少的体积证实(其中所用成品在 1500°F、100%蒸汽中气蒸了 4 小时)。示出了两个来自美国专利 5,395,809 的对比实施例。

实施例 7

此实施例描述使用粗和细基质高岭土的混合物用于较低表面积成分，该成分保持宽范围的大孔和优良的催化性能。

在生产规模的天然气直接焙烧回转煅烧器中进行一系列旨在将高岭土转化为多铝红柱石和硅石的短实验。在一种情形中，制造用于煅烧以形成美国专利 4,493,902 和 5,395,809 的 FCC 催化剂基质的册页型粘土 (NOKARBTM)，并且在操作的末尾提高煅烧炉的苛刻度以使多铝红柱石产率最大化。收集产物进行中试喷雾干燥。随后，制造 Ansilex93TM (A93)。颜料 A93 由灰色粘土制造 (该粘土 90% 的颗粒具有细于 1 μ m 的沉降法粒径)。将分级的含水高岭土喷雾干燥然后粉碎成低密度粉末。在进行 A93 生产之前，提高煅烧炉的苛刻度以最大可能地提高初产物的多铝红柱石含量，并对此产物 (“M93”) 取样。之后很久，确定试样实际上衍生自册页式粘土与超细含水高岭土的混合物。没能测定混合物的确切比例，但是 Fe₂O₃、SEM 和水孔容积的结果证实确实发生了相互混和。经 X-射线衍射测定约 58% 的 M93 转化为完全结晶多铝红柱石。

由与煅烧高岭土产物混合的 M93，通过在分批处理中在 Cowles 混合器中用水稀释 33.3 份 (以干物质为基础) LHT 含水颜料料浆，然后加入 66.7 份干 M93、连同足够的分散剂以制成流体混合物制造微球。混合物含 50% 的固形物但是表现出一些剩余膨胀性。将料浆供入带有轮式雾化器的喷雾干燥器 (雾化器具有一排圆形开孔)。在刚好位于雾化器上游的线上静态混合器的入口，将 4.1 份 (以 SiO₂ 计) SiO₂/Na₂O 为 2.88 的硅酸钠粘合剂溶液注入料浆。

煅烧微球以将含水高岭土转化为变高岭土但不到达其特征放热。Na₂O 含量为 1.40 重量%，酸可溶物为 14.72 重量%，APS 为 91 μ m，ABD 为 0.6gm/cc，孔径在 40 与 20,000Å 之间的孔的 Hg 孔容积为 0.520gm/cc。

实施例 8

用传统步骤（美国专利 4,493,902; 5,395,809）使实施例 7 的微球结晶 22 小时以形成 Y-沸石，结果示于表 3 中。

表 3

结晶	实施例 8
微球	实施例 7
结晶配方	
克 MS	170.0
晶种，克	109.7
N-BRAND，克	398.3
50%NaOH，克	76.5
H ₂ O，克	418.3
反应产物特性	
UCS, A	24.62
BET,m ² /gm	464
MSA,m ² /gm	82
ZSA,m ² /gm	382
辊筒，重量%/hr	12

如上对钠形式催化剂离子交换至含 1.75 重量%Na₂O 和 3.14 重量%REO，如上煅烧，随后如上进行铵交换至含 0.23 重量%Na₂O，之后如前所述煅烧至得到成品。在敞口石英管中以 1atm 的蒸汽在 1500°F 下气蒸该成品 4 小时。性质如表 4 中所示。

实施例 9

这是一个对比实施例。制得、分析并测试基本由美国专利 5,395,809 的方法制造的商业制备催化剂。

实施例 10

这是一个对比实施例。分析并测试名为“GDO”的 FCC 催化剂的试

样。还不详知其制造方法，但假定它是结合催化剂领域现状的代表（该结合催化剂制造时带有二水合氯化铝粘合剂并为终端裂解配有附加颗粒氧化铝）。

表 4

	实施例 8	实施例 9	实施例 10
USC, Å	24.47	24.53	24.57
辊筒, 重量%/hr	14	5	
ABD VF, gm/cc	0.59	0.75	0.70
40-100 Å, Hg PV	0.061	0.074	0.061
100-600 Å, Hg PV	0.139	0.024	0.073
600-20,000 Å, Hg PV	0.168	0.030	0.067
40-20,000 Å, Hg PV	0.368	0.129	0.201
BET, m ² /gm	377	402	222
MSA, m ² /gm	90	108	85
ZSA, m ² /gm	287	294	137
Al ₂ O ₃ , 重量%	40.30	31.9	50.7
SiO ₂ , 重量%	53.70	61.5	44.7
Na ₂ O, 重量%	0.23	0.28	0.14
Fe ₂ O ₃ , 重量%	0.69	0.27	0.62
TiO ₂ , 重量%	1.46	1.25	0.87
P ₂ O ₅	0.03	.08	0.1
REO, 重量%	2.85	3.00	1.96
以 100% 的蒸汽在 1500°F 下气蒸 4 小时后的性质			
BET, m ² /gm	249	241	133
MSA, m ² /gm	73.4	76	50
ZSA, m ² /gm	175.6	165	83
USC, Å	24.34	24.33	24.29

实施例 11

如美国专利 3,586,523 中所公开的，喷雾干燥得自灰色粘土沉积物的分级（沉降法，90%粒子的粒径<1μm）含水高岭土料浆并将其粉碎。然后在更高苛刻度下煅烧该物质从而将其转化至 50%至 80%至完全结晶的多铝红柱石（如 X-射线衍射线强度所测定，相对于如专利'902 中实施例 4 所述的已完全转化的高岭土）。该种物质（也叫做 M93）与对比物质的典型性质一并列于表 5 中。

用作 FCC 催化剂基质前体的优选煅烧高岭土所具有的 ISP 低于约 57%百分比固形物，更优选低于 55%固形物，最优选在 48-52%固形物范围内。也就是说，具有比现有技术中所用前体高的水孔容积。我们优选 90%颗粒的激光粒径小于约 10 μ m，从而可以形成适宜的微球。对可达性的最简单的测定是夯实堆积密度，并且其应当小于约 0.45gm/cc，更优选小于 0.40gm/cc。夯实堆积密度、疏松堆积密度、汞容积和 ISP 固含量相互之间都有所关联。

只要满足先前的需要，高岭土基物质可以具有任何值的多铝红柱石指标，但为了产生剩余中孔或微孔基质，它们必须已经基本上经过放热。当相关多铝红柱石晶体尺寸变动时，所得基质表面积和最可几孔径也平稳地变动。

表 5

煅烧产物的典型性质

性质	ISP	激光衍射 粒径	Hg 孔容积, 40-20,000Å 直径	夯实堆积 密度
单位	%固形物	90%<,um	cc/gm	Gm/cc
M93,实施例 11	48-52%	9-10um	1.4-1.5	0.38
M93,实施例 7	55%	7.89um	1.13	0.45
A93 尖晶石	48-52%	5-7um	1.45	0.3
Satintone 1	58%			0.48
来自 NOKARB®的 尖晶石,实施例 8	66%	19um	0.73	0.69
来自 Satintone 2 的 多铝红柱石,'902,实 施例 4 的方法	58.76%	10.66um	0.93	0.55
来自 A93 的多铝红 柱石 '902 方法: 2200°F, 7 小时	51.36%	9.66	1.159	0.53
CE 矿物多铝红柱石	77%	117	无孔	1.66

用分段式 Cowles 系统将本实施例的 M93 与 C211 分散剂一同连续加到 LHT 颜料分散在水中的料浆中。控制加入速度以使混合料浆含有 33 份 LHT 含水颜料,对应 67 份 48 至 50%固形物的 M93 煅烧基质前体。然后喷雾干燥该材料以形成微球。加入控制膨胀性和改进雾化所需的附加水。将料浆供给带有轮式雾化器的喷雾干燥器。在刚刚位于雾化器上游的线上静态混合器的入口,将 4 份(以 SiO_2 计) $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 为 2.88 的硅酸钠粘合剂溶液注入料浆。在直接焙烧回转煅烧器中煅烧所得微球以将混合物中的含水高岭土转化为变高岭土但不到达其特征放热。

Na_2O 含量为 1.73 重量%,酸可溶物为 16.23 重量%,APS 为 82um,ABD 为 0.47gm/cc,孔径在 40 与 20,000Å 之间的孔的 Hg 孔容积为

0.679gm/cc。

用约 950 加仑晶种、8612 加仑 30 重量%的再循环和浓缩的二硅酸钠、600 加仑 19%的 NaOH、938 加仑水、23897 磅上述微球以及另外 3259 磅变高岭土微球在工厂规模的反应器中使微球结晶，后一种微球基本上如 US3,647,718 所述制造。选择变高岭土的量以控制成品的孔隙率和辊筒磨耗严格符合规格。相信通过离心分离设备已大至除去第二种微球的残留物。

过滤、洗涤结晶产物以除去过量的母液，离子交换至含有约 2.5%Na₂O 和 3%REO，在回转煅烧器中煅烧以移动 Na 而基本不减小单位晶胞尺寸，再次铵交换至含约 0.2%Na₂O，然后再次煅烧以减小沸石单位晶胞尺寸。这些催化剂后处理的步骤是公知的，并且本发明对其仅仅是采用而不进行改变。

实施例 12

按照传统 FCC 催化剂的使用方法，将实施例 11 的催化剂供给 FCC 操作单元。该单元装配有新式进料喷嘴和提升管终端装置，并具有 2.0 至 2.5 秒的提升管接触时间。在引入实施例 11 的催化剂之后，观测到操作单元的转化率在恒定焦炭下提高了 3LV%。轻质烯烃增加的同时汽油产率也增加，最重要的是将塔底产物 API 重力降低至前所未见的水平。塔底产物裂化的改进是卓越的，因为其实现并未引起干气生成或 Δ 焦炭的代价。

一旦公开以上的内容，许多其他特征、改变以及改进对本领域的技术人员将变得明显。因此，将这种其他特征、改变和改进看作本发明的一部分，本发明的范围由以下权利要求限定。

图 1



图 2

