



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102812109 B

(45) 授权公告日 2015.01.07

(21) 申请号 201180014581.9

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011.03.08

CN 101163547 A, 2008.04.16, 说明书第6页第0025段至第16页第0063段.

(30) 优先权数据

61/315317 2010.03.18 US

CN 101163547 A, 2008.04.16, 说明书第6页第0025段至第16页第0063段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.09.18

US 5997728 A, 1999.12.07, 说明书第3栏第1行至第7栏最后一行.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/027571 2011.03.08

CN 1006445 B, 1990.01.17, 全文.

US 4405443 A, 1983.09.20, 全文.

CN 101511468 A, 2009.08.19, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/115785 EN 2011.09.22

审查员 周淑歌

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72) 发明人 Y. 苏 R. F. 沃姆斯贝彻尔 W-C. 程

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张萍 李炳爱

(51) Int. Cl.

C10G 11/00 (2006.01)

C10G 11/05 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

高轻质烯烃 FCC 催化剂组合物

(57) 摘要

公开了催化裂化催化剂组合物和用于将烃类裂化,以使轻质烯烃的制备最大化的方法。催化剂组合物包含在催化裂化条件下具有催化裂化活性的至少一种沸石,优选Y型沸石,所述沸石具有以与稀土金属的特定比例在该沸石上交换的少量的钇。与常规的含有镧的Y型沸石FCC催化剂相比,本发明的催化剂和方法在FCC工艺期间中提供增加的轻质烯烃产率和汽油烯烃产率。

1. 用于将烃类催化裂化,以使轻质烯烃的制备最大化的催化剂组合物,所述组合物包含在催化裂化条件下具有催化裂化活性的沸石,用钇和至少一种稀土金属交换所述沸石,其中在沸石上交换的钇的量为沸石的 1.75 重量 % 至 0.175 重量 %,在沸石上交换的钇与稀土金属的重量比率为 3 至 50。
2. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述沸石是八面沸石。
3. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述沸石是 Y 型沸石。
4. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述稀土金属是选自以下的金属:镧、具有 58 至 71 的原子序数的周期表的镧系金属、及其组合。
5. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中存在于所述催化剂组合物中的沸石的量为所述催化剂组合物的 10 重量 % 至 60 重量 %。
6. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中存在于所述催化剂组合物中的沸石的量为所述催化剂组合物的 20 重量 % 至 50 重量 %。
7. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中在沸石上交换的钇与稀土的重量比率为 3.5 至 20。
8. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物进一步包含粘土。
9. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物进一步包含至少一种 ZSM-5 轻质烯烃添加剂。
10. 权利要求 9 的催化剂组合物,其中所述 ZSM-5 轻质烯烃添加剂包含磷稳定的 ZSM-5 添加剂。
11. 权利要求 1 的催化剂组合物,其中所述沸石在流化催化裂化条件下具有催化裂化活性。
12. 将烃原料催化裂化为较低分子量的组分,以使轻质烯烃生产最大化的方法,所述方法包括在高温下使烃原料与裂化催化剂接触,由此形成较低分子量的烃组分,所述裂化催化剂包含(a)权利要求 1、3、7 和 9 中任一项所述的组合物。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述裂化催化剂进一步包含八面沸石。
14. 权利要求 13 的方法,其中所述沸石是 Y 型沸石。
15. 权利要求 12 的方法,其进一步包括从所述接触步骤中回收所述裂化催化剂并在再生区中处理用过的催化剂,以使所述催化剂再生。
16. 权利要求 12 的方法,其中使所述烃原料在流化催化裂化条件下与所述裂化催化剂接触。

高轻质烯烃 FCC 催化剂组合物

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2010 年 3 月 18 日提交的美国临时专利申请 No. 61/315317 的权益，通过引用将其公开内容并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及原料的催化转化，以制备烯烃。更具体而言，本发明涉及新颖的含有钇的催化裂化催化剂组合物、制备该催化剂组合物的方法和使用该催化剂组合物在催化裂化工艺期间制备高产率轻质烯烃的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 催化裂化是在商业上非常大规模应用的石油精炼工艺。使用流化催化裂化(FCC)工艺来制备大部分炼油厂石油产品。FCC 工艺通常涉及通过使重质烃原料在循环催化剂循环裂化工艺中与循环的可流化催化裂化催化剂存料(inventory)接触，来将该原料裂化成较轻质(lighter)的产物，所述催化剂存料由平均粒度为大约 20 微米至大约 150 微米、优选大约 50 微米至大约 100 微米的粒子组成。

[0006] 当通过在催化剂的存在下在高温下发生的反应将相对高分子量的烃原料转化为较轻质的产物时，发生催化裂化，其中在汽相中发生大部分转化或裂化。将原料转化为汽油、馏分油(distillate)和其它液态裂化产品，以及每分子具有四个或更少碳原子的较轻质气态裂化产物。该气体部分由烯烃组成，且部分由饱和烃组成。还产生塔底渣油(Bottoms)和焦炭。

[0007] 通常，可获得自现代的催化剂裂化装置(特别是流化催化裂化(FCC)装置)的产品分布是可接受的。但是，许多炼油厂需要增加轻质烯烃产品的量以及汽油产品的量和辛烷值的改进的催化裂化方法或工艺。同样合意的是在恒定或降低的焦炭水平下制备最少的塔底渣油。

[0008] FCC 催化剂通常由一系列极小的球形粒子组成。商业等级通常具有大约 20 微米至 150 微米、优选大约 50 微米至大约 100 微米的平均粒度。裂化催化剂由许多组分组成，其各自设计为增强催化剂的总体性能。FCC 催化剂通常由催化活性沸石、活性基质、粘土和粘合剂组成，所有这些组分并入单个粒子中。或者，该催化剂由具有不同功能的单独粒子的共混物组成。

[0009] 含有稀土交换的沸石的 FCC 催化剂具有广泛的商业用途，它们的一般技术性能是众所周知的。参见 Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Venuto 和 Habib, 1979 Marcel Dekker, Inc., 第 30-46 页。此外，包含用稀土交换的 Y 型沸石的 FCC 催化剂已经公开在众多专利中，包括美国专利 No. 3,436,357 和美国专利 No. 3,930,987。

[0010] 美国专利 No. 4,405,443 公开了用稀土交换，然后与钇和无机氧化物混合的沸石为硫氧化物提供吸收剂。

[0011] 美国专利 US 4,793,827 公开了包含稀土交换的 Y 型沸石的烃裂化催化剂，已经对

该催化剂进行离子交换,以提高该催化剂的钇含量。

[0012] 美国专利 No. 5,908,547 公开了含有钇的 Y 型沸石催化剂,其基本上不含稀土离子。

[0013] **发明概述**

[0014] 已经发现了含钇催化剂组合物,与常规的含镧催化裂化催化剂相比,其提供轻质烯烃的高产率。特别地,该催化裂化催化剂是流化催化裂化(FCC)催化剂。根据本发明的催化剂组合物基于在催化裂化条件下具有催化裂化活性的沸石催化组分(优选 Y 型沸石),该组分已经用特定比率的钇与除钇之外的至少一种稀土金属的组合交换。有利地,与使用常规的含镧 Y 型沸石 FCC 催化剂可获得的轻质烯烃的产率相比,本发明的含有钇 / 稀土的 FCC 催化剂在 FCC 工艺期间提供增加的轻质 C₂ 至 C₄ 烯烃的产率。意想不到地,根据本发明的含有钇 / 稀土的催化剂组合物提供增加的汽油烯烃产率和塔底渣油转化率,同时使轻质烯烃产率最大化。

[0015] 因此,本发明的一个优点在于提供新颖的含钇催化剂组合物,其促使在催化裂化工艺(特别是 FCC 工艺)期间获得高产率的轻质烯烃产率。

[0016] 本发明的另一个优点在于提供具有钇和至少一种稀土金属的特定组合的新颖 FCC 催化剂组合物,该组合物促使在 FCC 工艺期间获得高产率的轻质烯烃。

[0017] 本发明的再一个优点在于提供含有钇和稀土的 FCC 催化剂组合物,其促使在催化裂化工艺期间获得增加的汽油烯烃,由此提供具有增加的辛烷值的汽油产品。

[0018] 本发明的另一个优点在于提供高(产率)轻质烯烃(high light olefins)含钇 / 稀土 FCC 催化剂组合物,其在 FCC 工艺期间改善塔底渣油转化率。

[0019] 本发明的再一个优点在于提供与 ZSM-5 轻质烯烃添加剂组合的含有低量钇与稀土的 FCC 催化剂组合物,以便与常规的与 ZSM-5 轻质烯烃添加剂组合的含镧 FCC 催化剂相比促使获得(promote)增加的轻质烯烃和汽油烯烃产量。

[0020] 本发明的再一个优点在于提供制备根据本发明的含有钇 / 稀土的 FCC 催化剂的方法。

[0021] 本发明的再一个优点在于提供使用本发明的含有钇 / 稀土的催化剂组合物提高在 FCC 工艺期间制备的轻质烯烃的产率的方法。

[0022] 本发明的又一个优点在于提供在 FCC 工艺期间提高轻质烯烃的产率,同时提高汽油烯烃的产率和塔底渣油转化率的方法。

[0023] 本发明的又一个优点在于提供使用根据本发明的组合物和方法的改善的 FCC 工艺。

[0024] 下面更详细地描述本发明的这些方面和其它方面。

[0025] **发明详述**

[0026] 本发明包括以下发现:在沸石裂化组分上与相对少量的与稀土组合的钇的交换提供能够在 FCC 工艺期间产生增加的轻质烯烃产率的催化剂组合物,所述沸石裂化组分在催化裂化条件下(特别是在流化催化裂化(FCC)条件下)具有催化裂化活性。已经发现,在催化裂化活性沸石上交换的特定比率的钇与稀土协同起作用,以提供提高的轻质烯烃产率,同时使汽油烯烃的产率最大化。

[0027] 对本发明而言,术语“轻质烯烃”在本文中用于指 C₂ 至 C₄ 烯烃,例如乙烯、丙烯和

丁烯。

[0028] 对本发明而言，术语“汽油烯烃”在本文中用于指提高汽油产品中的辛烷值的 C₅ 至 C₁₂ 烯烃。

[0029] 钇是常常在稀土矿中发现的金属，有时称为稀土金属。具体而言，钇本身不被认为是稀土金属。钇具有 39 的原子序数，因此在元素周期表上不属于原子序数为 57 至 71 的稀土分组。该原子序数范围内的金属包括镧(原子序数 57)和镧系金属。参见 Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 第 11 版, (1987)。因此术语“稀土”或“稀土金属”在下文中用来表示在元素周期表中原子序数为 57 的镧、在元素周期表中原子序数为 58 至 71 的镧系金属、它们的相应氧化物及其组合。通常，稀土金属是选自镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱、镥及其组合的金属。

[0030] 术语“钇化合物”在本文中用来不仅指化合物形式的钇(例如钇盐)，也指钇阳离子形式(如在沸石上交换的钇阳离子形式)的钇。除非另外说明，术语“钇化合物”和术语“钇”可互换使用。除非在本文中另外表示，钇或钇化合物的重量测量(值)指在本领域常规使用的元素分析技术(包括但不限于感应耦合等离子体(ICP)分析方法)中以氧化钇(Y₂O₃)报道的重量测量(值)。

[0031] 对于本发明而言，术语“钇 / 稀土催化剂组合物”和“钇 / 稀土催化剂”在本文中可互换地用于指根据本发明的含有钇和稀土的催化剂组合物。

[0032] 有用于本发明组合物的沸石裂化组分可以是在催化裂化条件(特别是流化催化裂化条件)下具有催化裂化活性的任何沸石。该沸石组分包括多种适用于此目的的沸石。合适的沸石包括大孔结晶铝硅酸盐沸石，如合成八面沸石，即 Y 型沸石、X 型沸石和 β 沸石，以及其热处理(煅烧)的衍生物。沸石裂化组分优选为合成八面沸石，如 Y 型沸石。该沸石最优选为超稳定 Y 型沸石(USY)，如美国专利 No. 3,293,192 中公开的 USY。

[0033] 同样在本发明范围内的是，沸石裂化组分是使用粘土(例如高岭石或偏高岭石粘土(metakaolinite clay))合成的沸石。例如，该沸石可以是通过在碱性条件下用二氧化硅源处理制备的一种沸石。制造此类沸石的方法是已知的，并描述在美国专利 3,459,680(通过引用将其内容并入本文)中。从粘土制造沸石的其它方法还公开在美国专利 4,493,902 和 6,656,347 中，通过引用将其内容并入本文。

[0034] 根据本发明，沸石裂化组分部分被钇和至少一种稀土的组合交换。钇和稀土可以使用常规方法单独或同时在沸石上交换。在优选实施方案中，在添加任何任选组分之前将钇直接交换到沸石上。这种实施方案可以在包含可溶性钇盐的水性交换浴中进行。合适的水溶性盐包括钇的卤化物(例如氯化物、溴化物、氟化物和碘化物)、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐和乙酸盐。以足以在沸石上提供所需的钇浓度的浓度使用这种实施方案的水溶性盐。钇化合物可以基本上由钇组成，或者钇化合物可以包含含钇和稀土的部分。另外，稀土可以在包含水溶性稀土盐(例如卤化物(例如氯化物、溴化物和碘化物)、硝酸盐、硫酸盐和乙酸盐)的水性交换浴中单独在沸石上交换。

[0035] 在沸石裂化组分上交换的钇的量通常为该沸石的大约 1.75 重量 % 至大约 0.175 重量 %。在沸石上交换的钇的量优选为该沸石的大约 1.50 重量 % 至大约 0.20 重量 %；最优选为该沸石的大约 1.40 重量 % 至大约 0.30 重量 %。通常，在沸石上交换的钇与稀土的比率 为 3 至 50，优选为 3.5 至 20。如本领域技术人员将理解的那样，在沸石上交换的稀土的量

将根据在沸石上交换的钇的量和所需的钇与沸石的比率而变化。例如，当用 1.75 重量 % 的钇交换该沸石，且钇与稀土的比率为 3 至 50 时，在沸石上的稀土的量将为大约 0.583 重量 % 至大约 0.035 重量 %。但是，通常，在沸石裂化组分上交换的钇与稀土的总量为大约 2.33 重量 % 或更少，优选为大约 0.20 重量 % 至大约 2.0 重量 %。

[0036] 钇 / 稀土交换的沸石裂化组分还可以被金属和铵和 / 或酸离子的组合交换。还预期，沸石组分可以包含沸石的混合物，例如与丝光沸石和 ZSM 型沸石组合的合成八面沸石。通常，沸石裂化组分包含大约 10 重量 % 至大约 60 重量 % 的裂化催化剂。钇 / 稀土交换的沸石裂化组分优选占催化剂组合物的大约 20 重量 % 至大约 50 重量 %、最优选大约 30 重量 % 至大约 55 重量 %。

[0037] 本发明的催化剂可任选包括填料，例如粘土。虽然高岭土是优选的粘土组分，还预期在本发明催化剂中可任选包括其他粘土，例如改性高岭土（例如偏高岭土）。当使用时，粘土组分通常占催化剂组合物的大约 10 重量 % 至大约 90 重量 %、优选大约 20 重量 % 至大约 80 重量 %、最优选大约 30 重量 % 至大约 70 重量 %。

[0038] 任选地，本发明的催化剂组合物还可包含至少一种或更多种基质材料。任选存在于本发明的催化剂中的合适的基质材料包括但不限于氧化铝、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝及其组合。基质材料可以以该催化剂组合物的大约 10 重量 % 至大约 90 重量 %、优选大约 30 重量 % 至大约 70 重量 % 的量存在于本发明催化剂中。还在本发明的范围内的是，基质材料还含有粘合剂。合适的粘合剂包括但不限于二氧化硅溶胶、氧化铝溶胶、硅酸钠、胶溶氧化铝及其组合。粘合剂通常以催化剂组合物的大约 5 重量 % 至大约 30 重量 % 的量存在。

[0039] 进一步在本发明的范围内的是，本发明的催化剂组合物可以与常规用于催化裂化工艺（特别是 FCC 工艺）中的其它添加剂组合使用，所述添加剂例如 SO_x 减少添加剂、NO_x 减少添加剂、汽油硫减少添加剂、CO 燃烧促进剂、用于制备轻质烯烃的添加剂等。

[0040] 在本发明的优选实施方案中，本发明的含有钇 / 稀土的催化剂与单独的颗粒状 ZSM-5 轻质烯烃添加剂组合使用。通常在用于制备轻质烯烃的 FCC 工艺中使用的任何常规的含 ZSM-5 的轻质烯烃添加剂有用于本发明。通常，该添加剂包含尺寸为大约 20 微米至大约 150 微米、优选大约 50 微米至大约 100 微米的粒子，并包含大约 10 重量 % 至 50 重量 % 的 ZSM-5。任选地，该添加剂可以进一步包含基质、粘合剂和 / 或粘土。优选的 ZSM-5 轻质烯烃添加剂包括但不限于由 Grace Davison（在 Columbia, Maryland 的 W. R. Grace & Co. - Conn 的分公司）制造并销售的 OlefinsMax® 和 OlefinsUltra®。有用于本发明的用于制备轻质烯烃的其它含有 ZSM-5 的添加剂包括但不限于以下列商标销售的添加剂：Z-CAT PLU®、ISOCAT®、Z-CAT HP™、ZMX®、ZOOM®、PENTACAT™、PROPLYMAX™、ISOCAT HP™、SUPER Z™、PENTACAT HP™、PENTACAT PLUS™、OCTAMAX™、OCTAMAX HP™、K-1000™、K-2000™、BOOST™、IsoBOOST™ 和 MOA™。在本发明的优选实施方案中，该 ZSM-5 添加剂是磷稳定的 ZSM-5 添加剂，例如美国专利 6,916,757 中所公开的，通过引用将其公开内容并入本文。优选地，ZSM-5 轻质烯烃添加剂以催化剂组合物的大约 0.2 重量 % 至大约 30 重量 % 的量使用。

[0041] 本发明催化剂的粒度和磨损性能影响在催化裂化装置中的流化性能，并确定催化剂多好地保留在商业装置中，尤其在 FCC 装置中。本发明的催化剂组合物通常具有大约 20 微米至大约 150 微米、更优选大约 50 微米至大约 100 微米的平均粒度。如通过 Davison 磨损指数（DI）所测量的，本发明催化剂的磨损性能通常具有低于 20、更优选低于 10、最优选

低于 8 的 DI 值。

[0042] 通常,可以通过以下方法制备根据本发明的催化剂组合物:形成包含 30 至 50 重量份的钇 / 稀土交换的沸石裂化组分和任选大约 0 至大约 70 重量 % 的粘土、基质和粘合剂材料的水性浆料。将该水性浆料碾磨,以获得均匀或基本均匀的浆料。或者,在形成浆料之前,碾磨形成该浆料的组分。随后将该浆料混合,以获得均匀或基本均匀的浆料。

[0043] 随后使用常规喷雾干燥技术,使该水性浆料经受喷雾干燥步骤。在优选的实施方案中,在大约 220°C 至大约 370°C 的喷雾干燥器入口温度和大约 135°C 至大约 180°C 的喷雾干燥器出口温度下,将该浆料喷雾干燥。喷雾干燥的催化剂可“原样”用作成品催化剂,或者可以在使用前将其煅烧。当煅烧时,在大约 250°C 至大约 800°C 的温度下煅烧催化剂粒子,持续大约 4 小时至大约 10 秒的时期。优选地,在大约 350°C 至 600°C 的温度下煅烧催化剂粒子大约 2 小时至 10 秒。

[0044] 本发明的含有钇 / 稀土的裂化催化剂组合物尤其有用于 FCC 工艺,以便与基于镧交换的沸石催化裂化活性组分的常规裂化催化剂组合物相比,提供提高的轻质烯烃产率。与基于镧交换的 Y 型沸石的 FCC 催化剂组合物相比,使用本发明催化剂可以获得最多大约 15%、优选大约 0.7 至大约 12% 的提高的轻质烯烃产率。本发明的钇 / 稀土催化剂组合物有利地提高了轻质烯烃的产率,同时提高了汽油烯烃的产率,由此提高了所获得的汽油产品的辛烷值。此外,在使用本发明的含有钇 / 稀土的催化剂组合物的 FCC 工艺期间获得了提高的塔底渣油转化率。

[0045] 对于本发明而言,短语“催化裂化条件”在本文中用于指典型催化裂化工艺的条件,所述典型催化裂化工艺几乎总是 FCC 工艺,其中使催化裂化催化剂的循环存料(circulating inventory)与重质烃原料在高温下接触,以将该原料转化为较低分子量的化合物。

[0046] 术语“催化裂化活性”在本文中用于指沸石催化烃类在催化裂化条件下(特别在流化催化裂化条件下)转化为较低分子量化合物的能力。

[0047] 本发明的裂化催化剂组合物特别有用于常规的 FCC 工艺或其中将烃原料裂化为较低分子量化合物的其它催化裂化工艺。稍微简言之,FCC 条件涉及通过在高温下,在循环催化剂循环裂化工艺中,使重质烃原料与循环的可流化催化裂化催化剂存料(由粒度为大约 20 微米至大约 150 微米、优选大约 50 微米至大约 100 微米的粒子组成)接触来裂化该原料,以形成较低分子量的烃组分。这些相对高分子量的烃原料的催化裂化导致产生较低分子量的烃产物。循环 FCC 工艺中的重要步骤是:

[0048] (i) 在催化裂化条件下操作的催化裂化区(通常为提升管裂化区)中,通过使进料与热源、再生的裂化催化剂接触来催化裂化进料,以产生包含裂化产物和废催化剂的流出物,所述废催化剂含有焦炭与可汽提烃;

[0049] (ii) 将流出物排放,并分离(通常在一个或更多个旋风分离器中)为富含裂化产物的气相和包含废催化剂的富含固体的相;

[0050] (iii) 将气相作为产品移出,并在 FCC 主塔及其相连的侧塔(side columns)中分馏,以形成包括汽油的气体和液体裂化产物;

[0051] (iv) 通常用蒸汽汽提废催化剂,以便从该催化剂中去除吸留的烃类,次后在催化剂再生区中将汽提的催化剂再生,以制备热的再生的催化剂,随后将其循环到裂化区,用于

裂化进一步量的进料。

[0052] 典型的 FCC 工艺在大约 480°C 至大约 570°C、优选大约 520°C 至大约 550°C 的反应温度下实施。将包含烃蒸汽和含有碳质材料或焦炭的裂化催化剂的反应器流出物转移到分离区，在分离区中，将废催化剂从烃蒸汽中去除，并在再生之前将其在汽提区中汽提。汽提区可合适地保持在大约 470°C 至大约 560°C（优选大约 510°C 至大约 540°C）范围内的温度下。

[0053] 再生区温度将根据特定的 FCC 装置而变化。如本领域所众所周知的，催化剂再生区可以由单个或多个反应器容器组成。通常，再生区温度为大约 650°C 至大约 760°C、优选大约 700°C 至大约 730°C。

[0054] 可以将本发明的裂化催化剂组合物添加到循环 FCC 催化剂存料中，同时正在进行该裂化工艺，或它们可以在 FCC 操作启动时存在于该存料中。如本领域技术人员将理解的，催化剂粒子或者可以直接添加到 FCC 裂化设备的裂化区、添加到 FCC 裂化设备的再生区或在 FCC 工艺中任何其它合适的点添加。

[0055] 也在本发明的范围内的是，使用单独的或与其它常规 FCC 催化剂组合的本发明裂化催化剂组合物，所述其它常规 FCC 催化剂包括例如，如 Venuto 和 Habib 的开创性 (seminal) 综述 (Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1) 中以及在许多其他来源 (如 Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1) 中所描述的含有八面沸石裂化组分的基于沸石的催化剂。该 FCC 催化剂通常由以下成分组成：粘合剂 (通常为二氧化硅、氧化铝或二氧化硅 - 氧化铝)、Y 型沸石酸性位点活性组分、一种或更多种基质氧化铝和 / 或二氧化硅 - 氧化铝、和粘土 (如高岭土)。

[0056] 本发明的钇 / 稀土催化剂可用于裂化任何典型的烃原料，包括但不限于加氢处理的进料、真空瓦斯油 (VGO)、残油、常压塔底渣油、焦化瓦斯油及其组合等。

[0057] 为了进一步阐述本发明及其优点，给出下列具体实施例。给出实施例作为要求保护的本发明的具体阐述。但应理解，本发明不限于实施例中陈述的具体细节。

[0058] 除非另有规定，在实施例以及说明书其余部分中提到固体组成或浓度的所有份数和百分比均按重量计。但是，除非另有规定，在实施例以及说明书其余部分中提到气体组成的所有份数和百分比均按摩尔计或按体积计。

[0059] 此外，说明书或权利要求书中记载的任何数值范围，例如表示性能、测量单位、条件、物理状态或百分比的特定集合的范围，意欲通过引用或其它方式在本文中字面上明确并入落在此类范围内的任何数值，包括在如此记载的任何范围内的数值的任何子集。

实施例

[0060] “CPS”在本文中用于表示循环丙烯蒸汽失活程序，除了蒸汽失活效果之外，其还使用丙烯和空气模拟 REDOX 过程 (参见 American Chemical Society Symposium Series, No. 634, 第 171–183 页 (1996))。

[0061] “ACE”在本文中用于表示如美国专利 No. 6,069,012 中所描述的 Advanced Cracking Evaluation Test (高级裂化评价试验)，通过引用将所述参考文献并入本文。

[0062] 本文中所指出的表面积通过氮气 BET 方法测量，通过 ICP 分析实施化学分析，根据

National Institute of Science and Technology 标准标准化。

[0063] “DCR”在本文中用于指戴维逊循环提升管。在下列论文中已经公布了对 DCR 的描述 :G. W. Young, G. D. Weatherbee 和 S. W. Davey, “Simulating Commercial FCCU Yields with the Davison Circulating Riser Pilot Plant Unit”, National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52 ;G. W. Young, “Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory”, in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee 和 M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, 第 76 卷, 第 257 页, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8。

[0064] 实施例 1

[0065] 如下制备基础催化剂(base catalyst)(催化剂A):6954 克(按干物质计为 1919 克)的低苏打(low soda)USY 的水溶液、3478 克(按干物质计为 800 克)的碱式氯化铝(aluminum chlorohydrol)、947 克(按干物质计为 500 克)氧化铝和 2118 克(按干物质计为 1800 克)粘土和 370 克(按干物质计为 100 克)钇溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟,以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能显示在下表 1 中。

[0066] 实施例 2

[0067] 如下制备根据本发明的催化剂(催化剂B):6954 克(按干物质计为 1919 克)的低苏打 USY 的水溶液、3478 克(按干物质计为 800 克)的碱式氯化铝、947 克(按干物质计为 500 克)氧化铝和 2118 克(按干物质计为 1800 克)粘土和 77 克(按干物质计为 17.6 克)钇浓缩溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能显示在下表 1 中。

[0068] 实施例 3

[0069] 如下制备根据本发明的催化剂(催化剂C):5856 克(按干物质计为 1616 克)的低苏打 USY 的水溶液、3043 克(按干物质计为 700 克)的碱式氯化铝、947 克(按干物质计为 500 克)氧化铝和 2588 克(按干物质计为 2200 克)粘土和 77 克(按干物质计为 17.6 克)钇浓缩溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能显示在下表 1 中。

[0070] 表 1

[0071]

描述	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
钇 /Z*, 重量 %		0.92	1.09
钇 / 稀土比率 **		3.5	3.7
Al ₂ O ₃ , % :	43.5	42.4	43.1
Na ₂ O, % :	0.39	0.37	0.36
REO(稀土氧化物), % :	1.99	0.11	0.10
La ₂ O ₃ , % :	1.88	0.09	0.08

$\text{Y}_2\text{O}_3, \%$	0.00	0.39	0.37
孔体积, cm^3/g :	0.44	0.45	0.44
表面积 (m^2/g) - SA	333	342	301
沸石表面积 (m^2/g) - ZSA	276	281	242
基质表面积 (m^2/g) - MSA	57	61	59

[0072] * 钇 / Z 定义为重量 % Y_2O_3 / 沸石输入量 (input)

[0073] ** 钇 / 稀土比率定义为重量 % Y_2O_3 / 重量 % ReO

[0074] 实施例 4

[0075] 评价催化剂 A、B 和 C 在 FCC 工艺期间增加轻质烯烃的能力。使用 CPS, 在 1450° F (788° C) 下使催化剂失活 20 小时。在失活后, 使用 ACE 测试催化剂。

[0076] 对于评价而言, 如下表 2 中所描述的, 使用商业 FCC 进料。

[0077] 表 2

[0078] 进料性能

[0079]	苯胺点	196
	API Gravity @ 60° F	25.5
	硫 重量 %	0.369
	总氮 重量 %	0.12
	碱性氮 重量 %	0.05
	康拉逊残炭 重量 %	0.68
	K 因子	11.94
	比重 @ 60° F	0.901
	折射率	1.503
	平均分子量	406
	芳香环碳, Ca 重量 %	18.9
	环烷碳, Cn 重量 %	17.4
	链烷碳, Cp 重量 %	63.6
	蒸馏, 初馏点, $^\circ \text{F}$	
	IBP	307
	进料 5%	513
	进料 10%	607
	进料 20%	691
	进料 30%	740
	进料 40%	782
	进料 50%	818
	进料 60%	859
	进料 70%	904
	进料 80%	959
	进料 90%	1034
	进料 95%	1103
	FBP	1257

[0080] 结果记录在下表 3 中。

[0081] 表 3

[0082]

转化率	74		
描述	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
催化剂与油的比率	7.4	7.2	7.2
氢	0.05	0.05	0.06
乙烯	0.5	0.6	0.5
丙烯	4.7	5.1	4.9
总 C3's	5.4	5.8	5.7
总 C4=s	6.5	7.2	7.1
异丁烷	4.0	4.1	3.9
总 C4s	11.5	12.2	11.9
汽油	53.0	51.7	52.3
LCO	19.7	20.0	20.1
塔底渣油	6.3	6.0	5.9
焦炭	2.6	2.7	2.5
链烷烃	36.8	35.1	34.7
异链烷烃	32.9	31.4	30.9
烯烃	23.4	25.6	26.0
环烷烃	10.5	10.0	10.3
芳族化合物	29.3	29.3	29.1
RON*	90.6	91.5	91.4
MON**	79.7	80.1	80.0

[0083] *RON :研究法辛烷值

[0084] **MON :马达法辛烷值

[0085] 表 3 显示,与含镧基础催化剂(催化剂 A)相比,根据本发明的含有钇 / 稀土的催化剂(催化剂 B 和 C)制备了增加量的 C₃ 和 C₄ 轻质烯烃和汽油烯烃。

[0086] 实施例 5

[0087] 如下制备基础催化剂(催化剂 D):8418 克(按干物质计为 2323 克)的低苏打 USY 的水溶液、3696 克(按干物质计为 850 克)的碱式氯化铝、379 克(按干物质计为 200 克)氧化铝和 1941 克(按干物质计为 1650 克)粘土和 222 克(按干物质计为 60 克)镧溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能显示在下表 4 中。

[0088] 实施例 6

[0089] 如下制备根据本发明的催化剂(催化剂 E):8418 克(按干物质计为 2323 克)的低苏打 USY 的水溶液、3696 克(按干物质计为 850 克)的碱式氯化铝、379 克(按干物质计为 200 克)氧化铝和 1941 克(按干物质计为 1650 克)粘土和 92 克(按干物质计为 21.0 克)钇浓缩溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能记录在下表 4 中。

[0090] 实施例 7

[0091] 如下制备根据本发明的催化剂(催化剂 F):8418 克(按干物质计为 2323 克)的低苏打 USY 的水溶液、3696 克(按干物质计为 850 克)的碱式氯化铝、379 克(按干物质计为 200 克)氧化铝和 1941 克(按干物质计为 1650 克)粘土和 46 克(按干物质计为 10.5 克)钇浓缩

溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度，并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能记录在下表 4 中。

[0092] 表 4

[0093]

描述	催化剂 E	催化剂 F	催化剂 D
钇 /Z*, 重量 %	0.91	0.46	-
钇 / 稀土比率 **	9.0	5.0	-
Al ₂ O ₃ , % :	43.76	43.69	42.71
Na ₂ O, % :	0.50	0.51	0.46
REO(稀土氧化物), % :	0.05	0.05	1.20
La ₂ O ₃ , % :	0.05	0.05	1.14
Y ₂ O ₃ , %	0.45	0.25	0.01
孔体积, cm ³ /g :	0.48	0.48	0.48
表面积 (m ² /g)-SA	373	368	378
沸石表面积 (m ² /g)-ZSA	321	315	325
基质表面积 (m ² /g)-MSA	52	53	53

[0094] * 钇 / Z 定义为重量 % Y₂O₃ / 沸石输入量

[0095] ** 钇 / 稀土比率定义为重量 % Y₂O₃ / 重量 % ReO

[0096] 实施例 8

[0097] 评价催化剂 E、F 和 D 在 FCC 工艺期间增加轻质烯烃的能力。使用 CPS, 在 1450° F (788°C) 下使催化剂失活 20 小时。在失活后, 在 DCR 中测试催化剂。

[0098] 对于评价而言, 如表 2 中所描述的, 使用商业 FCC 进料。

[0099] 结果记录在下表 5 中。

[0100] 表 5

[0101]

转化率	71		
描述 :	催化剂 E	催化剂 F	催化剂 D
催化剂与油的比率	5.4	6.6	5.5
H2 产率重量 %	0.03	0.03	0.03
C2= 重量 %	0.7	0.6	0.6
总 C3 重量 %	4.8	4.8	4.7
C3= 重量 %	4.2	4.1	4.1
总 C4 重量 %	9.1	9.3	9.0
总 C4= 重量 %	6.9	7.0	6.7
汽油重量 %	53.1	52.8	53.0
链烷烃	3.1	3.2	3.2
异链烷烃	19.4	19.6	20.0
芳族化合物	26.4	25.6	26.1
环烷烃	11.9	11.8	12.1
烯烃	39.6	39.8	38.7
G-ConRON*EST	92.8	92.7	92.5
G-ConMON**EST	79.0	79.0	78.9
LCO 重量 %	20.2	20.0	20.1
塔底渣油重量 %	8.7	8.8	8.8
焦炭重量 %	2.1	2.2	2.1

[0102] *RON :研究法辛烷值

[0103] **MON :马达法辛烷值

[0104] 表 5 显示,与含镧基础催化剂(催化剂 D)相比,根据本发明的含有钇 / 稀土的催化剂(催化剂 E 和 F)制备了增加量的 C₃ 和 C₄ 轻质烯烃和汽油烯烃。

[0105] 实施例 9

[0106] 如下制备催化剂(对比催化剂 G):7869 克(按干物质计为 2171 克)的低苏打 USY 的水溶液、3696 克(按干物质计为 850 克)的碱式氯化铝和 2352 克(按干物质计为 1999 克)粘土和 35 克(按干物质计为 8.0 克)纯钇溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C)下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能记录在下表 6 中。

[0107] 实施例 10

[0108] 如下制备催化剂(催化剂 H):7869 克(按干物质计为 2171 克)的低苏打 USY 的水溶液、3696 克(按干物质计为 850 克)的碱式氯化铝和 2352 克(按干物质计为 1999 克)粘土和 35 克(按干物质计为 8.0 克)钇浓缩溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C)下煅烧 1 小时。该催化剂的化学和物理性能记录在下表 6 中。

[0109] 表 6

描述:	Catalyst G 对比	Catalyst H
钇/Z*, % 钇/稀土比率**		0.49 4.2
Al ₂ O ₃ , %:	42.70	43.62
Na ₂ O, %:	0.39	0.46
ReO(稀土氧化物), %:	0.02	0.05
La ₂ O ₃ , %:	0.02	0.05
Y ₂ O ₃ , %	0.18	0.21
孔体积, cm ³ /g:	0.46	0.47
表面积(m ² /g)-SA	347	344
沸石表面积(m ² /g)-ZSA	284	285
基质表面积(m ² /g)-MSA	63	59

[0111] * 钇 / Z 定义为重量 % Y₂O₃ / 沸石输入量

[0112] ** 钇 / 稀土比率定义为重量 % Y₂O₃ / 重量 % ReO

[0113] 实施例 11

[0114] 评价如实施例 9 中制备的对比催化剂 G 和如实施例 10 中制备的催化剂 H 在 FCC 工艺期间增加轻质烯烃的能力。使用 CPS, 在 1465° F (796°C)下使催化剂失活 20 小时。在失活后, 使用 ACE 测试催化剂。

[0115] 对于评价而言,如上表 2 中所描述的,使用商业 FCC 进料。

[0116] 结果记录在下表 7 中。

[0117] 表 7

转化率	74	
催化剂与油的比率	催化剂 G (对比, 纯钇)	催化剂 H (钇加上稀土)
氢	0.05	0.04
乙烯	0.5	0.5
丙烯	4.5	4.6
总 C3's	5.2	5.2
总 C4='s	6.6	6.9
异丁烷	3.3	3.2
总 C4's	10.8	10.8
汽油	50.2	50.6
LCO	22.1	22.2
塔底渣油	7.9	7.8
焦炭	2.4	2.4
链烷烃	31.7	30.6
异链烷烃	28.0	27.0
烯烃	27.3	29.5
环烷烃	11.5	11.4
芳族化合物	29.1	28.1
RON*	91.5	91.8
MON**	79.5	79.6

[0119] *RON :研究法辛烷值

[0120] **MON :马达法辛烷值

[0121] 表 7 显示,与不含稀土但仅含钇的对比催化剂 G 相比,根据本发明的含有钇 / 稀土的催化剂(催化剂 H)制备了增加量的 C₃ 和 C₄ 轻质烯烃和汽油烯烃。

[0122] 实施例 12

[0123] 将如实施例 8 中制备的对比催化剂 G 与 4 重量 % 的 OlefinsUltra[®] (由 Grace Davison (在 Columbia, Md 的 W. R. Grace & Co. - Conn 的分公司)制造并销售的商业含 ZSM-5 烯烃添加剂)共混。

[0124] 实施例 13

[0125] 将如实施例 9 中制备的催化剂 H 与 4 重量 % 的 OlefinsUltra[®] (由 Grace Davison (在 Columbia, Md 的 W. R. Grace & Co. - Conn 的分公司)制造并销售的商业含 ZSM-5 烯烃添加剂)共混。

[0126] 实施例 14

[0127] 评价如实施例 12 和实施例 13 中制备的催化剂共混物在 FCC 工艺期间增加轻质烯烃的能力。使用 CPS, 在 1465° F (788°C) 下使催化剂失活 20 小时。在失活后, 使用 ACE 测试催化剂。

[0128] 对于评价而言,如上表 2 中所描述的,使用商业 FCC 进料。

[0129] 结果记录在下表 8 中。

[0130] 表 8

[0131]

转化率	70	
	催化剂 G (纯钇) + ZSM-5	催化剂 H+ZSM-5
催化剂与油的比率	5.6	6.0
氢	0.04	0.04
乙烯	0.8	0.8
丙烯	8.7	9.3
总 C3's	9.7	10.2
总 C4=s	8.8	9.6
异丁烷	4.3	4.0
总 C4s	14.1	14.5
汽油	42.6	41.5
LCO	21.8	22.1
塔底渣油	8.2	7.9
焦炭	2.3	2.3
链烷烃	28.7	27.5
异链烷烃	25.2	24.0
烯烃	28.4	30.5
环烷烃	10.5	10.3
芳族化合物	31.8	31.2
RON*	93.4	93.6
MON**	80.8	80.7

[0132] *RON :研究法辛烷值

[0133] **MON :马达法辛烷值

[0134] 表 8 显示,与 ZSM-5 添加剂与仅含钇的对比催化剂 G 的组合相比,使用与 ZSM-5 轻质烯烃添加剂组合的根据本发明的钇 / 稀土催化剂制备了增加量的 C₃ 和 C₄ 轻质烯烃和汽油烯烃。

[0135] 实施例 15

[0136] 如下制备对比催化剂 I :6954 克(按干物质计为 1919 克)的低苏打 USY 的水溶液、3478 克(按干物质计为 800 克)的碱式氯化铝、947 克(按干物质计为 500 克)的氧化铝和 2118 克(按干物质计为 1800 克)粘土和 307 克(按干物质计为 70.0 克)钇浓缩溶液按上述次序添加并混合大约 10 分钟以形成水性浆料。将该浆料在 Drais 研磨机中研磨以降低粒度,并在 Bowen 喷雾干燥器中在 343°C 的入口温度下喷雾干燥。将喷雾干燥的粒子在 1100° F (593°C) 下煅烧 1 小时。催化剂的化学和物理性能记录在下表 9 中。

[0137] 表 9

描述:		催化剂 I (对比)
	钇/Z*, 重量 %	3.68
	钇/REO 比率**	5.8
	Al ₂ O ₃ , %:	43.77
[0138]	Na ₂ O, %:	0.36
	REO(稀土的氧化物), %:	0.23
	La ₂ O ₃ , %:	0.20
	Y ₂ O ₃ , %	1.33
	孔体积, cm ³ /g:	0.45
	表面积(m ² /g)-SA	338
	沸石表面积(m ² /g)-ZSA	282
	基质表面积(m ² /g)-MSA	56

[0139] * 钇 / Z 定义为重量 % Y₂O₃ / 沸石输入量

[0140] ** 钇 / REO 比率定义为重量 % Y₂O₃ / 重量 % REO

[0141] 实施例 16

[0142] 评价如实施例 1 中制备的基础催化剂 A、如实施例 15 中制备的对比催化剂 I 和实施例 2 中制备的催化剂 B 在 FCC 工艺期间中增加轻质烯烃的能力。使用 CPS, 使催化剂在 1450° F (788°C) 下失活 20 小时。在失活后, 使用 ACE 测试催化剂。

[0143] 为了评价目的, 如上表 2 中所描述, 使用商业 FCC 进料。

[0144] 结果记录在下表 10 中。

[0145] 表 10

转化率	74		
描述	催化剂 A	催化剂 I 对比	催化剂 B
催化剂与油的比率	7.4	4.7	7.2
氢	0.05	0.04	0.05
乙烷	0.5	0.5	0.6
丙烯	4.7	4.6	5.1
总 C3's	5.4	5.4	5.8
总 C4's	6.5	6.0	7.2
异丁烷	4.0	4.5	4.1
总 C4s	11.5	11.6	12.2
汽油	53.0	52.8	51.7
LCO	19.7	19.5	20.0
塔底渣油	6.3	6.5	6.0
焦炭	2.6	2.7	2.7
链烷烃	36.8	39.2	35.1
异链烷烃	32.9	35.2	31.4
烯烃	23.4	19.5	25.6
环烷烃	10.5	11.0	10.0
芳族化合物	29.3	30.4	29.3
RON*	90.6	89.9	91.5
MON**	79.7	79.7	80.1

[0146] [0147] *RON :研究法辛烷值

[0148] **MON :马达法辛烷值

[0149] 表 10 表明,与钇浓度为沸石的大约 1.75 重量 % 至大约 0.175 重量 % 的本发明的催化剂(催化剂 B)相比,钇浓度大于 1.75 重量 % 的对比催化剂 I 制备较少的 C₃、C₄ 和汽油烯烃。