

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 29/40 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510002414.9

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1806917A

[22] 申请日 2005.1.20

[21] 申请号 200510002414.9

[71] 申请人 石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路

[72] 发明人 赵震 陆江银 徐春明 段爱军

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司  
代理人 黄健

权利要求书 2 页 说明书 12 页

### [54] 发明名称

ZSM-5 系列催化剂的活化及其催化碳四烷烃裂解生产低碳烯烃的方法

### [57] 摘要

本发明提供了一种提高 ZSM-5 型系列分子筛催化剂活性的方法, 包括用无机盐、无机酸或有机酸对所述催化剂进行一次以上的热交换处理和热焙烧过程。本发明还提供了利用经该活性提高后的 ZSM-5 型分子筛催化剂催化裂解碳四烷烃生产低碳烯烃的方法, 可以在相对较低的温度下实现丁烷的裂解, 提高三烯收率。

1、提高硅铝酸盐催化剂活性的方法，所述硅铝酸盐催化剂为 ZSM-5 系列分子筛，该方法包括用无机盐、无机酸或有机酸对所述硅铝酸盐催化剂进行一次以上的热交换处理制成氢型分子筛，处理温度 30~100℃，然后在 200~5 1000℃ 的温度下热焙烧，焙烧过程为 1~10 小时；采用无机盐处理时，盐的用量为 5~45 毫摩尔/克催化剂，采用无机酸或有机酸处理时，酸的用量为 0.3~40 毫摩尔/克催化剂。

2、权利要求 1 所述的方法，其中，该硅铝酸盐催化剂组成中的硅铝比为 1~200。

10 3、权利要求 1 所述的方法，其中，经过无机盐、有机酸或无机酸处理后的催化剂先在 10~100℃ 的温度下负载非贵金属，所用金属盐的用量为 0.001~100 毫摩尔/克催化剂，负载时间为 0.5~10 小时，然后在 200~1000℃ 温度下热焙烧。

15 4、权利要求 1~3 任一项所述的方法，其中，用于处理催化剂的无机盐为氯化铵、硝酸铵或碳酸铵；用于处理催化剂的有机酸或无机酸为草酸、甲酸或盐酸。

5、权利要求 3 所述的方法，其中，催化剂负载的金属为钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、镉、铈、钼、钨或铝，所用金属盐为选定金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐或氯化物，或其相应的铵盐。

20 6、权利要求 5 所述的方法，其中，负载金属的方式为离子交换法、浸渍法、共沉淀法或混合法。

7、采用碳四烷烃催化裂解生产低碳烯烃的方法，使用 ZSM-5 系列分子筛催化剂按照权利要求 1~6 任一项的方法进行处理后作为裂解反应的催化剂，该催化裂解反应在温度为 400~700℃，压力为 0.01~0.20MPa，气相空速为 25 2000~40000 小时<sup>-1</sup> 条件下发生。

8、权利要求 7 所述的方法，其中，所述碳四烷烃为正丁烷或异丁烷，低碳烯烃为 C2 ~ C4 烯烃。

9、权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，气相反应原料的浓度为 2.5 ~ 20%。

10、权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，气相反应原料的稀释气体为氮气、氢气、氦气、氩气、二氧化碳或其两种以上混合气。

## ZSM-5 系列催化剂的活化及其 催化碳四烷烃裂解生产低碳烯烃的方法

### 5 技术领域

本发明涉及提高多孔硅铝酸盐催化剂的活性的方法，以及通过提高催化剂活性实现碳四烷烃催化裂解生产低碳烯烃的方法，本发明属于石油化工应用领域。

### 10 背景技术

碳四馏分主要来自催化裂化和蒸汽裂解过程，而目前在世界范围内碳四馏分的保有量是相当可观的。据估计，碳四馏分将是继乙烯和丙烯之后可能充分利用的宝贵石油化工原料。对碳四馏分的化工利用率在美国、日本及西欧发达国家已高达 55% 以上，而我国只有 41%，且主要集中于碳四烯烃的利用，  
15 碳四烷烃还主要作为燃料利用。所以研究对碳四馏分更有效的加工利用，尤其是对碳四馏分中的烷烃进行有效加工利用也是受到石油化工领域关注的课题。在各种利用途径的研究探寻中，对碳四烷烃实施催化裂解生产低碳烯烃是一种很有前景的应用技术，该技术的实现一方面可充分利用廉价且相对过剩的、附加值较低的碳四烷烃原料，另一方面又可以得到用途广阔的低碳烯  
20 烃，尤其是目前十分紧缺的乙烯、丙烯产品。

二十世纪九十年代早期开始，对于石脑油、直馏汽油、低碳烷烃的催化裂解研究主要包括催化剂的研究开发和裂解工艺的研究，尤其是采用碱金属或碱土金属氧化物为催化剂的催化裂解工艺，如原苏联开发的以钒酸钾为催化剂的催化裂解工艺技术。此类催化剂的特点是使低碳烯烃收率近 50%，但  
25 反应温度较高，一般要求高于 750℃。在此条件下，催化剂易结焦，所以要

求使用的催化剂应该有很高的热稳定性，通常的催化剂难以胜任。

近年来，关于烃的催化裂解及低碳烷烃的裂解研究主要集中于硅铝酸盐分子筛体系，如各种 ZSM 分子筛，ZRP 及 SAPO 等分子筛。CN1413965A 中提出了一种把碳四烯烃及其以上烯烃转化为丙烯的工艺。该文献中催化剂直接使用  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （简称硅铝摩尔比）为 38~500 的 ZSM-5 分子筛，反应温度为 540~580℃，原料烯烃液体空速为 15 小时<sup>-1</sup>。该工艺使用碳四原料为炼厂催化裂解产生的混合碳四或乙烯厂中蒸汽裂解产生的碳四馏分，特点是在较低温度下提高了目的产物丙烯的收率，丙烯的收率最高可达 29.2wt%，但是对反应过程进行检测显示原料中的正丁烷和异丁烷基本未发生裂解，即，在该催化剂作用下发生裂解的主要是烯烃。

除各种分子筛外，亦有采用金属特别是贵金属负载在酸性载体如活性氧化铝上，进行碳四馏分的催化裂解研究。CN1026100C 公开了用浸渍法将贵金属铂或钯负载在活性氧化铝得到的催化裂解催化剂和利用该催化裂解催化剂对低碳烷烃的裂解。反应采用小型固定自热式反应器，实验中确定的反应温度为 550℃，反应物料为低碳烷烃和稀释气体（氢气、氮气、氧气）。适用的烷烃为乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷及其混合烷烃。在使用负载了铂的氧化铝作为催化剂催化裂解正丁烷时，总烯烃最高收率可达 53.0%，但其中丙烯收率很低，仅为 8.0%；同样相近条件下，催化裂解异丁烷可得较高的丙烯收率，但乙烯收率则较低。同时也研究了铂或钯负载在其它载体上的自热催化裂解，得到类似的结果。

总之，由于廉价而丰富的碳四馏分中的碳四烷烃有较高的稳定性，采用碳四烷烃为原料，即异丁烷和正丁烷或其混合物时，特别是正丁烷，催化裂解反应需要的温度一般较高。提高催化剂的活性和选择性，降低催化裂解反应温度，提高低碳稀烃的得率，尤其是同时提供低成本的乙烯和丙烯，显然具有非常现实的经济意义。

## 发明内容

本发明的目的在于研究提出一种对硅铝酸盐分子筛催化剂进行活化处理的方法，使催化剂的活性提高，可实现在明显降低的温度条件下对碳四烷烃实施催化裂解，获得较高的低碳烯烃收率。

5 本发明的目的还在于提供一种对碳四烷烃进行催化裂解制取低碳烯烃的方法，使用经过活化处理的催化剂，在解决了目前裂解反应温度偏高的缺点同时提高了低碳烯烃的收率，可以高效地提供重要而紧缺的化工原料乙烯和丙烯。

为了降低碳四烷烃的裂解温度，同时提高分解产物中乙烯和丙烯的收率，  
10 发明人对各种催化剂的催化性能进行了研究，发现对目前报道中的硅铝酸盐催化剂，尤其是其中已经商用的 ZSM-5 型分子筛催化剂进行适当处理，可以显著提高催化剂的催化活性，从而在相对比较低的温度下实现对碳四烷烃的催化裂解。所以本发明首先提供了提高硅铝酸盐催化剂活性的方法，所述硅铝酸盐催化剂优选为 ZSM-5 系列分子筛，该方法包括用无机盐、无机酸或有  
15 机酸对所述硅铝酸盐催化剂进行一次以上的热交换处理制成氢型分子筛，处理温度 30~100℃，而后在 200~1000℃ 的温度下热焙烧，焙烧过程为 1~10 小时；该处理过程中，采用无机盐处理时，盐的用量为 5~45 毫摩尔/克催化剂，采用无机酸或有机酸处理时，酸的用量为 0.3~40 毫摩尔/克催化剂。

上述方法中，优选地，用于处理催化剂的无机盐为氯化铵、硝酸铵或碳  
20 酸铵；用于处理催化剂的有机酸或无机酸为草酸、甲酸或盐酸；为达到提高活性的效果，要求对催化剂进行一次以上的重复处理，总的处理时间优选为 2~6 小时。

在进行上述氢化处理的同时，使得到的分子筛再负载非贵金属，会产生更理想的提高活性的功效。即，经过无机盐、有机酸或无机酸处理后的催化剂可  
25 以先在 10~100℃ 的温度下负载活性非贵金属，而后在 200~1000℃ 温度下热处理；该负载过程所用金属盐的用量为 0.001~100 毫摩尔/克催化剂，负载时

间为 0.5 ~ 10 小时。适用于本发明的金属可以是钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、银、镉、锆、钼、钨或铝中的一种或多种。负载时所用金属盐为上述选定金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐、磷酸盐或氯化物，也可以是相应的铵盐等。负载过程中可以控制金属盐的用量 0.02 ~ 10 毫摩尔/克催化剂，而金属负载的方式为常用的离子交换法、浸渍法、共沉淀法或混合法。

按照上述方法对 ZSM-5 系列分子筛进行处理，得到活性显著提高的催化剂，可用于对碳四烷烃的催化裂解制备低碳烯烃的生产中。

根据本发明的另一方面，提供了对碳四烷烃进行催化裂解生产低碳烯烃的方法，即，采用 ZSM-5 型分子筛催化剂，首先按照上述方法进行活化处理，然后用于碳四烷烃的催化裂解反应，该催化裂解反应在温度 400 ~ 700℃，压力 0.01 ~ 0.20MPa，气相空速 2000 ~ 40000 小时<sup>-1</sup>条件下发生。

按照本发明的方法对低碳烷烃进行催化裂解时，优选所述碳四烷烃为正丁烷或异丁烷，而得到的目的产物——低碳烯烃主要为 C2 ~ C4 烯烃。

本发明的催化裂解工艺通过采用经过活化处理的 ZSM-5 型分子筛催化剂，实现了对烷烃的裂解，从而可以充分利用廉价的碳四馏分中的碳四烷烃生产低碳烯烃，解决了以往碳四烷烃催化裂解温度较高，常用催化剂的性质难以满足需要的难题，以及裂解产物中 C2 ~ C4 的低碳烯烃（尤其是丙烯）收率较低的问题，在裂解产物中，三烯收率（乙烯、丙烯或丁烯）可达 50%以上，而以异丁烷为原料进行裂解的产物中三烯最高可达 65%以上，三烯中丙烯的收率最高可达 32%以上，用于工业化生产将带来良好的应用前景。

根据本发明的优选方案，使用的商用 ZSM-5 型分子筛中的硅铝摩尔比为 1 ~ 200，最好为 10 ~ 200，由于硅铝比对烷烃的裂解反应有一定的影响，在实际生产中可以根据实际需要进行筛选，一般来说，低硅铝摩尔比的催化剂有利于提高烷烃的转化率，而高硅铝摩尔比的催化剂更有利于提高丙烯的选择性。

反应温度对烷烃催化裂解生产低碳烯烃的过程有显著的影响，由于本发明采用经过活化处理的催化剂，在实验中发现，一般情况下，提高温度有利

于乙烯的生成，丙烯和丁烯在一定的温度范围内，收率随温度的升高而增加，但温度过高反而影响其的产率。所以，按照本发明方案使烷烃的裂解温度可低于 700℃，而优选的催化裂解反应温度为 550~680℃。反应过程压力在 0.01~0.2MPa，以控制和调整原料烷烃的进入量。

- 5 根据本发明提供的裂解反应方法，气相反应原料的浓度为 2.5~20%，气相反应原料的稀释气体可以为氮气、氢气、氦气、氩气、二氧化碳或其两种以上混合气。

根据本发明的裂解反应，空速对催化裂解产物也会产生显著的影响，一般说来，提高反应空速有利于反应产物丙烯的选择性，对乙烯的选择性变化  
10 不大，但会降低烯烃的转化率。所以本发明反应中气相空速优选可以控制为 6000~36000 小时<sup>-1</sup>，更优选控制在 6000~30000 小时<sup>-1</sup>。

总之，本发明的实施有效提高了催化剂活性，在解决了目前烷烃裂解反应温度偏高的缺点，不仅提高了低碳烯烃的收率，可以根据需要高效地提供重要而紧缺的化工原料乙烯和丙烯。

15

### 具体实施方式

以下结合具体实施例详细介绍本发明的实现和所产生的有益效果，以帮助阅读者更好地理解本发明的实质，但不能理解为对本发明实施范围的限定。

#### **【实施例 1~5】**

- 20 将 20 克商用硅铝比（摩尔比）为 50 的 ZSM-5 分子筛，置于 300 毫升浓度为 1 摩尔/升的 NH<sub>4</sub>Cl 溶液中，于 85~100℃ 温度下实施热交换处理 2 小时，过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换处理后的（氢型）分子筛催化剂，再经 700℃ 焙烧 4 小时得到 SC-0 催化剂，压片筛分取 40~80 目。

- 25 控制不同反应温度，在小型固定床上进行催化裂解实验。压力为 0.01~0.2MPa。反应前该催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。



反应原料: 正丁烷, 气相空速 (WHSV):  $1.2 \times 10^4$  小时<sup>-1</sup>。稀释气体为氮气, 原料气气体体积浓度为 5.0%。

反应结果如表 1 所示。

表 1

项目	原料组成 (mol%)	产物组成 (mol%)				
		500℃	550℃	625℃	650℃	675℃
甲烷		0.79	2.49	8.37	10.00	11.17
乙烷		1.55	4.28	9.77	9.86	9.25
乙烯		1.74	5.98	23.80	29.31	33.28
丙烷		0.34	0.91	1.65	1.60	1.26
丙烯		2.46	8.10	19.82	19.47	17.54
正丁烷	>99.90	90.60	67.28	17.68	6.52	1.64
异丁烷		0.39	0.49	0.19	0.08	0.00
丁烯		1.95	4.75	6.12	4.00	2.08
丁二烯				0.00	0.16	0.23
芳烃			1.52	10.93	16.30	21.16
C5 以上		0.18	4.20	1.67	2.70	2.39
转化率		9.40	32.72	82.32	93.48	98.36
烯烃总和		6.15	18.83	49.74	52.78	52.90

#### 5 【实施例 6~10】

将 40 克商用硅铝比 (摩尔比) 为 50 的 ZSM-5 分子筛, 置于 600 毫升浓度为 1 摩尔/升的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中, 于 60~85℃ 温度下实施热交换处理 2 小时, 过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次, 得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换处理后的 (氢型) 分子筛催化剂, 再经 700℃ 焙烧 6 小时得到 SC-1 催化剂, 压片筛分取 40~80 目。

控制不同 WHSV, 在小型固定床上进行催化裂解实验。反应前该催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

反应原料: 正丁烷, 反应温度: 650℃, 稀释气体为氮气, 原料气气体体积浓度为 5.0%。

反应结果如表 2 所示。

表 2(产物量以 mol%计)

项目	原料组成 (mol%)	空速 (WHSV) $\times 10^4$ 小时 <sup>-1</sup>				
		0.6	1.2	1.8	2.4	3.6
甲烷		11.25	10.00	9.83	8.14	6.53
乙烷		13.02	9.86	7.02	7.72	5.86
乙烯		32.30	29.31	29.95	24.39	18.61
丙烷		1.44	1.60	2.05	1.50	1.23
丙烯		17.92	19.47	19.77	20.31	17.10
正丁烷	>99.90	3.22	6.52	8.24	19.74	27.17
异丁烷		0.04	0.08	0.10	0.20	0.27
丁烯		2.63	4.00	4.69	8.29	8.56
丁二烯		0.13	0.16	0.24	0.74	0.20
芳烃		17.54	16.30	16.74	8.05	6.98
C5 以上		0.51	2.70	1.37	0.92	7.49
转化率		96.78	93.48	91.76	80.26	72.83
烯烃总和		52.86	52.78	54.42	52.99	44.27

#### 【实施例 11 ~ 15】

将 40 克硅铝比 (摩尔比) 为 30 的 ZSM-5 分子筛, 置于 600 毫升浓度 0.3  
5 摩尔/升的草酸 溶液中, 于 30~50℃ 温度下实施热交换处理 2 小时, 过滤将  
滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次, 得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换  
处理后的 (氢型) 分子筛催化剂, 在 120℃ 下烘干。10 克上述处理后的催化  
剂在温度为 90℃ 下, 采用浸渍法负载金属盐硝酸铁。金属盐的用量为 0.010  
毫摩尔/克催化剂, 在温度 30~40℃ 下, 回流 10 小时。而后再于 120℃ 烘干  
10 8 小时, 900℃ 温度焙烧热处理 3 小时。经以上步骤得到 SCA-1 催化剂。

#### 【实施例 16 ~ 20】

按照实施例 11~15 的方法对催化剂进行交换处理, 取得到的氢型 ZSM-5  
分子筛 10 克, 在温度为 30~40℃ 下, 采用浸渍法负载金属盐硝酸铬, 金属  
盐的用量为 0.015 毫摩尔/克催化剂, 回流时间为 2 小时 (回流温度 80℃)。

而后再在 120℃ 烘干 8 小时，800℃ 温度焙烧热处理 1 小时。经以上步骤得到 SCA-2 催化剂。

催化剂 SCA-1、SCA-2 压片、筛分取 40~80 目，在小型固定床上进行催化裂解实验。反应前催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

- 5 改变反应温度，反应结果如表 3 所示。稀释气体为氦气，原料气气体体积浓度 10%。

表 3

催化剂	温度 (°C)	转化率 (%)	裂解产物烯烃的收率 (mol%)			
			乙烯	丙烯	丁烯	烯烃总量
SCA-1	500	15.27	3.77	3.89	2.11	9.77
	550	36.31	8.07	10.22	3.57	21.86
	625	77.25	22.40	20.04	6.64	49.08
	650	90.29	28.72	20.86	4.89	54.47
	675	97.71	33.29	19.04	2.71	55.04
SCA-2	500	15.33	3.32	4.01	3.02	10.35
	550	39.28	9.51	10.82	5.35	25.68
	625	85.68	24.08	18.58	5.26	47.92
	650	94.51	28.41	17.85	3.25	49.51
	675	98.17	31.72	15.88	2.02	49.62

原料: 正丁烷 WHSV=1.2\*10<sup>4</sup>小时<sup>-1</sup>

### 【实施例 21~25】

- 10 将 40 克硅铝比 (摩尔比) 为 30 的 ZSM-5 分子筛，置于 600 毫升浓度 0.3 摩尔/升的草酸 溶液中，于 30~50℃ 温度下实施热交换处理 2 小时，过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换处理后的 (氢型) 分子筛催化剂，在 120℃ 下烘干。取 10 克上述处理后的催化剂在温度为 90℃ 下，采用离子交换法负载金属盐硝酸锌。金属盐的用量为
- 15 0.008 毫摩尔/克催化剂，在温度 30~40℃ 下，将 10 克处理后的氢型 ZSM-5 分子筛催化剂在 150 毫升浓度为 0.08 毫摩尔/升硝酸锌中回流 10 小时。过滤

将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，然后在 900℃ 温度焙烧热处理 3 小时。经以上步骤得到 SCA-3 催化剂。

### 【实施例 26 ~ 30】

按照实施例 11 ~ 15 的方法对催化剂进行交换处理，取得到的氢型 ZSM-5 分子筛 10 克，在温度为 30 ~ 40℃ 下，采用离子交换法负载金属盐硝酸银，金属盐的用量为 0.118 毫摩尔/克催化剂，在温度 30 ~ 40℃ 下，将 10 克处理后的氢型 ZSM-5 分子筛催化剂在 150 毫升浓度为 1.180 毫摩尔/升硝酸银中回流 2 小时。过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，而后再在 800℃ 温度焙烧热处理 1 小时。经以上步骤得到 SCA-4 催化剂。

10 催化剂 SCA-3、SCA-4 压片、筛分取 40 ~ 80 目，在小型固定床上进行催化裂解实验。反应前催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

改变反应温度，反应结果如表 4 所示。稀释气体为氨气及二氧化碳，两者体积比为 1: 1，原料气气体体积浓度为 15%。

表 4

催化剂	温度 (°C)	转化率 (%)	裂解产物烯烃的收率 (mol%)			
			乙烯	丙烯	丁烯	烯烃总量
SCA-3	500	11.09	2.44	3.41	2.30	8.15
	550	38.40	8.07	10.16	4.91	23.14
	600	71.78	18.91	17.70	6.29	42.90
	625	85.75	24.69	19.04	5.40	49.13
	650	94.52	29.63	18.06	3.69	51.38
SCA-4	500	15.09	2.00	2.91	2.38	7.29
	550	40.61	7.82	9.56	4.98	22.36
	600	79.81	20.05	16.24	5.30	41.59
	625	92.63	25.64	15.89	3.76	45.29
	650	98.34	29.56	13.68	2.08	45.32

15 原料: 正丁烷 WHSV=1.2\*10<sup>4</sup>小时<sup>-1</sup>

## 【实施例 31 ~ 35】

将 60 克硅铝比（摩尔比）为 80 的 ZSM-5 分子筛，置于 900 毫升，0.1 摩尔/升的 HCl 溶液中，于 50~75℃ 温度下实施热交换处理 2 小时，过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换处理后的（氢型）分子筛催化剂，在 120℃ 下烘干。650℃ 焙烧 2 小时得到 SC-2 催化剂，压片筛分取 40~80 目，控制不同反应温度，在小型固定床上进行催化裂解实验。反应前经该催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

反应原料：异丁烷，气相空速（WHSV）： $1.2 \times 10^4$  小时<sup>-1</sup>。稀释气体氢气，原料气气体体积浓度为 20%。反应结果如表 5 所示

10

表 5

项目	原料组成 (mol%)	产物组成 (mol%)				
		500℃	550℃	575℃	600℃	625℃
甲烷		2.12	6.86	9.63	12.48	12.66
乙烷		0.04	0.16	0.22	0.35	0.36
乙烯		1.86	8.37	12.76	18.22	21.32
丙烷		0.70	1.72	2.15	2.53	2.18
丙烯		7.81	21.52	27.33	31.41	28.08
正丁烷		1.21	1.38	1.36	1.23	0.82
异丁烷	>99.90	81.96	48.76	19.73	6.64	1.17
丁烯		4.30	10.02	11.98	11.90	9.09
丁二烯						
芳烃			1.21	4.52	9.41	14.53
C5 以上				10.32	5.83	9.79
转化率		18.04	51.24	80.27	93.36	98.83
烯烃总和		13.97	39.91	52.07	61.54	58.49

## 【实施例 36 ~ 40】

将 60 克硅铝比（摩尔比）为 120 的 ZSM-5 分子筛，置于 900 毫升，0.2 摩尔/升的甲酸 溶液中，于 90~100℃ 温度下实施热交换处理 2 小时，过滤将滤饼在 120℃ 下烘干。重复 2 次，得到氢型 ZSM-5 分子筛催化剂。取出交换处理后的（氢型）分子筛催化剂，在 120℃ 下烘干。10 克处理后的催化剂

在温度为 90℃ 下, 采用固体混合法负载金属盐硝酸铁, 金属盐的用量为 0.010 毫摩尔/克催化剂, 称取 10 克氢型分子筛与 40 毫克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  机械搅拌 1 小时。然后在 600℃ 温度焙烧热处理 3 小时。经以上步骤得到 SCC-1 催化剂。

### 【实施例 41 ~ 45】

- 5 按照实施例 36 ~ 40 中的方法得到氢型的 ZSM-5 分子筛 10 克, 在温度为 70℃ 下, 负载金属盐硝酸铬, 金属盐的用量为 0.015 毫摩尔/克催化剂, 称取 10 克氢型分子筛与 60 毫克  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  机械搅拌 1 小时。然后在 120℃ 烘干 800℃ 温度焙烧热处理 2 小时。经以上步骤得到 SCC-2 催化剂。

10 催化剂 SCC-1、SCC-2 筛分取 40 ~ 80 目, 在小型固定床上进行催化裂解实验, 反应前催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

改变反应温度, 反应结果如表 6 所示。稀释气体为氢气, 原料气气体体积浓度为 20%。

表 6

催化剂	温度 (°C)	转化率 (%)	裂解产物烯烃的收率 (mol%)			
			乙烯	丙烯	丁烯	烯烃总量
SCC-1	500	10.11	1.10	6.66	3.66	11.42
	550	51.49	7.58	12.35	9.83	29.76
	575	77.58	14.63	31.45	10.44	56.52
	600	94.04	18.92	32.82	11.63	63.36
	625	99.07	24.60	32.37	8.66	65.62
SCC-2	500	15.26	2.60	8.29	3.40	14.29
	550	60.87	13.22	22.55	7.95	43.72
	575	82.85	19.70	27.55	8.76	56.01
	600	96.97	26.26	28.37	7.33	61.96
	625	99.66	30.84	25.28	4.72	60.83

原料: 异丁烷

WHSV=1.2\*10<sup>4</sup>小时<sup>-1</sup>

### 15 【实施例 46 ~ 50】

取实施例 36 ~ 40 得到的氢型 ZSM-5 分子筛 100 克在温度为在温度为 30℃ ~ 40℃ 下, 采用固体混合法负载金属盐硝酸铁。称取数份 10 克氢型分子筛分别

与 80、328、664、1360、2640 毫克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  机械搅拌 1 小时。负载金属盐硝酸铁，回流时间为 8 小时。而后再在 120℃ 烘干，600℃ 温度焙烧热处理 6 小时。经以上步骤得到 SCC-3 催化剂。

【实施例 51 ~ 55】

- 5 将实施例 36 ~ 40 得到的氢型的 ZSM-5 分子筛 100 克，在温度为 30℃ ~ 40℃ 下，采用固体混合法负载金属盐硝酸铬。称取数份 10 克氢型分子筛分别与 100、240、2656、4920、7680 毫克  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  机械搅拌 1 小时。而后再在 800℃ 温度焙烧热处理 8 小时。经以上步骤得到 SCC-4 系列催化剂。

SCC-3、SCC-4 系列催化剂筛分取 40 ~ 80 目，在小型固定床上进行催化裂解实验。反应前催化剂在 400℃ 下活化 2 小时。

改变反应温度，反应结果如表 7 所示。稀释气体二氧化碳，原料气气体体积浓度为 2.5%。

表 7

催化剂	负载量 (毫摩尔/克)	转化率 (%)	裂解产物烯烃的收率 (mol%)			
			乙烯	丙烯	丁烯	烯烃总量
SCC-3 系列	0.020	94.04	18.92	32.82	11.63	63.37
	0.082	85.64	18.32	28.78	10.74	57.84
	0.166	81.94	16.42	26.12	10.44	52.98
	0.340	76.43	13.06	21.25	11.34	45.65
	0.660	59.33	5.96	13.76	13.25	32.97
SCC-4 系列	0.025	96.97	26.26	28.37	7.34	61.97
	0.059	96.50	24.15	27.52	7.40	59.07
	0.664	94.04	20.74	28.45	9.14	58.33
	1.230	93.30	18.91	27.17	9.47	55.55
	1.920	94.27	18.53	25.98	9.00	53.51

原料: 异丁烷 反应温度 600℃ WHSV=1.2\*10<sup>4</sup>小时<sup>-1</sup>