



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102040227 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 04

(21) 申请号 200910236099. 4 *C01B 39/38* (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 10. 20 *B01J 29/00* (2006. 01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *B01J 29/40* (2006. 01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *C10G 11/05* (2006. 01)
22 号
申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院
(72) 发明人 吉媛媛 张勇 陈硕 王国清
王焕茹 郭敬杭
(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218
代理人 郑莹
(51) Int. Cl.
C01B 39/00 (2006. 01)
C01B 39/36 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛及其催化剂和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛及其催化剂和应用。分子筛孔径 5 ~ 6.5 Å 硅铝比 20 ~ 1000 和晶粒粒径 20 ~ 900nm ;氨程序升温脱附方法表征的总酸量 ≤ 0. 75mmol/g, 且无强酸峰出现 ;吡啶红外表征的 B 酸与 L 酸比值 < 1。由本发明分子筛制备的成型催化剂用于石油烃裂解制取低碳烯烃有以下特点 : (1) 与蒸汽热裂解过程相比, 可在低于 ≥ 200℃ 的条件下, 获得比蒸汽热裂解过程更高的乙烯 + 丙烯重量收率。同时, 甲烷收率降低至少 10 个百分点, 丙烯 / 乙烯比值提高至 1 以上 ; (2) 与常规晶粒分子筛制备的催化剂相比, 在相同反应条件下, 乙烯 + 丙烯重量收率提高 10 个百分点以上。

1. 一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛,其特征在于:其孔径为 5 ~ 6.5Å、硅铝比为 20 ~ 1000 和晶粒粒径为 20 ~ 900nm;氨程序升温脱附方法表征的总酸量 $\leq 0.75\text{mmol/g}$,且无强酸峰出现;吡啶红外表征的 B 酸与 L 酸比值 < 1 。

2. 根据权利要求 1 所述的超细晶粒分子筛,其特征在于:所述的超细晶粒分子筛硅铝比为 100 ~ 800。

3. 根据权利要求 3 所述的超细晶粒分子筛,其特征在于:所述的超细晶粒分子筛硅铝比为 300 ~ 800。

4. 根据权利要求 1 所述的超细晶粒分子筛,其特征在于:分子筛为 ZSM 型。

5. 根据权利要求 2 所述的超细晶粒分子筛,其特征在于:所述的分子筛选自 ZSM-5、ZSM-8、或 ZSM-11 结构类型。

6. 一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的成型催化剂,其特征在于:成型催化剂由权利要求 1 ~ 5 之一所述的分子筛与基质组分组成,所述的基质组分为无机氧化物;以催化剂的重量为基准计算,超细晶粒分子筛重量为 15 ~ 95%,基质组分重量为 85 ~ 5%。

7. 根据权利要求 6 所述的用于石油烃裂解制取低碳烯烃的成型催化剂,其特征在于:所述的基质组分为氧化硅、氧化铝或其混合物。

8. 权利要求 6 ~ 7 之一所述的用于石油烃裂解制取低碳烯烃的成型催化剂在石油烃裂解制取低碳烯烃工艺中的应用,反应条件为温度 400 ~ 680°C、压力 0 ~ 0.3MPa、水油比 0 ~ 3 和重量空速 0.5 ~ 20h⁻¹。

9. 根据权利要求 6 所述的成型催化剂在石油烃裂解制取低碳烯烃工艺中的应用,其特征在于,所述的石油烃包括:1) C₄ ~ C₈ 烷烃或其混合物;2) 石脑油。

一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛及其 催化剂和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛及其催化剂和应用。

背景技术

[0002] 目前,世界上乙烯主要以石脑油或低碳烷烃为原料,采用管式炉蒸汽热裂解技术生产。在中国大约 98% 以上的乙烯由该法获得。由于管式炉蒸汽热裂解技术生产乙烯过程中存在能耗大、裂解反应炉材质昂贵且裂解反应炉平均寿命短、产物分布不可调及资源利用率低等缺点,二十世纪八十年代后期出现了在较低的反应温度下(低于 700℃)进行催化裂解石油烃制取低碳烯烃的研究报道。与蒸汽热裂解技术相比,低温催化裂解技术具有能耗低、反应炉材质要求低、高丙烯 / 乙烯比的产物分布及资源利用率高等优势。

[0003] 低温催化裂解石油烃制取低碳烯烃较多以 ZSM 系列硅铝分子筛为催化剂主要活性组分,并用改性组分调节分子筛的酸性及孔结构调节剂调节催化剂的织态结构。如 CN1565732A 用 IIA 族、VA 族及稀土元素对硅铝比为 40 ~ 80 的 ZSM-5 和 ZSM-11 分子筛进行改性。CN1597112A 以硅铝比为 35 ~ 100 的 HZSM-5 分子筛为第一组分,以氧化物为第二组分构成复合型催化剂。其中,氧化物是含有 Fe、Cr、Mo、V、Ca、K、Al、Si 等元素的复合氧化物。US20010056217A1 用 P 和 Ga、Ge、Sn 等元素改性五元环分子筛(如 ZSM-5 分子筛)。CN10720231C 用磷以及碱土金属和 / 或过渡金属元素对硅铝比为 15 ~ 60 的五元环分子筛进行改性。其中所述五元环分子筛是 ZSM-5、ZSM-8 或 ZSM-11 结构类型的分子筛。

[0004] 后来,在元素改性的同时还加入了孔结构调节剂。如 CN101035619A 分子筛催化剂中包含硅铝比为 15 ~ 300 的 HZSM-5 分子筛、层状化合物、氧化铝、 P_2O_5 、 SiO_2 和 B_2O_3 。该专利更主要地强调了孔对催化剂性能的作用,亦即大孔对重质油的裂解作用。

[0005] 近几年,出现了具有特殊功能的分子筛催化剂或复合分子筛催化剂。如,WO2006098712A1 采用具有高硅铝比和孔道具有限制长度的 10 元环分子筛催化剂。据称,这种催化剂限制了裂解过程中芳烃的生成。CN101045212A 开发 ZSM-5 分子筛(硅铝比为 12 ~ 100)与丝光沸石复合制备催化剂以提高催化剂的裂解能力,用于固定床反应器催化裂解石脑油制取低碳烯烃。

[0006] 然而,目前所用分子筛及其制备的催化剂存在下述问题:反应结果不能在活性和选择性上同时兼容,亦即在较低温反应时(如 600℃),由于裂解活性低,石油烃碳链断裂程度低,从而导致低碳烯烃收率低;而较高温反应时(如 700℃),虽然裂解活性高,石油烃碳链断裂程度高,但由于积炭程度及相应副反应程度增加,而导致低碳烯烃收率不能达到令人满意的程度。

[0007] 在现有的以 ZSM-5 分子筛为主要活性组分催化裂解石油烃制取低碳烯烃的报道中,尚无出现对分子筛晶粒尺寸的要求。通常所述的分子筛晶粒尺寸,一般大于 1 μm 。亦即,目前还尚未出现用于石油烃裂解制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛及其催化剂的公开报

道。

[0008] 本发明的超细晶粒分子筛具有以下特点：由其制备的催化剂可以兼顾裂解活性与低碳烯烃选择性的要求，即在较低的温度下反应时可同时具有高石油烃碳链裂解程度和高低碳烯烃收率的效果。

发明内容

[0009] 本发明用于催化裂解石油烃制取低碳烯烃的超细晶粒分子筛，孔径为 5 ~ 6.5Å 的分子筛，硅铝比为 20 ~ 1000 和晶粒尺寸为 20 ~ 900nm；氨程序升温脱附方法表征的总酸量 ≤ 0.75mmol/g，且无强酸峰出现；吡啶红外表征的 B 酸与 L 酸比值 < 1。

[0010] 所述的超细晶粒分子筛优选 ZSM 型。更优选具有 ZSM-5、ZSM-8、和 ZSM-11 结构类型的分子筛。分子筛的硅铝比优选为 100 ~ 800，更优选为 300 ~ 800。

[0011] 具有上述特征的分子筛在与基质组分制备成型催化剂时，基质组分为无机氧化物，如氧化硅、氧化铝或其混合物。优选地，以催化剂的重量为基准计算，超细晶粒分子筛重量为 15 ~ 95%，基质组分 85 ~ 5%。

[0012] 本发明催化剂中改性组分可通过离子交换法、浸渍法和混合法等现有的常规方法引入。催化剂成型方法为常规方法，例如常用的挤条法。即将分子筛与粘合剂混合均匀，挤条成型，100℃干燥 10h，560℃焙烧 4h。此外，也可使用其他成型方法如喷雾干燥法等。详见专利 200810225358.9。

[0013] 由本发明所述的催化剂在下述条件下进行反应：温度 400 ~ 680℃、压力 0 ~ 0.3MPa、水油比 0 ~ 3、重量空速 0.5 ~ 20h⁻¹。

[0014] 本发明所述的低碳烯烃指碳原子数为 2 ~ 4 的烯烃。

[0015] 本发明所述的石油烃，优选 C₄ ~ C₈ 烷烃或其混合物及石脑油。

[0016] 本发明的有益效果如下：

[0017] 1、在低于传统蒸汽热裂解温度 ≥ 200℃ 的条件下进行反应时，可获得与蒸汽热裂解相近的双烯收率。

[0018] 2、丙烯 / 乙烯重量收率比值 > 1。

[0019] 3、甲烷收率比同等裂解程度下的蒸汽热裂解过程降低至少 10 个百分点。

[0020] 4、与常规分子筛催化剂相比，超细晶粒分子筛催化剂可在降低 ≥ 50℃ 的反应条件下进行反应，并获得更高的低碳烯烃收率。

具体实施方式

[0021] 下面的实施例将对本发明予以进一步地说明，但并不因此而限制本发明。

[0022] 实施例 1

[0023] 将 30g 粒径为 700nm 的 ZSM-5 分子筛（硅铝比为 300）与 10g 氧化铝混合均匀，加入 10mL 浓度为 5% 的硝酸，捏合，挤条成型。120℃干燥 10h，580℃焙烧 4h。

[0024] 催化剂评价在小型管式固定床反应器中进行，条件为：工业普通石脑油（组成见表 1，其中芳烃重量含量为 8.26%），馏程范围为 49 ~ 188℃，反应温度 600℃，常压，水油重量比为 1.0，石脑油进料重量空速为 1h⁻¹。反应结果见表 2。

[0025] 实施例 2 ~ 7

[0026] 催化剂制备方法及配方如实施例 1, 分子筛性质见表 2。催化剂评价如实施例 1。反应结果见表 2。

[0027] 对比例 1

[0028] 相同油品, 在蒸汽热裂解工业模拟装置上进行蒸汽热裂解反应, 裂解条件为 860℃, 水油比 0.5, 停留时间 0.3 ~ 0.4s。反应结果见表 2。

[0029] 对比例 2

[0030] 使用常规晶粒分子筛 (晶粒平均尺寸为 2500nm) 制备催化剂。催化剂制备方法及配方如实施例 1, 分子筛性质见表 2。催化剂评价如实施例 1。反应结果见表 2。

[0031] 表 1 工业普通石脑油组成 (重量%)

[0032]

C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
1.42	8.68	26.38	21.45	21.73	14.11	4.18	1.23

[0033] 表 2 石脑油裂解反应结果

[0034]

	分子筛性质		主要产物产率(wt%)				
	硅铝比 (摩尔比)	晶粒粒径 (nm)	甲烷	乙烯	丙烯	乙烯+丙烯	丙烯/乙烯
实施例 1	300	700	3.63	19.64	24.90	44.54	1.27
实施例 2	500	300	3.35	17.24	28.18	45.43	1.63
实施例 3	500	500	4.46	19.48	24.21	43.70	1.24
实施例 4	500	700	3.97	17.57	23.23	40.80	1.32
实施例 5	150	300	3.87	17.77	20.67	38.44	1.16
实施例 6	200	300	3.80	17.15	23.50	40.65	1.37
实施例 7	700	300	2.70	17.13	30.20	47.33	1.76
对比例 1	-	-	15.83	29.82	15.31	45.13	0.51
对比例 2	300	2500	3.74	13.12	17.96	31.08	1.37

[0035] 从表 2 可以看出, 本发明的分子筛所制备的催化剂, 在催化裂解石脑油过程中, 有以下特点: (1) 与传统蒸汽热裂解过程相比, 可在低于 260℃ 的条件下, 获得与热裂解过程数目相当或更高的乙烯 + 丙烯重量收率。同时, 甲烷收率降低至少 10 个百分点, 丙烯 / 乙烯比值提高至 1 以上; (2) 与常规晶粒分子筛制备的催化剂相比, 在相同反应条件下, 乙烯 + 丙烯重量收率提高 10 个百分点以上。