

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

附件:第 97124233 號專利申請案中文說明書修正頁
民國 98 年 5 月 18 日呈

修正頁
補充

855749

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97124233

※申請日期：97 年 06 月 27 日

一、發明名稱：

(中) 用於催化裂解之觸媒及其製法和用途
(英)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

※IPC 分類：B01J 29/80 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

C10 G 11/05 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 中國石油化工科技開發有限公司

(英) CHINA PETROCHEMICAL TECHNOLOGY CO., LTD.

代表人：(中) 1. 曹 湘洪

(英) 1. CAO, XIANGHONG

地 址：(中) 中國北京市朝陽區華嚴里 10 號京民大廈 12 樓 1203 號

(英) Room 1203, 12/F, Jingmin Building, 10 Huayanli, Chaoyang
District, Beijing, China

國籍：(中英) 大陸地區 CHINA

三、發明人：(共 8 人)

1. 姓 名：(中) 龍軍

(英) LONG, JUN

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

2. 姓 名：(中) 劉宇鍵

(英) LIU, YUJIAN

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

3. 姓 名：(中) 田輝平

(英) TIAN, HUIPING

國 籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

4. 姓 名：(中) 趙留周

(英) ZHAO, LIUZHOU

98年5月13日修正替代頁

855749

· 國 籍：(中)大陸地區
(英)CHINA

5. 姓 名：(中)朱玉霞
(英)ZHU, YUXIA

國 籍：(中)大陸地區
(英)CHINA

6. 姓 名：(中)陳振宇
(英)CHEN, ZHENYU

國 籍：(中)大陸地區
(英)CHINA

7. 姓 名：(中)許昀
(英)XU, YUN

● 國 籍：(中)大陸地區
(英)CHINA

8. 姓 名：(中)范菁
(英)FAN, JING

國 籍：(中)大陸地區
(英)CHINA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 大陸地區 ; 2007/06/27 ; 200710118011.X ☒ 無主張優先權

本案所主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：用於催化裂解之觸媒及其製法和用途

一種烴油催化裂解之觸媒，其包括含有氧化鋁的載體和分子篩，其特徵在於，以孔徑不超過 100nm 的孔的孔體積為基準，該觸媒具有以下的孔分佈： $<2\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5—70%， $2\sim 4\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5—70%， $4\sim 6\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0—10%， $6\sim 20\text{nm}$ 的孔的孔體積占 20—80%， $20\sim 100\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0—40%。本發明觸媒具有下面性質：BET 法孔體積高、重油裂解能力強、抗積碳能力強。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種烴油催化裂解之觸媒及其製法，特別是一種生產低碳烯烴的催化裂解之觸媒及其製法。

【先前技術】

以石油烴為原料採用催化裂解或裂解方法製備低碳烯烴時所使用的觸媒有三類：第一類是以氧化物為載體的金屬負載型觸媒，例如 US3,541,179、US3,647,682、DD225,135、SU1214,726 所揭示的觸媒，其係以 SiO_2 、 Al_2O_3 或其他氧化物為載體，負載 II B、VB、VII B 和 VIII B 族金屬元素。此類觸媒僅適於輕質原料（沸點 $< 220^\circ\text{C}$ ）催化裂解製備低碳烯烴。第二類是複合氧化物觸媒，例如 US3,725,495、US3,839,485 揭示以 ZrO_2 和 / 或 HfO_2 為主要成分，且含有活性氧化鋁、選自 Cr_2O_3 、 MnO 、 Fe_2O_3 中之至少一者以及選自鹼金屬或鹼土金屬氧化物中之至少一者的觸媒；DD152,356 揭示以無定形 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 作為烴油裂解製備低碳烯烴的觸媒。第三類觸媒為含沸石的觸媒，特別是含具有 MFI 結構沸石（五員環高矽沸石）的觸媒，這類觸媒既可單獨使用，也可作為催化裂解助劑。

JP60-222428 揭示以含有 ZSM-5 沸石和 Al_2O_3 的觸媒在 $600-750^\circ\text{C}$ 下對 C_5-C_{25} 石蠟烴進行催化裂解製備 C_2-C_4 的方法。

CN1205306C 揭示一種石油烴裂解製備低碳烯烴的觸

媒，其含有 0-70 重量 % 的黏土、5-99 重量 % 的無機氧化物和 1-50 % 的沸石，基於觸媒重量為基準計，其中該沸石為 25-100 重量 % 的 MFI 結構的沸石和 0-75 重量 % 的 Y 型沸石，其特徵在於，該 MFI 結構沸石含有磷和過渡金屬 M，其無水化學式為 $(0-0.3) \text{Na}_2\text{O} \cdot (0.3-5) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.7-15) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (0-10) \text{RE}_2\text{O}_3 \cdot (70-98) \text{SiO}_2$ ，係以氧化物的品質計，其中 M 為選自 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo 或 Mn 中的一種或兩種金屬。

CN1069016A 揭示一種生產乙烯的方法，以含有 30-90 重量 % SiO_2 、20-70 重量 % Al_2O_3 、0.5-30 重量 % 鹼金屬或鹼土金屬氧化物、1-30 重量 % 八面沸石的觸媒在 650-900°C 下進行重質石油烴類裂解。

CN1093101A 揭示一種用於生產低碳烯烴的裂解觸媒，其是由 0-70 重量 % (以觸媒重量為基準計) 的黏土、5-99 重量 % 的無機氧化物和 1-50 重量 % 的沸石組成，其中沸石為 0-25 重量 % 的 REY 或高矽 Y 型沸石和 75-100 重量 % 的含磷和稀土的五員環高矽沸石的混合物。

CN1048428C 揭示一種用於石油烴轉化製備低碳烯烴的觸媒，其是由 0-70 重量 % 的黏土、5-90 重量 % 的無機氧化物和 10-35 重量 % 的沸石組成，其中沸石由 20-75 重量 % 的含磷和稀土的五員環高矽沸石、20-75 重量 % 的高矽 Y 型沸石和 1-25 重量 % 的含稀土的 Y 型沸石組成。

CN1222558A 揭示一種用於催化熱裂解製備低碳烯烴的觸媒，其具有如下組成 (以觸媒重量計)：10-70 重量

的黏土、5-85 重量%的無機氧化物和 1-50 重量%的沸石，其中沸石為 0-25 重量%的 Y 型沸石和 75-100 重量%的含磷與鋁或鎂或鈣的五員環結構高矽沸石，該高矽沸石為含有 2-8 重量%的磷和 0.3-3 重量%的鋁或鎂或鈣（以氧化物計）的 ZSM-5、ZSM-8 或 ZSM-11 類型的沸石，其矽鋁比為 15-60。

CN1069682C 揭示一種重油催化熱裂解製備乙烯、丙烯、丁烯的層柱黏土觸媒，其係由 30-75 重量%的鋁交聯的層柱黏土、10-40 重量%含鋁或矽或銨的無機氧化物黏著劑、0-30 重量%的五員環結構高矽沸石、0-10 重量%選自含鎂、鋁、磷、錫、聚乙二醇或其混合物的改性組分以及 0-50 重量%的高嶺土族黏土組成。

CN1660967A 揭示一種催化熱裂解生產乙烯和丙烯的觸媒，其含有 7-70 重量%的黏土、3-70 重量%的中孔矽鋁材料、5-80 重量%的無機氧化物和 5-60 重量%的具有 MFI 結構的沸石，以觸媒重量為基準計。

CN1354224A 揭示一種用於生產富含異構烷烴汽油、丙烯及異丁烷的催化裂解之觸媒，其是由 0-70 重量%黏土、5-90 重量%無機氧化物和 1-50 重量%的沸石組成，以觸媒重量為基準計，其中沸石為（1）20-75 重量%的矽鋁比為 5-15、以 RE_2O_3 計的稀土含量為 8-20 重量%的高矽 Y 沸石與（2）20-75 重量%的矽鋁比為 16-50、以 RE_2O_3 計的稀土含量為 2-7 重量%的高矽 Y 沸石和（3）1-50 重量%的 β 沸石或絲光沸石或 ZRP 沸石的混合物，以沸石重量為

基準計。使用該觸媒可提高汽油中異構烷烴的含量，同時生產丙烯和異丁烷。

CN1566267A 揭示一種製備乙烯和丙烯的催化熱裂解方法，其是將經過預熱的石油烴原料送入提升管反應器內，與熱的含五員環高矽沸石的觸媒接觸，並在催化熱裂解條件下進行反應；分離反應產物和待生觸媒；反應產物送入後續分離系統進行產品分離，待生觸媒經汽提、再生後返回反應器迴圈使用，其中該五員環高矽沸石含有磷和過渡金屬。

CN1043520A 揭示一種裂解觸媒，其載體為 0-70 重量 % 的黏土和 5-99 重量 % 的無機氧化物，其活性組分為 1-50 重量 % 的 ZSM-5 和 Y 型分子篩的混合物。活性組分中 ZSM-5 分子篩占 75-100 重量 %，Y 型分子篩占 0-25 重量 %。

CN1508223A 公開一種加氫觸媒，其載體含有氧化鋁，活性組分包括鉬和 / 或 鎢及 鎳，孔徑為 2-6 nm 的孔占總孔容積的 70-90 %。

現有催化裂解之觸媒，其大孔含量低，且用於重油催化裂解時，其重油裂解能力不足，和用於催化裂解製備低碳烯烴，丙烯收率低。

【發明內容】

本發明要解決的技術問題之一是提供一種烴油催化裂解之觸媒，本發明要解決的技術問題之二是提供一種上述

催化裂解之觸媒的製法，本發明要解決的問題之三是提供一種該觸媒在催化裂解中的用途，該用途可用於提高低碳烯烴的收率。

本發明提供一種烴油催化裂解之觸媒，其包括含有氧化鋁的載體和分子篩，其特徵在於，以孔徑不超過 100nm 的孔的孔體積為基準，該觸媒具有以下的孔分佈： $<2\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5-70%， $2\sim 4\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5-70%， $4\sim 6\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0-10%， $6\sim 20\text{nm}$ 的孔的孔體積占 20-80%， $20\sim 100\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0-40%

本發明提供一種催化裂解之觸媒的製法，其包括將含有氧化鋁和/或其前驅物的載體與分子篩混合、打漿、噴霧乾燥的步驟，其特徵在於，在混合過程中引入擴孔劑，該擴孔劑係選自硼酸、鹼金屬鹽中的一或多者，以載體的重量為基準，該擴孔劑與載體的重量比為 0.1:100-15:100。

本發明提供一種催化裂解方法，其包括在催化裂解的條件下，將烴油與觸媒接觸的步驟，其特徵在於，該觸媒中含有上述本發明所提供的烴油裂解觸媒。

本發明觸媒之製法，其在製備過程中引入擴孔劑，使所製備的觸媒中大孔的孔體積增加，從而使觸媒的重油裂解能力提高，基質容碳性能提高，抗積碳能力提高，觸媒活性組元可利用率改善，滅活後分子篩結晶度保留率高；當製備過程中還引入金屬鹵化物時，可提高觸媒的抗磨性能。本發明提供的催化裂解方法，重油裂解能力強，當所

製備的觸媒中含有 MFI 結構分子篩時，催化裂解丙烯產率高。例如，本發明製備的分子篩含量為 20 重量%，載體含量為 80 重量%，其中，分子篩中 REHY 沸石含量為 10 重量%，ZRP 沸石含量為 90 重量%，載體中擬薄水鋁石和鋁溶膠的含量為 26 重量%、高嶺土含量為 69 重量%、 TiO_2 含量為 5 重量%，製備過程中以硫酸鉀為擴孔劑，其引入量為載體重量的 7.4 重量%的觸媒，其 BET 法孔體積為 0.256ml/g，磨損指數為 2 重量%，而按現有 DCC 觸媒製備方法製備的相同分子篩含量的觸媒，其孔體積為 0.185ml/g，磨損指數為 2 重量%。以 30m% 渣油 + 70m% 蠟油為原料，在反應溫度為 680℃，劑油重量比為 10，水油品質比為 0.8:1，重時空速為 10h^{-1} 的條件下，進行催化裂解反應，本發明觸媒丙烯產率為 21.88 重量%，焦炭產率為 1.09 重量%，重油產率為 1.05 重量%，而上述現有方法製備的觸媒，在同樣條件下進行反應，丙烯產率為 19.26 重量%，焦炭產率為 1.28 重量%，重油產率為 1.55 重量%。

【實施方式】

本發明的烴油催化裂解之觸媒包括含有氧化鋁的載體和分子篩，其中以孔徑不超過 100nm 的孔的孔體積為基準，該觸媒具有以下的孔分佈： $<2\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5-70%，較佳地 5-60%，2~4nm 的孔的孔體積占 5-70%，較佳地 10-60%，更佳地 15-50%，4~6nm 的孔的孔體積占

0-10%，6~20nm 的孔的孔體積占 20-80%，較佳地 25-70%，更佳地 30-60%，20~100nm 的孔的孔體積占 0-40%。

在本發明的烴油催化裂解之觸媒中，6~10nm 的孔的孔體積占 10-50%，較佳地占 15-40%。

在本發明的烴油催化裂解之觸媒中，6~20nm 的孔與 2~4nm 的孔的孔體積之比為 0.5-4。

本發明提供的觸媒較佳地含有 60 重量%-95 重量%的載體，5 重量%-40 重量%的分子篩；該分子篩含有 25 重量%-100 重量%的具有 MFI 結構沸石、0-75 重量%Y 型沸石、0-20 重量%β 沸石；該載體中源自氧化鋁和/或氧化鋁前驅物的氧化鋁含量為 5 重量%-100 重量%，其他載體組分的含量不超過 95 重量%；該觸媒的 BET 法孔體積為 0.19ml/g -0.4ml/g。

於本發明所提供的觸媒中，該載體含有源自氧化鋁及其前驅物中的一者或多者的氧化鋁，較佳地，該氧化鋁的含量為 5-80 重量%。較佳地，氧化鋁及其前驅物為鋁溶膠、磷鋁溶膠、含鋁鹽（例如各種鋁酸鹽、鋁的硫酸鹽、硝酸鹽、鹵化物）、γ-氧化鋁、η-氧化鋁、θ-氧化鋁、χ-氧化鋁、具有擬薄水鋁石結構的水合氧化鋁、具有一水鋁石結構的水合氧化鋁、具有三水鋁石結構的水合氧化鋁以及具有拜耳石結構的水合氧化鋁中的一者或多者，更佳者為擬薄水鋁石，或擬薄水鋁石與氧化鋁和氧化鋁的其他前驅物中的一者或多者的混合物。

本發明所提供的觸媒還可包含黏土、ⅢA 和 IV A 族非

鋁元素氧化物的一者或多者。該非鋁元素氧化物源自該非鋁元素的氧化物或氧化物前驅物的一者或多者。例如，氧化矽及其前驅物可選自矽溶膠、水玻璃、矽酸鹽、矽鋁溶膠、矽鋁凝膠以及各種有機矽化合物中的一者或多者，較佳地為水玻璃和/或矽溶膠。以載體的重量為基準，載體中的黏土與該非鋁氧化物的含量不超過 95 重量%，較佳地黏土的含量不超過 60 重量%。較佳地以氧化物計，載體中的非鋁氧化物與氧化鋁的重量比為 1: (0.3-1)。

本發明所提供的觸媒中，該沸石為具有 MFI 結構沸石、Y 沸石、 β 沸石中的一者或多者。該 Y 型沸石較佳地為含磷和/或稀土的 Y 型沸石、超穩 Y 沸石、含磷和/或稀土的超穩 Y 沸石、HY 沸石、含磷和/或稀土的 HY 沸石中的一者或多者。更佳者為超穩 Y、REY 或 REHY 中的一者或多者。該 MFI 結構沸石係選自 ZSM-5 沸石、ZRP 沸石以及它們的改性物中的一者或多者，例如 CN 1465527A 中所揭示的含磷和過渡金屬的改性 MFI 結構沸石，即 ZSM-5 沸石經磷和選自 Fe、Co 或 Ni 之一者的金屬改性的沸石，其無水化學式為 $(0-0.3) \text{Na}_2\text{O} \cdot (0.5-5) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.3-10) \text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.7-15) \text{M}_x\text{O}_y \cdot (70-97) \text{SiO}_2$ ，x 表示 M 的原子數，y 表示 O 的原子數，M 為 Fe、Co 或 Ni 中的一者，以氧化物質量計。

本發明所提供的觸媒中，該載體較佳地另外包含源自 II A、IB、II B、IV B 族金屬鹵化物的金屬組分，以載體的重量為基準，該金屬組分的含量不超過 15 重量%，較佳地

爲 0.1 重量 %-12 重量 %，更佳地爲 0.1 重量 %-6 重量 %。
該金屬組分更佳地爲 IV B 和 II A 族金屬中的一者或多者，
更佳地爲 Ti 和 / 或 Mg。載體中含有該金屬組分，觸媒的
耐磨性能提高。

本發明所提供的觸媒，用氮吸附容量法（BET 法）測
得的孔體積爲 0.19ml/g-0.4ml/g，較佳地爲 0.196ml/g-
0.26ml/g。氮吸附容量法測定觸媒的孔體積參見科學出版
社 1990 出版，楊翠定等編著的《石油化工分析方法》（
RIPP 實驗方法）中的 RIPP151-90 分析方法。

圖 1 爲根據本發明的實例（實施例 1）觸媒的孔分佈
圖，其通過氮吸附容量法測量，從圖中可以看出該觸媒在
6~20nm 處有明顯的吸附峰，說明該觸媒包含 6~20nm 孔
。

於本發明之觸媒製法中，該擴孔劑與載體的重量比較
佳地爲 0.1:100-10:100。該鹼金屬鹽較佳地爲鹼金屬 K、
Na 或 Li 的可溶性鹽中的一者或多者，例如硼酸鹽、磷酸
鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽或鹽酸鹽中的一者或多者。

於本發明之觸媒製法中，將載體與分子篩混合打漿，
也可以將載體與分子篩分別打漿製備漿液，然後再將兩種
漿液混合；也可以在載體的製備過程中，先將部分載體混
合並打漿，然後引入分子篩，再引入其他載體並打漿；或
將載體引入分子篩漿液中並打漿。該擴孔劑在噴霧乾燥前
引入漿液中。較佳地，該擴孔劑引入含載體的漿液中。該
擴孔劑引入後，打漿，使擴孔劑在漿液中分散，較佳地打

漿至少 5 分鐘，更佳地為 10~90 分鐘。引入擴孔劑後，還對含有擴孔劑的漿液老化，該老化在靜態下進行，老化的溫度較佳地為 50~80℃，老化時間為 0.5~3 小時。

於本發明之觸媒製法中，在混合過程中還引入磷酸。

於本發明之觸媒製法中，打漿過程中還可引入 II A、IB、II B、IV B 族金屬鹵化物中的一者或多者。該金屬鹵化物較佳地在引入擴孔劑後、噴霧乾燥前引入。以載體的重量為基準，該金屬鹵化物的引入量不超過 15 重量%，較佳地為 0.1 重量%-12 重量%，更佳地為 0.1 重量%-6 重量%。該金屬鹵化物較佳地為 IV B 和 II A 族金屬鹵化物中的一者或多者，更佳地為 Ti 和 / 或 Mg 的鹵化物中的一者或多者，例如 TiCl_4 、 MgF_2 、 MgCl_2 中的一者或多者。金屬鹵化物的引入，可以改善所製備觸媒的抗磨損性能。

於本發明之觸媒製法中，選擇載體和分子篩的用量，使最終所得到的觸媒中，含有 60 重量%-95 重量%的載體，5 重量%-40 重量%的分子篩。

於本發明之觸媒製法中，該氧化鋁較佳地為 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 θ -氧化鋁、 χ -氧化鋁中的一者或多者；該氧化鋁前驅物較佳地為鋁溶膠、磷鋁溶膠、各種含鋁酸鹽（例如各種鋁酸鹽、鋁的硫酸鹽、硝酸鹽、鹵化物）、具有擬薄水鋁石結構的水合氧化鋁、具有一水鋁石結構的水合氧化鋁、具有三水鋁石結構的水合氧化鋁以及具有拜耳石結構的水合氧化鋁中的一者或多者，更佳地為擬薄水鋁石或擬薄水鋁石與選自鋁溶膠、磷鋁溶膠、具有一水鋁石結

構的水合氧化鋁、具有三水鋁石結構的水合氧化鋁以及具有拜耳石結構的水合氧化鋁中的一者或多者的混合物。較佳地，該氧化鋁和/或其前驅物為擬薄水鋁石或擬薄水鋁石與氧化鋁或其他氧化鋁前驅物中的一者或多者的混合物。更佳地，該載體含有擬薄水鋁石和鋁溶膠。較佳地，以載體的重量為基準，以氧化物計，載體中擬薄水鋁石的含量為 5 重量%~95 重量%。

於本發明之觸媒製法中，該載體還可含有其他催化裂解之觸媒常用載體，例如非鋁無機氧化物載體、黏土中的一者或多者。該非鋁無機氧化物載體較佳地為 III A、IV A 族元素的氧化物及其前驅物中的一者或多者，更佳地為矽、硼、錫、鉛、鎳、銻的氧化物及其氧化物前驅物中的一者或多者。選擇各組分的用量，使所製備的觸媒中，以載體的重量為基準，以氧化鋁計，氧化鋁和/或其前驅物的含量為 5 重量%-100 重量%，以氧化物計，非鋁無機氧化物的含量不超過 95 重量%，黏土的含量不超過 95 重量%；更佳地，氧化鋁和/或其前驅物的含量為 5-80 重量%，黏土的含量不超過 60 重量%。

於本發明之觸媒製法中，該矽的氧化物及其前驅物為矽膠、矽溶膠、矽凝膠、水玻璃、矽酸鹽、有機矽化合物、矽鋁溶膠、矽鋁凝膠中的一者或多者。

於本發明之觸媒製法中，該黏土為慣用於裂解觸媒的黏土中的一者或多者，例如高嶺土、多水高嶺土、蒙脫土、矽藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、

水滑石、膨潤土中的一者或多者。

於本發明之觸媒製法中，該分子篩係選自催化裂解常用的分子篩中的一者或多者，較佳地為具有 MFI 結構的沸石、或具有 MFI 結構的沸石與選自 Y 型分子篩、 β 沸石中的一者或多者的混合物。

於本發明之觸媒製法中，該噴霧乾燥為現有技術，因而沒有特殊要求，例如噴霧乾燥的尾氣溫度為 100°C - 300°C 。

本發明觸媒製法還可包括焙燒、洗滌和乾燥的步驟。該焙燒、乾燥和洗滌的方法為現有技術，因而沒有特殊要求，例如焙燒溫度為 300°C - 700°C ，乾燥的溫度為 100°C - 300°C ；用去離子水洗滌直至觸媒中氧化鈉含量不超過 0.5 重量 %。

於本發明之催化裂解方法中，觸媒與烴油接觸的條件為現有技術，例如接觸的溫度為 400°C - 750°C 。按照本發明之催化裂解方法，當所用觸媒中含有 MFI 結構的沸石時，較佳的反應溫度為 480°C - 560°C ，反應過程中引入水蒸汽，水蒸氣與原料油的重量比例為 0.7-14:1。

按照本發明之催化裂解方法，該觸媒包括本發明所提供的觸媒，還可含有其他裂解觸媒。例如，當本發明所提供的觸媒中含有具有 MFI 結構的沸石時，本發明所提供的觸媒可單獨使用，或作為助劑與其他裂解觸媒混合後，用於生產低碳烯烴；作為助劑時，以觸媒的總重量為基準，本發明所提供的觸媒的含量為 1 重量 - 30 重量 %，較佳地

為 5 重量 - 30 重量 %。

本發明之觸媒製法，可用於製備大孔載體裂解觸媒。本發明之觸媒可作為助劑或觸媒以用於烴油催化裂解，尤其適於重油催化裂解。該烴油為，例如常壓瓦斯油、減壓瓦斯油、常壓渣油、減壓渣油。本發明之方法可用於催化裂解生產低碳烯烴，尤其是生產丙烯。

下面的實例將對本發明予以進一步的說明，但並不因此而限制本發明。

在實例和對比例中，所用 ZRP 沸石、REHY 沸石、 β 沸石均為齊魯石化觸媒廠產品，其中 ZRP 沸石中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ （摩爾比）為 30，稀土含量 RE_2O_3 為 2.0 重量%， P_2O_5 含量為 4.0 重量%；磨損指數以及孔體積的測定參見 RIPP29-90、RIPP151-90《石油化工分析方法（RIPP 實驗方法）》，楊翠定等編，科學出版社，1990 年出版）。

實例 1

將 20Kg 脫陽離子水與 11.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63 重量%）混合，打漿，用鹽酸調節其 pH 值為 3；將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%）混合，打漿 5 分鐘，然後加入 1.75Kg 硼酸鉀（分析純），打漿 15 分鐘；將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4（用鹽酸調節），然後將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠出品，

Al_2O_3 含量為 21.7 重量%)，攪拌 40 分鐘，加入 32.1Kg 分子篩漿液（其中含 REHY 沸石 2.0kg，ZRP 沸石 9.0Kg），再加入 2Kg TiCl_4 ，攪拌均勻，然後噴霧乾燥，洗去游離 Na 離子，乾燥，得到觸媒 A。其孔分佈見表 1。

實例 2

將 20Kg 脫陽離子水與 11.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63 重量%）混合打漿，用鹽酸調節其 pH 值為 3；將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%）混合，打漿 5 分鐘，然後加入 3Kg 硫酸鉀（工業級，含量 98 重量%），打漿 15 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4，再將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量%），攪拌 40 分鐘，加入 32.1Kg 分子篩漿液（含 REHY 沸石 1.0kg，ZRP 沸石 8.5Kg， β 沸石 0.5 公斤），再加入 5Kg TiCl_4 ，攪拌，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 B。其孔分佈見表 1。

實例 3

將 20Kg 脫陽離子水與 11.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63 重量%）混合，打漿。將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%）混合，打漿 5 分鐘，然後加入

15.0Kg 水玻璃（齊魯石化觸媒廠產品， SiO_2 含量為 19.9 重量 %），打漿 15 分鐘，然後用鹽酸將其 pH 值調至 3，加入 3Kg 硫酸鉀，打漿 15 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 60-70℃ 溫度下靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4，然後將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量 %），攪拌 40 分鐘，加入 32.1Kg 分子篩漿液（其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 8.5Kg、 β 沸石 0.5 公斤），再加入 5Kg TiCl_4 ，攪拌均勻，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 C。其孔分佈見表 1。

實例 4

將 20Kg 脫陽離子水與 11.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63 重量 %）混合，打漿，用鹽酸將其 pH 值調至 3。將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量 %）混合，打漿 5 分鐘後加入 1.75Kg 硼酸（分析純）繼續打漿 15 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4，然後將溫度降至 60℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量 %），攪拌 40 分鐘，加入 32.1Kg 分子篩漿液（其中含有 REHY 沸石 2.0kg、ZRP 沸石 9.0Kg），打漿，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 D。其孔分佈見表 1。

實例 5

將 20Kg 脫陽離子水與 9.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63m%）混合，打漿，用鹽酸調節其 pH 值為 3；將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%）混合，打漿 5 分鐘，然後加入 4.01Kg 硼酸鉀（分析純），打漿 15 分鐘；將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4（用鹽酸調節），然後將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠出品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量%），攪拌 40 分鐘，加入 18.7Kg 分子篩漿液（其中含 REHY 沸石 1.0kg，ZRP 沸石 5.2.0Kg），再加入 4Kg TiCl_4 ，攪拌均勻，然後噴霧乾燥，洗去游離 Na 離子，乾燥，得到觸媒 E。其孔分佈見表 1。

實例 6

將 20Kg 脫陽離子水與 14.9 Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63m%）混合打漿，用鹽酸調節其 pH 值為 3；將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%）混合，打漿 5 分鐘，然後加入 1.6Kg 硫酸鉀（工業級，98%），打漿 15 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4，將溫度降至 55℃，加入

13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量 %），攪拌 40 分鐘，加入 45.1Kg 分子篩漿液（含 REHY 沸石 1.5kg，ZRP 沸石 11.3Kg， β 沸石 1 公斤），再加入 3Kg TiCl_4 ，攪拌，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 F。其孔分佈見表 1。

實例 7

將 20Kg 脫陽離子水與 14.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63m%）混合打漿，用鹽酸調節其 pH 值為 3；將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量 %）混合，打漿 5 分鐘，然後加入 2.6Kg 硫酸鉀（工業級，98%），打漿 15 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃ 靜置老化 1.5 小時，保持 pH 值為 2-4，將溫度降至 55℃，加入 15.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量 %），攪拌 40 分鐘，加入 22.1Kg 分子篩漿液（含 REHY 沸石 0.5kg，ZRP 沸石 6.3Kg， β 沸石 1.5 公斤），攪拌，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 G。其孔分佈見表 1。

對比例 1

按照 DCC 工業用觸媒的方法（CN1048428C 中方法）製備觸媒。

將 92.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷

土公司工業產品，固含量 72.3 重量%) 混合打漿，再加入 15.9Kg 擬薄水鋁石，用鹽酸將其 PH 調至 3，攪拌均勻，在 65℃下靜置老化 1 小時，保持 PH 為 2-4，將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠，攪拌 40 分鐘。加入 32.1Kg 分子篩漿液（其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 9Kg），打漿，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得對比劑 DB-1。其孔分佈見表 1。

對比例 2

將 20Kg 脫陽離子水與 11.9Kg 擬薄水鋁石（山東鋁廠工業產品，固含量 63 重量%) 混合，打漿，用鹽酸將其 PH 調至 3。將 72.6Kg 脫陽離子水與 38.7Kg 多水高嶺土（蘇州瓷土公司工業產品，固含量 72.3 重量%) 混合，打漿 5 分鐘。將上述兩種漿液混合，攪拌均勻，在 65℃下靜置老化 1.5 小時，保持 PH 為 2-4，然後將溫度降至 55℃，加入 13.5Kg 鋁溶膠（齊魯石化觸媒廠產品， Al_2O_3 含量為 21.7 重量%)，攪拌 40 分鐘，加入 32.1Kg 分子篩漿液（其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 8.5Kg 以及 β 沸石 0.5Kg），再加入 5Kg TiCl_4 ，攪拌均勻，噴霧乾燥成型，洗去游離 Na 離子，乾燥即得觸媒樣品 DB-2。其孔分佈見表 1。

觸媒 A-G 以及 DB-1、DB-2 的磨損指數、孔體積、結晶度見表 2。

實例 8-9

在小型固定流化床裝置上，以 30m%渣油 + 70m%蠟油（性質見表 3）為原料對觸媒樣品 A-B 進行評價，反應溫度為 680℃，劑油重量比為 10，水油品質比為 0.8:1，重時空速為 10h^{-1} 。觸媒樣品預先經 800℃，100%水蒸汽處理 17 小時，裝量為 180 克。評價結果見表 3。

對比例 3

按照實施例 8 的方法對 DB-1 觸媒進行評價。評價結果見表 4。

表 1

實施例編號	1	2	3	4	5	6	7	對比例 1	對比例 2
觸媒編號	A	B	C	D	E	F	G	DB-1	DB-2
<2nm	21	20	23	21	13	35	15	22	18
2~4nm	17	20	16	25	10	35	37	70	74
4~6nm	5	3	3	2	1	7	1	3	2
6~20nm	47	42	52	45	75	20	20	4.5	5
6~10nm	25	22	27	20	15	15	16	3	3
20~100nm	10	15	6	7	1	3	27	0.5	1
6-20nm/2-4nm	2.76	2.10	3.25	1.80	7.50	0.57	0.54	0.064	0.068

表 2

實施例編號	對比例 1	對比例 2	1	2	3	4	5	6	7
觸媒編號	DB-1	DB-2	A	B	C	D	E	F	G
AI,%	2.0	1.0	1.5	2.0	1.9	2.9	1.0	1.9	2.7
V _{BET} ,ml/g	0.185	0.190	0.238	0.256	0.247	0.240	0.236	0.241	0.257
ACR,% (新鮮劑)	15.6	15.4	16.6	16.3	16.4	16.1	16.6	16.2	15.3
ACR,%(800 °C/ 17h減活 後)	11.4	11.2	13.8	13.3	13.5	13.4	13.2	13.5	11.9

表 3

密度 (20°C) , g/cm ³		0.9006
運動黏度 (100°C) , mm ² /s		11.0
殘碳, w%		3.14
元素組成, w%	C	85.7
	H	12.8
	N	0.38
	S	0.77
族組成, w%	飽和烴	57.5
	芳烴	24.5
	膠質	16.9
	瀝青質	1.1
金屬含量, 重量 ppm	Ni	5.0
	V	0.8
餾程, °C	IBP	-
	5%	217
	40%	396
	70%	456
特性因數		12.0

表 4

實施例編號	對比例 3	8	9
觸媒編號	DB-1	A	B
乾氣,重量%	3.86	4.41	4.07
氫氣,重量%	0.06	0.08	0.05
甲烷,重量%	0.42	0.46	0.40
乙烷,重量%	0.31	0.33	0.28
乙烯,重量%	3.06	3.54	3.59
液化氣,重量%	43.67	45.24	48.34
丙烷,重量%	2.04	2.22	2.10
丙烯,重量%	19.26	21.08	21.88
正丁烷,重量%	1.19	1.15	1.23
異丁烷,重量%	5.55	5.34	5.45
丁烯-1,重量%	2.74	2.76	3.07
異丁烯,重量%	6.45	6.5	7.40
順-丁烯-2,重量%	2.71	2.57	3.06
反-丁烯-2,重量%	3.74	3.62	4.15
汽油,重量%	43.34	40.55	40.36
柴油,重量%	6.29	7.1	5.21
重油,重量%	1.55	1.41	1.05
焦炭,重量%	1.28	1.27	1.09
轉化率,重量%	92.14	91.47	93.74

【圖式簡單說明】

圖 1 是根據本發明的實施例 1 觸媒的孔分佈圖。

十、申請專利範圍

1. 一種烴油催化裂解之觸媒，其包括含有氧化鋁的載體和分子篩，其特徵在於，以孔徑不超過 100nm 的孔的孔體積為基準，該觸媒具有以下的孔分佈： $<2\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5-70%， $2\sim 4\text{nm}$ 的孔的孔體積占 10-60%， $4\sim 6\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0-10%， $6\sim 20\text{nm}$ 的孔的孔體積占 20-80%， $20\sim 100\text{nm}$ 的孔的孔體積占 0-40%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $6\sim 20\text{nm}$ 的孔與 $2\sim 4\text{nm}$ 的孔的孔體積之比為 0.5-4。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $6\sim 10\text{nm}$ 的孔的孔體積占 10-50%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $6\sim 10\text{nm}$ 的孔的孔體積占 15-40%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $<2\text{nm}$ 的孔的孔體積占 5-60%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $2\sim 4\text{nm}$ 的孔的孔體積占 15-50%。

7. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其 $6\sim 20\text{nm}$ 的孔的孔體積占 25-70%。

8. 如申請專利範圍第 7 項之觸媒，其 $6\sim 20\text{nm}$ 的孔的孔體積占 30-60%。

9. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中，該氧化鋁源自氧化鋁和/或氧化鋁前驅物，該氧化鋁前驅物為擬薄水鋁石、鋁溶膠、磷鋁溶膠、含鋁酸鹽、具有一水鋁石結

構的水合氧化鋁、具有三水鋁石結構的水合氧化鋁以及具有拜耳石結構的水合氧化鋁中的一者或多者；該氧化鋁為 γ -氧化鋁、 η -氧化鋁、 θ -氧化鋁、 χ -氧化鋁中的一者或多者。

10. 如申請專利範圍第 9 項之觸媒，其中，該氧化鋁前驅物為擬薄水鋁石或擬薄水鋁石與選自鋁溶膠、磷鋁溶膠、含鋁酸鹽、具有一水鋁石結構的水合氧化鋁、具有三水鋁石結構的水合氧化鋁以及具有拜耳石結構的水合氧化鋁中的一者或多者的混合物。

11. 如申請專利範圍第 1、9 或 10 項之觸媒，其中，該載體還包含 III A、IV A 族非鋁元素的氧化物及其氧化物前驅物、黏土中的一者或多者。

12. 如申請專利範圍第 11 項之觸媒，其中，該載體含有黏土、矽溶膠、水玻璃、矽鋁凝膠中的一者或多者。

13. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中，該觸媒含有 60 重量%-95 重量%的載體，5 重量%-40 重量%的分子篩，該分子篩中含有 25 重量%-100 重量%的具有 MFI 結構沸石、0-75 重量%Y 型沸石、0-20 重量% β 沸石。

14. 如申請專利範圍第 13 項之觸媒，其中，該觸媒用 BET 法測得的孔體積為 0.19 ml/g -0.4ml/g。

15. 如申請專利範圍第 14 項之觸媒，其中，該觸媒用 BET 法測得的孔體積為 0.19 ml/g -0.26ml/g。

16. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之觸媒之方法，其包括將含氧化鋁和/或其前驅物的載體與分子篩混合打

漿、噴霧乾燥的步驟，其特徵在於，在混合過程中引入擴孔劑，該擴孔劑係選自鹼金屬鹽，以載體的重量為基準，擴孔劑與載體的重量比為 0.1:100-15:100，該載體與分子篩混合過程中引入 II A、I B、II B、IV B 族金屬鹵化物的一者或多者，以載體的重量為基準，該金屬鹵化物的引入量不超過 15 重量 %。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，該鹼金屬鹽為 K、Na 或 Li 的可溶性鹽中的一者或多者。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該可溶性鹽為硼酸鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽和鹽酸鹽中的一者或多者。

19. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，該金屬鹵化物為 IV B 和 II A 族金屬鹵化物中的一者或多者。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其中，該金屬鹵化物為 Ti 和 / 或 Mg 的鹵化物。

21. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其在混合過程中還引入磷酸。

22. 一種催化裂解方法，其包括在催化裂解的條件下將烴油與觸媒接觸的步驟，其特徵在於，該觸媒為如申請專利範圍第 1 至 15 項中任一項之觸媒。

圖 1

