

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10G 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00105806.1

[43] 公开日 2001 年 10 月 17 日

[11] 公开号 CN 1317543A

[22] 申请日 2000.4.7 [21] 申请号 00105806.1
[71] 申请人 中国石油化工集团公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工集团公司石油化工科学研
究院
[72] 发明人 刘鸿洲 汪燮卿

[74] 专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 周建秋

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 多产乙烯和丙烯的烃类催化热裂解方法

[57] 摘要

一种石油烃类催化热裂解多产乙烯和丙烯的方法，该方法包括将预热的重质石油烃在反应器内，在高温蒸汽存在下与含 ZSM-5 分子筛的催化剂接触，在反应温度为 650~750℃、反应压力为 1.5~4×10⁵ 帕、反应时间为 0.2~5 秒、催化剂与原料油的重量比为 (15~40)：1、水蒸汽与原料油的重量比为 (0.3~1)：1 的条件下进行催化热裂解反应，其特征在于所说 ZSM-5 分子筛以该分子筛的重量为基准含有 0.1~8% 的 Ag 或 Cu。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、一种石油烃类催化热裂解多产乙烯和丙烯的方法，该方法包括将预热的重质石油烃在反应器内，在高温蒸汽存在下与含ZSM-5分子筛的催化剂接触，在反应温度为650~750℃、反应压力为 $1.5\sim 4\times 10^5$ 帕、反应时间为0.2~5秒、催化剂与原料油的重量比为(15~40):1、水蒸汽与原料油的重量比为(0.3~1):1的条件下进行催化热裂解反应，其特征在于所说ZSM-5分子筛以该分子筛的重量为基准含有0.1~8%的Ag或Cu。

2、按照权利要求1的方法，其中所说ZSM-5分子筛其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为15~200。

3、按照权利要求1的方法，其中所说含ZSM-5分子筛的催化剂还进一步含有选自Y型沸石、Beta沸石或者层柱粘土分子筛的活性组分以及无机氧化物载体材料。

4、按照权利要求1的方法，其中所说的Ag或Cu是通过将所说ZSM-5分子筛用含Ag离子或Cu离子的水溶液进行离子交换反应而与分子筛结合；或者通过将所说含ZSM-5分子筛的催化剂用含Ag离子或Cu离子的水溶液进行离子交换反应而与分子筛结合。

5、按照权利要求1的方法，其特征在于所说ZSM-5分子筛以该分子筛的重量为基准含有0.3~6%的Ag。

6、按照权利要求1的方法，其中所说重质石油烃原料为常压瓦斯油、减压瓦斯油或其混合物，或者是渣油或原油。

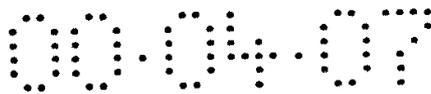
多产乙烯和丙烯的烃类催化热裂解方法

本发明涉及石油烃类的催化热裂解方法，更具体地说，是涉及用含有金属组分的ZSM-5分子筛的催化剂进行石油烃类的催化热裂解以多产乙烯的方法。

从石油烃制取乙烯的传统方法是蒸气热裂解法，适用的原料为乙烷、丙烷、丁烷、天然气、石脑油或轻柴油等轻质石油烃。随着原油日趋变重，轻质石油烃的来源受到限制，因此人们把注意力转移到从重质石油烃来制取乙烯的工艺上来。例如采用石英砂、焦炭等惰性固体作为热载体的重质石油烃热裂解法，采用碱金属或碱土金属氧化物催化剂作为热载体的重质石油烃热裂解法等。这些方法的反应温度都超过800℃。

近年来，有些专利介绍了使用固体酸催化剂在一定的反应器型式和操作条件下，从重质石油烃制取低碳烯烃的方法。例如DD 152356A使用无定形硅铝催化剂，反应器为固定床或移动床，当以减压瓦斯油为原料，在反应温度700℃，水蒸气与原料油比为4.7时，乙烯产率为13.5重%，丙烯产率为6.3重%；在JP 60-222428中则使用了以ZSM-5为活性组分的催化剂，以C₅~C₂₅石蜡烃为原料，在反应温度为600~750℃、进料重量空速为20~300时⁻¹的条件下，乙烯、丙烯、丁烯产率的总和达30重%左右；CN 1069106A中披露了一种将重质烃类在流化床或活塞流反应器内转化，制取乙烯并兼产丙烯和丁烯的方法，其主要反应条件为：温度650~900℃、压力0.13~0.28MPa、剂油比5~35、接触时间0.1~3秒，产物乙烯收率达17~27%，乙烯~丁烯总产率达30~40%。CN 1083092A中使用了含层柱粘土分子筛和/或含稀土的五元环高硅沸石催化剂，在680~780℃、1.5~4.0×10⁵Pa、反应时间0.1~3秒、水油比0.2~2.0、剂油比5~40的条件下将重质烃类裂解可获得23重%的乙烯产率和50重%的乙烯~丁烯总产率。

美国专利USP4,579,997、USP4,705,769等所开发的烃类热裂解催化剂多以氧化锰为活性组分，以耐火材料(MgO, TiO₂等)为载体，或含有其他碱土金属或稀土金属、Sn、Sb、Cr、Si、Al等的氧化物，以正丁烷为原料，以多产乙烯。专利USP3,767,567中则应用CaO、BeO、SrO中的任意一种氧化物(>20wt%)和氧化铝为催化剂，以石脑油为原料来得到乙烯，其中CaO-Al₂O₃型催化剂为



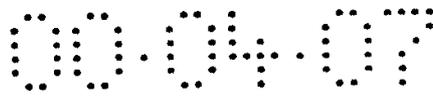
最好。应用此类金属氧化物或其混合物作为催化剂，反应温度要求很高，虽然能提高乙烯的产率和选择性，但是在反应过程中生成大量的干气、CO和CO₂，给产品回收带来许多困难。应用含分子筛的催化剂进行催化热裂解反应，不但能得到较大量的乙烯，还能生成较多的丙烯、丁烯。德国专利DD 248,516A用钙、镁或锰离子交换的A型沸石为催化剂。CN1031834A、CN1085825A、CN1099788A、CN1117518A等专利中提出了一系列多产低碳烯烃的催化裂解工艺和催化剂，这些专利中一般都采用含磷和稀土的五元环高硅沸石的裂解催化剂，它们都以增产C₃~C₅烯烃为目的，其乙烯产率不是很高。

USP4,172,816中应用铜、银或钴离子交换的合成丝光沸石催化剂进行催化热裂解反应，未提及采用ZSM-5沸石。USP4,845,063中公开了在沸石中结合上IB族金属尤其是Ag，可以提高沸石的水热稳定性，但未提及可用于催化热裂解多产乙烯的反应。

CN 1211469A和CN 1211470A中公开了一种用于多产乙烯和丙烯的分子筛组合物，该组合物由85~95重%的五元环分子筛、2~10重%的磷(以氧化物计)、0.3~5重%的(以氧化物计)一种碱土金属和/或0.3~5重%的(以氧化物计)一种过渡金属所组成。

CN 1218786A中公开了一种由重质石油烃制取乙烯和丙烯的催化热裂解方法，是使预热的重质石油烃在提升管或下行式输送线反应器内，在高温蒸汽存在下与含层柱粘土分子筛和/或经磷和铝或镁或钙改性的五元环高硅沸石的催化剂接触，在反应温度为650~750℃、反应压力为1.5~4×10⁵帕、反应时间为0.2~5秒、催化剂与原料油的重量比为(15~40): 1、水蒸汽与原料油的重量比为(0.3~1): 1的条件下进行催化热裂解反应。

USP4,549,956中公开了一种石油烃类的催化裂化方法，其中使用了一种含有沸石组分的添加催化剂，所说沸石组分上含有0.05~5重量%的Ag，但是该专利所采用的是传统的催化裂化工艺，反应温度为低于600℃，其目的是提高汽油组分的辛烷值，其中也没有采用该添加催化剂进行催化热裂解反应（一般为650℃以上，自由基反应机理）以多产乙烯的教导，从其实施例来看其乙烯产率也并没有得到提高，这是由于传统的催化裂化为正碳离子反应机理，在常规的催化裂化反应温度下即使采用含Ag的添加催化剂也不能达到增产乙



烯的目的。

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种石油烃类催化热裂解多产乙烯和丙烯的方法，通过采用含银或铜的ZSM-5类型的催化剂达到增产乙烯和丙烯的目的。

本发明所提供的石油烃类催化热裂解多产乙烯和丙烯的方法包括将预热的重质石油烃在反应器内，在高温蒸汽存在下与含ZSM-5分子筛的催化剂接触，在反应温度为650~750℃、反应压力为1.5~4×10⁵帕、反应时间为0.2~5秒、催化剂与原料油的重量比为(15~40):1、水蒸汽与原料油的重量比为(0.3~1):1的条件下进行催化热裂解反应，其特征在于所说ZSM-5分子筛以该分子筛的重量为基准含有0.1~8%的Ag或Cu，优选Ag。

本发明所提供的方法中所说ZSM-5分子筛为现有技术中已公开的具有ZSM-5基本结构的分子筛，其SiO₂/Al₂O₃摩尔比为15~200，并且可以经过各种方法改性。

本发明提供的方法中所说含ZSM-5分子筛的催化剂还可以进一步含有Y型沸石、Beta沸石或者层柱粘土分子筛等活性组分以及无机氧化物载体材料；这些活性组分及载体材料根据现有技术确定，本发明对其没有特别的限制。

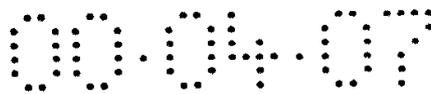
本发明提供的方法中所说的Ag或Cu可以通过将所说ZSM-5分子筛用含Ag离子或Cu离子的水溶液进行离子交换反应而与分子筛结合；或者通过将所说含ZSM-5分子筛的催化剂用含Ag离子或Cu离子的水溶液进行离子交换反应而与分子筛结合。

本发明所提供的方法其特征在于所说ZSM-5分子筛以该分子筛的重量为基准含有0.3~6%的Ag或Cu。

本发明所提供的方法中所说重质石油烃原料可以是常压瓦斯油、减压瓦斯油或其混合物，以及渣油或原油。

本发明所提供的石油烃类催化热裂解多产乙烯和丙烯的方法与现有的常规催化裂化方法USP4,549,956相比其乙烯、丙烯和丁烯的产率明显增加；与CN1211469A、CN1211470A相比，本发明的含Ag或Cu的催化剂与CN1211469A、CN1211470A中的含磷、碱土金属和/或过渡金属的催化剂相比，其乙烯产率略高或相当，而丙烯、丁烯的产率高出较多。

下面的实施例仅用于说明本发明中使用含Ag或Cu的ZSM-5分子筛作



为催化剂的活性组分时在催化热裂解的温度条件下能够得到较高的乙烯和丙烯产率，本发明中所用的其它反应条件如原料油、反应温度、反应压力、剂油比、水油比等根据现有技术确定，不需要本发明再用具体的实施例来进行描述。

Ag和Cu的含量用X射线荧光光谱法（XRF）测定，所用仪器为日本理学3271E型X射线荧光光谱仪。

对比例1

本对比例说明用常规氢型ZSM-5分子筛进行本发明的烃类催化热裂解反应的效果。

取ZSM-5分子筛(长岭炼油化工厂催化剂厂生产，硅铝摩尔比为25.0)样品以分子筛：硝酸铵：去离子水=1：1：20的条件下于90℃交换2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干后，得到铵型ZSM-5样品，然后于550℃焙烧2小时，得到氢型ZSM-5分子筛样品，其Na₂O含量小于0.1重量%。

将上述氢型ZSM-5分子筛样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢反应管中，在800℃进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后将老化后的分子筛进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

轻油微反实验参照RIPP标准方法（见《石油化工分析方法(RIPP试验方法)，杨翠定等编，科学出版社，1990年出版》）进行，其主要操作条件如下（下同）：

原料油： 标准轻柴油（馏程 216~337℃）

反应温度： 650℃ 或 680℃

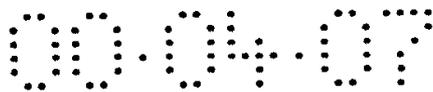
催化剂装量： 5.0g

剂油比： 3.2

空速(1/h)： 16

实施例1

本实施例说明使用含Ag的ZSM-5分子筛进行烃类催化热裂解反应的效果。



取对比例1所述氢型ZSM-5样品20g（干基重），与含1.99克AgNO₃、100g去离子水的溶液混合后，于90℃下搅拌2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干，然后在550℃焙烧2小时，所得分子筛记为AgZ1。由XRF分析表明，该样品含有4.1重量%的Ag。

将上述AgZ1样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢反应管中，在800℃进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后将老化后的分子筛进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

实施例2

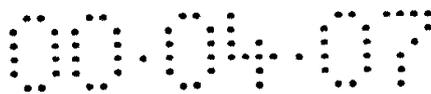
取对比例1所述氢型ZSM-5样品20g（干基重），与含4.02克AgNO₃、100g去离子水的溶液混合后，于90℃下搅拌2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干，然后在550℃焙烧2小时，所得分子筛记为AgZ2。由XRF分析表明，该样品含有5.9重量%的Ag。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢管中，在800℃，进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

实施例3

取对比例1所述氢型ZSM-5样品20g（干基重），与含0.51克AgNO₃、100g去离子水的溶液混合后，于90℃下搅拌2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干，然后在550℃焙烧2小时，所得分子筛记为AgZ3。由XRF分析表明，该样品含有0.76重量%的Ag。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢管中，在800℃，进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

实施例4

取对比例1所述氢型ZSM-5样品20g（干基重），与含3.02克Cu(NO₃)₂·3H₂O、100g去离子水的溶液混合后，于90℃下搅拌2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干，然后在550℃焙烧2小时，所得分子筛记为CuZ1。由XRF分析表明，该样品含有1.8重量%的Cu。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢反应管中，



在800℃进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后将老化后的分子筛进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

对比例2

按照CN1211469A中的实施例4的相同方法，得到含P₂O₅ 5.0重量%，MgO 1.4重量%的ZSM-5分子筛，记为ZEP-4。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢反应管中，在800℃进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后将老化后的分子筛进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

对比例3

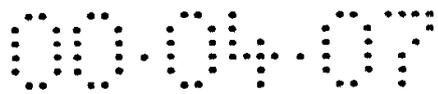
按照CN1211470A中的实施例6的相同方法，得到含P₂O₅ 4.9重量%，MgO 1.4重量%，CuO 0.91重量%的ZSM-5分子筛，记为ZEP-15。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢反应管中，在800℃进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后将老化后的分子筛进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

实施例5

取LV-23催化剂20.1g (干基重，兰州催化剂厂商业产品，由超稳Y型分子筛，ZSM-5分子筛，Al₂O₃粘结剂和高岭土载体所组成)，将其与含0.5克AgNO₃、100g去离子水的溶液混合后，于90℃下搅拌2小时，过滤，以10倍于反应液的去离子水进行洗涤，所得滤饼于120℃烘干，然后在550℃焙烧2小时，所得催化剂记为AgC。由XRF分析表明，该催化剂样品含有0.49重量%的Ag。将样品进行压片成型并筛取20~40目的颗粒，装入不锈钢管中，在800℃，进行4小时的100%水蒸汽气氛的老化处理。然后进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

对比例3

取LV-23催化剂(兰州催化剂厂商业产品，由超稳Y型分子筛，ZSM-5分子筛，Al₂O₃粘结剂和高岭土载体所组成)，记为C，将其压片成型并筛取20~



40目的颗粒，装入不锈钢管中，在800℃，进行4小时的100%水蒸气气氛的老化处理。然后进行轻油微反实验，所得结果列于表1、表2中。

表 1、650℃反应时的活性、产率比较

催化剂	HZSM-5	ZEP-4	ZEP-15	AgZ1	AgZ2	AgZ3	CuZ1	C	AgC
组分	产率 重量%								
氢气	0.19	0.35	0.37	0.57	0.58	0.55	0.31	0.50	0.57
甲烷	2.28	4.21	3.63	3.02	3.01	2.98	2.41	6.13	6.16
乙烷	1.91	4.20	3.63	2.88	2.90	2.84	2.22	4.07	4.24
乙烯	8.50	11.39	11.32	12.68	12.91	12.52	11.17	7.83	8.93
丙烷	1.64	6.05	5.63	4.21	5.10	3.72	3.57	1.74	1.76
丙烯	15.99	9.49	9.30	13.77	12.66	14.43	13.27	16.92	16.62
丁烷	0.70	1.16	1.15	1.62	1.56	1.69	1.29	0.85	0.89
丁烯	6.82	2.31	2.20	4.09	3.47	4.55	3.85	7.90	8.05
C ₂₋₄	31.31	23.19	22.82	30.54	29.04	31.51	28.29	32.64	33.61
裂化气	38.04	39.17	37.22	42.83	42.20	43.29	38.09	45.93	47.23
汽油	18.27	19.28	20.52	17.07	16.09	17.88	16.51	18.98	19.11
柴油	37.50	35.73	36.20	32.64	33.09	31.53	38.02	29.03	26.47
重油	5.21	4.97	5.31	4.03	4.01	4.13	5.74	2.24	2.60
焦炭	0.98	0.85	0.75	3.43	4.61	3.17	1.65	3.81	4.60
活性	57.55	66.09	62.78	68.28	67.17	69.06	58.72	72.86	74.03

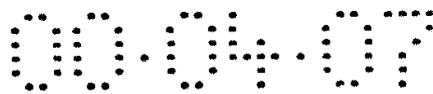


表 2、680℃ 反应时的活性、产率比较

催化剂	HZSM-5	ZEP-4	ZEP-15	AgZ1	AgZ2	AgZ3	CuZ1	C	AgC
组分	产率 重量%								
氢气	0.30	0.37	0.39	0.72	0.68	0.70	0.42	0.54	0.62
甲烷	4.13	4.53	4.38	4.58	4.85	4.40	4.00	6.69	6.76
乙烷	2.98	4.41	3.88	3.64	3.89	3.54	3.08	4.45	4.65
乙烯	11.71	13.07	13.22	16.29	16.65	15.62	14.37	10.91	12.35
丙烷	1.54	6.36	6.02	3.65	3.87	3.41	2.59	1.90	1.93
丙烯	18.77	10.61	10.59	15.12	14.76	16.33	16.42	18.46	18.44
丁烷	0.55	1.43	1.46	0.99	1.10	0.79	0.96	0.93	0.98
丁烯	7.90	2.73	2.74	3.97	3.68	4.57	4.33	8.62	8.83
C ₂₋₄	38.12	26.41	26.54	35.25	34.95	36.51	34.97	37.99	39.63
裂化气	47.88	43.51	42.66	48.98	49.47	49.35	46.17	52.49	54.57
汽油	19.16	21.84	22.67	19.87	17.95	19.80	16.77	19.00	19.96
柴油	27.51	28.19	27.63	23.61	25.56	22.11	29.95	21.03	17.21
重油	3.57	5.38	6.02	3.61	2.67	4.96	4.15	2.90	3.03
焦炭	1.88	1.08	1.02	3.94	4.35	3.78	2.95	4.57	5.22
活性	73.48	70.24	69.57	78.40	77.68	76.97	70.41	80.60	83.83