



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101332433 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200710118011. X

刊. 2006, 35(增刊), 2086-2087, 2093.

(22) 申请日 2007. 06. 27

审查员 马玉

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

(72) 发明人 龙军 刘宇键 田辉平 赵留周

朱玉霞 陈振宇 许昀 范菁

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006. 01)

C10G 47/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1504540 A, 2004. 06. 16, 全文.

CN 1145273 A, 1997. 03. 19, 全文.

CN 1103816 A, 1995. 06. 21, 全文.

吴琪琳等. 试制一种表面富含大孔的
新型粘胶基活性碳纤维. 功能材料 35 增

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

一种催化裂化催化剂及其制备和应用方法

(57) 摘要

一种催化裂化催化剂的制备方法, 包括将含氧化铝和 / 或其前身物的载体与分子筛混合打浆、喷雾干燥的步骤, 其特征在于, 在混合过程中引入扩孔剂, 所述扩孔剂选自硼酸、磷酸、碱金属盐中的一种或几种, 以载体的重量为基准, 扩孔剂与载体的重量比为 0. 1-15: 100。本发明方法制备催化剂, BET 法孔体积高, 重油裂化能力强, 抗积炭能力强。

1. 一种催化裂化催化剂的制备方法,包括将含氧化铝和 / 或其前身物的载体与分子筛混合打浆、喷雾干燥的步骤,其特征在于,在混合过程中引入扩孔剂,所述扩孔剂选自硼酸、磷酸、碱金属盐中的一种或几种,以载体的重量为基准,扩孔剂与载体的重量比为 0.1 : 100-15 : 100。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述碱金属盐为 K、Na 或 Li 的可溶性盐中的一种或几种。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述可溶性盐为硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐和盐酸盐中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述载体与分子筛混合过程中引入 II A、I B、II B、IVB 族金属卤化物的一种或几种,以载体的重量为基准,所述金属卤化物的引入量不超过 15 重量%。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述金属卤化物为 IVB 和 II A 族金属卤化物中的一种或几种。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述金属卤化物为 Ti 和 / 或 Mg 的卤化物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述氧化铝前身物为拟薄水铝石、铝溶胶、磷铝溶胶、含铝酸盐、具有一水铝石结构的水合氧化铝、具有三水铝石结构的水合氧化铝以及具有拜耳石结构的水合氧化铝中的一种或几种;所述氧化铝为 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝中的一种或几种。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述氧化铝前身物为拟薄水铝石或拟薄水铝石与选自铝溶胶、磷铝溶胶、含铝酸盐、具有一水铝石结构的水合氧化铝、具有三水铝石结构的水合氧化铝以及具有拜耳石结构的水合氧化铝中的一种或几种的混合物。

9. 根据权利要求 1、7 或 8 所述的方法,其特征在于,所述载体包含 III A、IV A 族非铝元素的氧化物及其氧化物前身物、粘土中的一种或几种。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,所述载体含有粘土、硅溶胶、水玻璃、硅铝凝胶中的一种或几种。

11. 一种烃油催化裂解催化剂,其特征在于,所述催化剂由权利要求 1-10 任一项所述方法制备。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂,所述催化剂含有 60 重量% -95 重量%的载体,5 重量% -40 重量%的分子筛,所述分子筛中含有 25 重量% -100 重量%的具有 MFI 结构沸石、0-75 重量% Y 型沸石和 0-20 重量% β 沸石;所述催化剂用 BET 法测得的孔体积为 0.19ml/g-0.4ml/g。

13. 根据权利要求 12 所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂用 BET 法测得的孔体积为 0.196ml/g-0.26ml/g。

14. 一种催化裂化方法,包括在催化裂化的条件下将烃油与催化剂接触的步骤,其特征在于,所述催化剂中含有权利要求 11-13 任一项所述的催化剂。

一种催化裂化催化剂及其制备和应用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种烃油催化裂化催化剂及其制备方法,特别是一种生产低碳烯烃的催化裂化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 以石油烃为原料采用催化裂化或裂解方法制取低碳烯烃所使用的催化剂有三类:一类是以氧化物为载体的金属负载型催化剂,例如 US3, 541, 179、US3, 647, 682、DD225, 135、SUI214, 726 所公开的催化剂以 SiO_2 、 Al_2O_3 或其它氧化物为载体,负载 IIB、VB、VIIB 和 VIIIB 族金属元素。此类催化剂仅适于轻质原料(沸程为 $<220^\circ\text{C}$)催化裂化制低碳烯烃。第二类是复合氧化物催化剂,例如 US3, 725, 495、US3, 839, 485 公开了以 ZrO_2 和 / 或 HfO_2 为主要成分,含有活性氧化铝、选自 Cr_2O_3 、 MnO 、 Fe_2O_3 中的至少一种以及选自碱金属或碱土金属氧化物至少一种组分的催化剂;DD152, 356 中公布了以无定形 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 作为烃油裂化制取低碳烯烃的催化剂。第三类催化剂为含沸石的催化剂,特别是含具有 MFI 结构沸石(五元环高硅沸石)的催化剂,这类催化剂既可单独使用,也可作为催化裂化助剂。

[0003] JP60-224428 公布了用含 ZSM-5 沸石和 Al_2O_3 的催化剂,在 $600\text{--}750^\circ\text{C}$ 下对 $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{25}$ 石蜡烃进行催化裂化制备 $\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$ 的方法。

[0004] CN1205306C 公开了一种石油烃裂解制取低碳烯烃的催化剂,含有以催化剂重量为基准计 0-70 重%的粘土、5-99 重%的无机氧化物和 1-50%的沸石,其中所说的沸石为 25-100 重%的 MFI 结构的沸石和 0-75 重%的 Y 型沸石,其特征在於所说的 MFI 结构沸石含磷和过渡金属 M,其无水化学表达式,以氧化物的质量计为 $(0\text{--}0.3)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.3\text{--}5)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1\text{--}10)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.7\text{--}15)\text{M}_x\text{O}_y \cdot (0\text{--}10)\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot (70\text{--}98)\text{SiO}_2$,其中, M 选自 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo 或 Mn 中的一种或两种金属。

[0005] CN1069016A 披露了一种生产乙烯的方法,以含 30-90 重% SiO_2 、20-70 重% Al_2O_3 、0.5-30 重%碱金属或碱土金属氧化物、1-30 重%八面沸石的催化剂,在 $650\text{--}900^\circ\text{C}$ 下进行重质石油烃类裂解。

[0006] CN1093101A 披露了一种用于生产低碳烯烃的裂解催化剂,是由 0-70% (以催化剂重量为基准计)的粘土、5-99%的无机氧化物和 1-50%的沸石组成。其中的沸石为 0-25 重%的 REY 或高硅 Y 型沸石和 75-100 重%的含磷和稀土的五元环高硅沸石的混合物。

[0007] CN1048428C 公布了一种用于石油烃转化制取低碳烯烃的催化剂,是由 0-70 重%的粘土、5-90 重%的无机氧化物和 10-35 重%的沸石组成,其中沸石由 20-75 重%的含磷和稀土的五元环高硅沸石、20-75 重%的高硅 Y 型沸石和 1-25 重%的含稀土的 Y 型沸石组成。

[0008] CN1222558A 披露了一种用于催化热裂解制取低碳烯烃的催化剂,具有如下组成(以催化剂重量计):10-70%的粘土、5-85%的无机氧化物和 1-50%的沸石,其中沸石为 0-25%的 Y 型沸石和 75-100%的含磷与铝或镁或钙的五元环结构高硅沸石,该高硅沸石为含 2-8%的磷和 0.3-3%的铝或镁或钙(以氧化物计)的 ZSM-5、ZSM-8 或 ZSM-11 类型的沸

石,其硅铝比为 15-60。

[0009] CN1069682C 公开了一种重油催化热裂解制取乙烯、丙烯、丁烯的层柱粘土催化剂,由 30-75 重%的铝交联的层柱粘土、10-40 重%含铝或硅或锆的无机氧化物粘结剂、0-30 重%的五元环结构高硅沸石、0-10 重%选自含镁、铝、磷、锡、聚乙二醇或其混合物的改性组分以及 0-50 重%的高岭土族粘土组成。

[0010] CN1660967A 公开了一种催化热裂解增产乙烯和丙烯的催化剂,含有以催化剂重量为基准的 7-70 重%的粘土、3-70 重%的中孔硅铝材料、5-80 重%的无机氧化物和 5-60 重%的具有 MFI 结构的沸石。

[0011] CN1354224A 公开了一种用于生产富含异构烷烃汽油、丙烯及异丁烷的催化裂化催化剂,是由以催化剂重量为基准的 0-70 重%粘土,5-90 重%无机氧化物和 1-50 重%的沸石组成。其中的沸石为以沸石重量为基准的 (1) 20-75 重%的硅铝比为 5-15、以 RE_2O_3 计的稀土含量为 8-20 重%的高硅 Y 沸石与 (2) 20-75 重%的硅铝比为 16-50、以 RE_2O_3 计的稀土含量为 2-7 重%的高硅 Y 沸石和 (3) 1-50 重%的 β 沸石或丝光沸石或 ZRP 沸石的混合物。使用该催化剂可提高汽油中异构烷烃的含量,同时增产丙烯和异丁烷。

[0012] CN1566267A 公布了一种制取乙烯和丙烯的催化热裂解方法,是将经过预热的石油烃原料送入提升管反应器内,与热的含五元环高硅沸石的催化剂接触,并在催化热裂解条件下进行反应;分离反应产物和待生催化剂;反应产物送入后续分离系统进行产品分离,待生催化剂经汽提、再生后返回反应器循环使用。其中,所述的五元环高硅沸石含有磷和过渡金属。

[0013] CN1043520A 公开了一种裂解催化剂,其载体为 0-70 重%的粘土和 5-99 重%的无机氧化物,其活性组分为 1-50 重%的 ZSM-5 和 Y 型分子筛的混合物。活性组分中 ZSM-5 分子筛占 75-100 重%,Y 型分子筛占 0-25 重%。

[0014] 现有催化裂解催化剂大孔含量低,用于重油催化裂化重油裂化能力不足,用于催化裂化制备低碳烯烃,丙烯收率低。

发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题之一是提供一种大孔裂化催化剂的制备方法,本发明要解决的技术问题之二是提供一种按照上述方法制备的裂化催化剂,本发明要解决的问题之三是提供一种所制备的催化剂在催化裂化中的应用方法,该方法可用于提高低碳烯烃的收率。

[0016] 本发明提供一种催化裂化催化剂的制备方法,包括将含氧化铝和/或其前身物的载体与分子筛混合、打浆、喷雾干燥的步骤,其特征在于,在混合过程中引入扩孔剂,所述扩孔剂选自硼酸、磷酸、碱金属盐中的一种或几种,以载体的重量为基准,所述扩孔剂与载体的重量比为 0.1:100-15:100。

[0017] 本发明还提供一种烃油裂化催化剂,其特征在于,所述催化剂由上述本发明提供的方法制备。

[0018] 本发明提供一种催化裂化方法,包括在催化裂化的条件下将烃油与催化剂接触的步骤,其特征在于,所述催化剂中含有上述本发明所提供的烃油裂化催化剂。

[0019] 本发明催化剂制备方法,在制备过程中引入扩孔剂,使所制备的催化剂中大孔的

孔体积增加,从而使催化剂的重油裂化能力提高,基质容炭性能提高,抗积炭能力提高,催化剂活性组元可利用率改善,减活后分子筛结晶度保留率高;当制备过程中还引入金属卤化物时,可提高催化剂的抗磨性能。本发明提供的催化裂化方法,重油裂化能力强,当所制备的催化剂中含有 MFI 结构分子筛时,催化裂化丙烯产率高。例如,本发明制备的分子筛含量为 20 重量%,载体含量为 80 重量%,其中,分子筛中 REHY 沸石含量为 10 重量%,ZRP 沸石含量为 90 重量%,载体中拟薄水铝石和铝溶胶的含量为 26 重量%、高岭土含量为 69 重量%、 TiO_2 含量为 5 重量%,制备过程中以硫酸钾为扩孔剂,其引入量为载体重量的 7.4 重量%的催化剂,其 BET 法孔体积为 0.256ml/g,磨损指数为 2 重量%,而按现有 DCC 催化剂制备方法制备的相同分子筛含量的催化剂,其孔体积为 0.185ml/g,磨损指数为 2 重量%。以 30m%渣油+70m%蜡油为原料,在反应温度为 680℃,剂油重量比为 10,水油质量比为 0.8:1,重时空速为 10h^{-1} 的条件下进行催化裂解反应,本发明催化剂丙烯产率为 21.88 重量%,焦炭产率为 1.09 重量%,重油产率为 1.05 重量%,而上述现有方法制备的催化剂,在同样条件下进行反应,丙烯产率为 19.26 重量%,焦炭产率为 1.28 重量%,重油产率为 1.55 重量%。

具体实施方式

[0020] 本发明所述催化剂制备方法中,所述扩孔剂与载体的重量比优选为 0.1:100-10:100。所述碱金属盐优选为碱金属 K、Na 或 Li 的可溶性盐中的一种或几种,例如硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐或盐酸盐中的一种或几种。

[0021] 本发明所述催化剂制备方法中,所述将载体与分子筛混合打浆,为本领域技术人员所述熟知,可以将载体与分子筛分别打浆制备浆液,然后再将两种浆液混合;也可以在载体的制备过程中,先将部分载体混合并打浆,然后引入分子筛,再引入其它载体并打浆;或将载体引入分子筛浆液中并打浆。所述扩孔剂在喷雾干燥前引入浆液中。优选所述扩孔剂引入含载体的浆液中。所述扩孔剂引入后,打浆,使扩孔剂在浆液中分散。

[0022] 本发明所述催化剂制备方法中,打浆过程中还可引入 IIA、IB、IIB、IVB 族金属卤化物中的一种或几种。所述金属卤化物优选在引入扩孔剂后、喷雾干燥前引入。以载体的重量为基准,所述金属卤化物的引入量不超过 15 重量%,优选为 0.1 重量%-12 重量%,更优选为 0.1 重量%-6 重量%。所述金属卤化物优选为 IVB 和 IIA 族金属卤化物中的一种或几种,更优选为 Ti 和 / 或 Mg 的卤化物中的一种或几种,例如 TiCl_4 、 MgF_2 、 MgCl_2 中的一种或几种。金属卤化物的引入,可以改善所制备催化剂的抗磨损性能。

[0023] 本发明所述催化剂制备方法中,优选载体和分子筛的用量,使最终所得到的催化剂中,含有 60 重量%-95 重量%的载体,5 重量%-40 重量%的分子筛。

[0024] 本发明所述催化剂制备方法中,所述的氧化铝优选为 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝中的一种或几种;所述氧化铝前身物优选为铝溶胶、磷铝溶胶、各种含铝酸盐(例如各种铝酸盐、铝的硫酸盐、硝酸盐、卤化物)、具有拟薄水铝石结构的水合氧化铝、具有一水铝石结构的水合氧化铝、具有三水铝石结构的水合氧化铝以及具有拜耳石结构的水合氧化铝中的一种或几种,更优选为拟薄水铝石或拟薄水铝石与选自铝溶胶、磷铝溶胶、含铝酸盐、具有一水铝石结构的水合氧化铝、具有三水铝石结构的水合氧化铝以及具有拜耳石结构的水合氧化铝中的一种或几种的混合物。优选所述氧化铝和 / 或其前身物

为拟薄水铝石或拟薄水铝石与氧化铝或其它氧化铝前身物中的一种或几种的混合物。更优选所述载体含有拟薄水铝石和铝溶胶。优选以载体的重量为基准,以氧化物计载体中拟薄水铝石的含量为 5 重量%~95 重量%。

[0025] 本发明所述催化剂制备方法中,所述载体中还可含有其它催化裂化催化剂常用载体,例如非铝无机氧化物载体、粘土中的一种或几种。所述非铝无机氧化物载体优选为 IIIA、IVA 族元素的氧化物及其前身物中的一种或几种,更优选为硅、硼、锡、铅、镓、铟的氧化物及其氧化物前身物中的一种或几种。优选各组分的用量,使所制备的催化剂中,以载体的重量为基准,以氧化铝计氧化铝和 / 或其前身物的含量为 5 重量%~100 重量%,以氧化物计非铝无机氧化物的含量不超过 95 重量%,粘土的含量不超过 95 重量%;更优选氧化铝和 / 或其前身物的含量为 5~80 重量%,粘土的含量不超过 60 重量%。

[0026] 本发明所述催化剂制备方法中,所述硅的氧化物及其前身物为硅胶、硅溶胶、硅凝胶、水玻璃、硅酸盐、有机硅化合物、硅铝溶胶、硅铝凝胶中的一种或几种。

[0027] 本发明提供的催化剂制备方法中,所述粘土为惯用于裂化催化剂的粘土中的一种或几种,例如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、膨润土中的一种或几种。

[0028] 本发明提供的催化剂制备方法中,所述分子筛选自催化裂化常用的分子筛中的一种或几种,优选为具有 MFI 结构的沸石、或具有 MFI 结构的沸石与选自 Y 型分子筛、 β 沸石中的一种或几种的混合物。

[0029] 本发明催化剂制备方法中,所述喷雾干燥,为现有技术,没有特殊要求,例如喷雾干燥的尾气温度为 100℃~300℃。

[0030] 本发明所述催化剂制备方法中,还可包括焙烧、洗涤和干燥的步骤。所述焙烧、干燥和洗涤的方法为现有技术,没有特殊要求,例如焙烧温度为 300℃~700℃,干燥的温度为 100℃~300℃;用去离子水洗涤至催化剂中氧化钠含量不超过 0.5 重量%。

[0031] 本发明提供的催化剂中,优选含有 60 重量%~95 重量%的载体,5 重量%~40 重量%的分子筛;所述分子筛中含有 25 重量%~100 重量%的具有 MFI 结构沸石、0~75 重量% Y 型沸石、0~20 重量% β 沸石;所述载体中源自氧化铝和 / 或氧化铝前身物的氧化铝含量为 5 重量%~100 重量%,其它载体组分的含量不超过 95 重量%;所述催化剂的 BET 法孔体积为 0.19ml/g~0.4ml/g。

[0032] 本发明所提供的催化剂中,所述载体中含有源自氧化铝及其前身物中的一种或几种的氧化铝,优选所述氧化铝的含量为 5~80 重量%。优选氧化铝及其前身物为铝溶胶、磷铝溶胶、含铝盐(例如各种铝酸盐、铝的硫酸盐、硝酸盐、卤化物)、 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝、 χ -氧化铝、具有拟薄水铝石结构的水合氧化铝、具有一水铝石结构的水合氧化铝、具有三水铝石结构的水合氧化铝以及具有拜耳石结构的水合氧化铝中的一种或几种,更优为拟薄水铝石,或拟薄水铝石与氧化铝和氧化铝的其它前身物中的一种或几种的混合物。

[0033] 本发明提供的催化剂中,还可含有粘土、IIIA 和 IVA 族非铝元素氧化物的一种或几种。所述非铝元素氧化物源自所述非铝元素的氧化物或氧化物前身物的一种或几种。例如,氧化硅及其前身物可选自硅溶胶、水玻璃、硅酸盐、硅铝溶胶、硅铝凝胶以及各种有机硅化合物中的一种或几种,优选为水玻璃和 / 或硅溶胶。以载体的重量为基准,载体中粘土与

所述非铝氧化物的含量不超过 95 重量%，优选粘土的含量不超过 60 重量%。优选以氧化物计，载体中的非铝氧化物与氧化铝载体的重量比为 1 : (0.3-1)。

[0034] 本发明所提供的催化剂中，所述沸石为具有 MFI 结构沸石、Y 沸石、 β 沸石中的一种或几种。所述 Y 型沸石优选为含磷和 / 或稀土的 Y 型沸石、超稳 Y 沸石、含磷和 / 或稀土的超稳 Y 沸石、HY 沸石、含磷和 / 或稀土的 HY 沸石中的一种或几种。更优选为超稳 Y、REY 或 REHY 中的一种或几种。所述 MFI 结构沸石选自 ZSM-5 沸石、ZRP 沸石以及它们的改性物中的一种或几种，例如 CN1465527A 中所公开的含磷和过渡金属的改性 MFI 结构沸石，即 ZSM-5 沸石经磷和选自 Fe、Co 或 Ni 之一的金属改性的沸石，其无水化学表达式，以氧化物质量计为 $(0-0.3)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0.5-5)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1.3-10)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (0.7-15)\text{M}_x\text{O}_y \cdot (70-97)\text{SiO}_2$ ，x 表示 M 的原子数，y 表示 O 的原子数，M 为 Fe、Co 或 Ni 中的一种。

[0035] 本发明所提供的催化剂中，所述载体中优选还含有源自 IIA、IB、IIB、IVB 族金属卤化物的金属组分，以载体的重量为基准，所述金属组分的含量不超过 15 重量%，优选为 0.1 重量% -12 重量%，更优选为 0.1 重量% -6 重量%。所述金属组分更优选为 IVB 和 IIA 族金属中的一种或几种，更优选为 Ti 和 / 或 Mg。载体中含有所述金属组分，催化剂的耐磨性能提高。

[0036] 本发明所提供的催化剂，用氮吸附容量法 (BET 法) 测得的孔体积优选为 0.196ml/g-0.26ml/g。氮吸附容量法测定催化剂的孔体积参见科学出版社 1990 出版，杨翠定等编著的《石油化工分析方法》(RIPP 实验方法) 中的 RIPP151-90 分析方法。

[0037] 本发明所述催化裂化方法中，所述将催化剂与烃油接触的条件为现有技术，例如接触的温度为 400℃ -750℃。按照本发明所述的催化裂化方法，当所用催化剂中含有 MFI 结构的沸石时，优选反应温度为 480℃ -560℃，反应过程中引入水蒸汽，水蒸气与原料油的重量比例为 0.7-14:1。

[0038] 按照本发明所述的催化裂化方法，所述催化剂中含有本发明提供的催化剂，还可含有其它裂化催化剂。例如，当本发明所提供的催化剂中含有具有 MFI 结构的沸石时，本发明所提供的催化剂可单独使用，或作为助剂与其它裂化催化剂混合后，用于生产低碳烯烃；作为助剂时，以催化剂的总重量为基准，本发明提供的催化剂的含量为 1 重量% -30 重量%，优选为 5 重量% -30 重量%。

[0039] 本发明催化剂制备方法，可用于制备大孔载体裂化催化剂。本发明催化剂可作为助剂或催化剂用于烃油催化裂化，尤其适于重油催化裂化。所述烃油例如常压瓦斯油、减压瓦斯油、常压渣油、减压渣油。本发明所述方法，可用于催化裂化生产低碳烯烃，尤其是生产丙烯。

[0040] 下面的实例将对本发明予以进一步的说明，但并不因此而限制本发明。

[0041] 在实例和对比例中，所用 ZRP 沸石、REHY 沸石、 β 沸石均为齐鲁石化催化剂厂产品，其中 ZRP 沸石中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比) 为 30，稀土含量 RE_2O_3 为 2.0 重量%， P_2O_5 含量为 4.0 重量%；磨损指数以及孔体积的测定参见 RIPP29-90、RIPP151-90《石油化工分析方法 (RIPP 实验方法)》，杨翠定等编，科学出版社，1990 年出版)。

[0042] 实例 1

[0043] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石 (山东铝厂工业产品，固含量 63 重量%) 混合，打浆，用盐酸调节其 pH 值为 3；将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土 (苏州

瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟,然后加入硼酸钾 1.75Kg(分析纯),打浆 15 分钟;将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 65℃静置老化 1.5 小时,保持 pH 值为 2-4(用盐酸调节),然后将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂出品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(其中含 REHY 沸石 2.0kg, ZRP 沸石 9.0Kg),再加入 TiCl_4 2Kg,搅拌均匀,然后喷雾干燥,洗去游离 Na 离子,干燥,得到催化剂 A。

[0044] 实例 2

[0045] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石(山东铝厂工业产品,固含量 63 重量%)混合,打浆,用盐酸调节其 pH 值为 3;将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟后加入磷酸(工业级,含量 85 重量%) 170g,打浆 15 分钟。将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 65℃静置老化 1.5 小时,保持 pH 值为 2-4,然后将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂产品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(含 REHY 沸石 1.0kg, ZRP 沸石 8.5Kg, β 沸石 0.5Kg),再加入 MgCl_2 500g,搅拌均匀,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得催化剂样品 B。

[0046] 实例 3

[0047] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石(山东铝厂工业产品,固含量 63 重量%)混合打浆,用盐酸调节其 pH 值为 3;将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟,然后加入硫酸钾(工业级,含量 98 重量%) 3Kg,打浆 15 分钟。将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 65℃静置老化 1.5 小时,保持 pH 值为 2-4,再将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂产品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(含 REHY 沸石 1.0kg, ZRP 沸石 8.5Kg, β 沸石 0.5 公斤),再加入 TiCl_4 5Kg,搅拌,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得催化剂样品 C。

[0048] 实例 4

[0049] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石(山东铝厂工业产品,固含量 63 重量%)混合,打浆。将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟,然后加入 15.0Kg 水玻璃(齐鲁石化催化剂厂产品, SiO_2 含量为 19.9 重量%),打浆 15 分钟,然后用盐酸将其 pH 值调至 3,加入硫酸钾 3Kg,打浆 15 分钟。将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 60-70℃温度下静置老化 1.5 小时,保持 pH 值为 2-4,然后将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂产品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 8.5Kg、 β 沸石 0.5 公斤),再加入 TiCl_4 5Kg,搅拌均匀,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得催化剂样品 D。

[0050] 实施例 5

[0051] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石(山东铝厂工业产品,固含量 63 重量%)混合,打浆,用盐酸将其 pH 值调至 3。将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟后加入硼酸 1.75Kg(分析纯)继续打浆 15 分钟。将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 65℃静置老化 1.5 小时,保持 pH 值

为 2-4,然后将温度降至 60℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂产品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(其中含 REHY 沸石 2.0kg、ZRP 沸石 9.0Kg),打浆,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得催化剂样品 E。

[0052] 对比例 1

[0053] 按照 DCC 工业用催化剂的方法(CN1048428C 中方法)制备催化剂。

[0054] 将 92.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合打浆,再加入 15.9Kg 拟薄水铝石,用盐酸将其 PH 调至 3,搅拌均匀,在 65℃下静置老化 1 小时,保持 PH 为 2-4,将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶,搅拌 40 分钟。加入分子筛浆液 32.1Kg(其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 9Kg),打浆,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得对比剂 DB-1。

[0055] 对比例 2

[0056] 将 20Kg 脱阳离子水与 11.9Kg 拟薄水铝石(山东铝厂工业产品,固含量 63 重量%)混合,打浆,用盐酸将其 PH 调至 3。将 72.6Kg 脱阳离子水与 38.7Kg 多水高岭土(苏州瓷土公司工业产品,固含量 72.3 重量%)混合,打浆 5 分钟。将上述两种浆液混合,搅拌均匀,在 65℃下静置老化 1.5 小时,保持 PH 为 2-4,然后将温度降至 55℃,加入 13.5Kg 铝溶胶(齐鲁石化催化剂厂产品, Al_2O_3 含量为 21.7 重量%),搅拌 40 分钟,加入分子筛浆液 32.1Kg(其中含 REHY 沸石 1.0kg、ZRP 沸石 8.5Kg 以及 β 沸石 0.5Kg),再加入 TiCl_4 5Kg,搅拌均匀,喷雾干燥成型,洗去游离 Na 离子,干燥即得催化剂样品 DB-2。

[0057] 催化剂 A-E 以及 DB-1、DB-2 的磨损指数、孔体积见表 1。

[0058] 实施例 6-8

[0059] 在小型固定流化床装置上,以 30m%渣油+70m%蜡油(性质见表 2)为原料对催化剂样品 A-C 进行评价,反应温度为 680℃,剂油重量比为 10,水油质量比为 0.8:1,重时空速为 10h^{-1} 。催化剂样品预先经 800℃,100%水蒸汽处理 17 小时,装量为 180 克。评价结果见表 3。

[0060] 对比例 3

[0061] 按照实施例 7 的方法对 DB-1 催化剂进行评价。评价结果见表 3。

[0062] 表 1

[0063]

实施例编号	对比例 1	对比例 2	1	2	3	4	5
催化剂编号	DB-1	DB-2	A	B	C	D	E
AI, %	2.0	1.0	1.5	0.9	2.0	1.9	2.9
V_{BET} , ml/g	0.185	0.190	0.238	0.214	0.256	0.247	0.240
ACR, % (新鲜剂晶体结构)	15.6	15.4	16.6	16.2	16.3	16.4	16.1
ACR, % (800℃/17h 减活后)	11.4	11.2	13.8	13.2	13.3	13.5	13.4

[0064] 表 2

[0065]

密度(20℃), g/cm ³		0.9006
运动粘度(100℃), mm ² /s		11.0
残炭, w%		3.14
元素组成, w%	C	85.7
	H	12.8
	N	0.38
	S	0.77
族组成, w%	饱和烃	57.5
	芳烃	24.5
	胶质	16.9
	沥青质	1.1
金属含量, 重量 ppm	Ni	5.0
	V	0.8
馏程, °C	IBP	-
	5%	217
	40%	396
	70%	456
特性因数		12.0

[0066] 表 3

[0067]

实施例编号	对比例 3	6	7	8
催化剂编号	DB-1	A	B	C
干气, 重量 %	3.86	4.41	4.03	4.07
氢气, 重量 %	0.06	0.08	0.06	0.05
甲烷, 重量 %	0.42	0.46	0.41	0.40
乙烷, 重量 %	0.31	0.33	0.27	0.28
乙烯, 重量 %	3.06	3.54	3.29	3.59
液化气, 重量 %	43.67	45.24	48.33	48.34
丙烷, 重量 %	2.04	2.22	2.15	2.10
丙烯, 重量 %	19.26	21.08	21.57	21.88
正丁烷, 重量 %	1.19	1.15	1.28	1.23
异丁烷, 重量 %	5.55	5.34	5.38	5.45
丁烯-1, 重量 %	2.74	2.76	3.1	3.07
异丁烯, 重量 %	6.45	6.5	7.33	7.40
顺-丁烯-2, 重量 %	2.71	2.57	3.19	3.06
反-丁烯-2, 重量 %	3.74	3.62	4.34	4.15
汽油, 重量 %	43.34	40.55	40.13	40.36
柴油, 重量 %	6.29	7.1	5.5	5.21
重油, 重量 %	1.55	1.41	1.03	1.05
焦炭, 重量 %	1.28	1.27	0.97	1.09
转化率, 重量 %	92.14	91.47	93.46	93.74