

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 11/04

C07C 11/06 C07C 4/06



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02131461.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1189433C

[22] 申请日 2002.10.16 [21] 申请号 02131461.6

[71] 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

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

[72] 发明人 王定博 马志元 李普阳

审查员 沈 琦

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

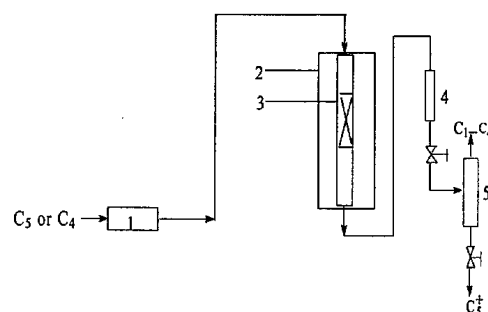
代理人 韦庆文

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种制备乙烯和丙烯的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备乙烯和丙烯的方法。该方法包括以含碳四或碳五单烯烃的烃类混合物为原料，在固定床反应器中和含沸石催化剂接触，并在 350 - 500℃ 的温度、0.6 - 1.0MPa 的压力和 1 - 10h⁻¹ 的重量时空速度的条件下进行反应，生成含有乙烯和丙烯的反应混合物，经冷却分离后，得到乙烯和丙烯，其中，所述的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计，Al₂O₃ 或 SiO₂ 为 20 - 45%，高硅沸石为 40 - 70%，改性组分为 8 - 20%；改性组分选自氧化钼、氧化钨、磷的氧化物、碱土金属氧化物和稀土金属氧化物中的至少一种。本发明的方法反应温度低，可以不加稀释气体，工艺简单。



1、一种制备乙烯和丙烯的方法，该方法包括：

以含碳四或碳五单烯烃的烃类混合物为原料，在固定床反应器中和含沸石催化剂接触，并在 350-500℃ 的温度、0.6-1.0MPa 的压力和 1-10h⁻¹ 的重量时空速度的条件下进行反应，生成含有乙烯和丙烯的反应混合物，经冷却分离后，得到乙烯和丙烯，

其中，所述的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计，Al₂O₃ 或 SiO₂ 为 20-45%，高硅沸石为 40-70%，改性组分为 8-20%。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计，Al₂O₃ 为 25-40%，高硅沸石为 45-65%，改性组分为 10-15%。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的高硅沸石选自商品名为 ZRP 系列或 ZSM-5 类沸石。

4、根据权利要求 3 所述的方法，其中所述的高硅沸石的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 50-300。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中所述的高硅沸石的 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 200-300。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的改性组分选自氧化钼、氧化钨、磷的氧化物、碱土金属氧化物和稀土金属氧化物中的至少一种。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其中以催化剂总重计，氧化钼或氧化钨的含量为 5-10%，磷的氧化物的含量为 2-5%，稀土金属氧化物的含量为 0-2%，碱土金属氧化物的含量为 1-3%。

8、根据权利要求 6 所述的方法，其中稀土金属为镧，碱土金属为钙。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计，Al₂O₃ 为 25-40%，ZRP 型沸石为 45-65%，钼、磷、稀土金属和碱土金属的氧化物为 10-20%。

10、根据权利要求 1-9 之一所述的方法，其中所说的原料可选自以所述烃原料的重量计，单烯烃总含量 >60% 的碳四馏分或碳五馏分、将上述碳四馏分除去全部丁二烯所得到的碳四抽余液 I。

一种制备乙烯和丙烯的方法

技术领域

本发明涉及低碳数烯烃的制备方法，具体地说，本发明涉及从含碳四或碳五单烯烃的烃原料在沸石催化剂的存在下制备乙烯和丙烯的方法。

背景技术

众所周知，乙烯和丙烯是有机化学和石油化工的重要基本原料，是生产各种重要有机化工产品的基础。它们主要是通过乙烷和丙烷的脱氢、石油烃的催化裂化或催化裂解等方法制取。

随着乙烯工业和炼油工业的不断发展，副产物碳四、碳五馏分的产量不断增加，为了充分利用资源、降低乙烯生产成本，对这一巨大资源进行综合利用是近年来人们研究的热点。将低价值的碳四、碳五馏分转化成较高价值的乙烯和丙烯成为研究的重点之一。将碳四、碳五烯烃转化成乙烯和丙烯，可通过歧化反应和催化裂解反应来完成。

歧化反应需用高纯度的 2-丁烯或 2-戊烯作原料与乙烯反应才能得到丙烯。若用混合碳四或碳五烯烃作原料，产物除乙烯、丙烯外，还有很多副产物，难以分离。以含 C₄ 和 C₅ 烯烃的烃原料进行歧化反应制取乙烯、丙烯，存在以下缺点：（1）反应前，必须对原料进行预处理；（2）反应时必须使用乙烯，才可以减少副产物的生成，减轻产物分离时的难度；（3）将高价值的乙烯降级生产成较低价值的丙烯，不经济。

CN1140794A 公开了 C₄ 烯烃馏分转化成聚异丁烯和丙烯的方法。首先对 C₄ 烯烃馏分中二烯烃和炔烃选择加氢，1-丁烯转化为 2-丁烯，分出异丁烯；然后使 2-丁烯和乙烯在 35℃、3.5MPa、空速为 0.5-10h⁻¹ 的条件下，发生歧化反应制取丙烯。该方法中使用的催化剂是 Re₂O₇/Al₂O₃，2-丁烯单程转化率>60%，丙烯选择性>90%。

近年来，将催化裂解技术应用于碳四、碳五烯烃的转化反应，引起了各化学公司的关注。其特点是：（1）原料的自由度大；（2）不需要对 1-丁烯、异丁烯等产物进行预处理；（3）能同时得到乙烯和丙烯。但是，进入反应系统前，需对原料进行处理，C₄-C₅ 馏分需进行选择加氢使炔烃和二烯烃转化成单烯烃，为了减少结焦及聚合物的生成，一般要用惰性气体或水蒸汽对原料气进行稀释。

CN1274342A 公开了通过催化转化以含有 20%（重量）或更高（以烃原料的重量计）至少一种 C_4 - C_{12} 烯烃的直链烃为原料制取乙烯和丙烯的方法。该方法使用的沸石催化剂中的沸石是基本不含质子、 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 200—5000、含有至少一种 IB 族金属、中等孔径的沸石，优选 ZSM-5 家族的沸石。反应在 400-700℃ 的温度下、0.1-10 个大气压及 $1-1000h^{-1}$ 的重量时空速度下进行，使用的稀释气体包括氢气、甲烷、蒸汽和惰性气体，可获得最高达 6.5% 的乙烯产率和 22.7% 的丙烯产率。

CN1313268A 公开了以 C_2 - C_5 的气态烃，如天然气、液化石油气或催化裂化气为原料制取乙烯的方法。该方法中使用含层柱粘土分子筛催化剂，在 650-750℃、 $1.5-4 \times 10^5 Pa$ 、反应时间 0.2-1 秒的条件下，可获得最高达 15.49% 的乙烯产率和 25.19% 的丙烯产率。

WO 00/26163 公开了以含 C_4 和 C_5 烯烃的混合物为原料，在沸石催化剂存在下制备乙烯和丙烯的方法。该方法使用的催化剂为孔径大于 3.5 埃、具有一维不互联孔道、孔容在 14—28 之间的沸石，反应在温度 200-750℃ 的温度下、0.5-10 个大气压及 $0.5-1000h^{-1}$ 的重量时空速度下进行。

本发明的目的是在上述现有技术的基础上，提供一种以含 C_4 和 C_5 烯烃的混合物为原料，不加稀释气体，工艺简单，长时间、高产率稳定地生产乙烯和丙烯的方法。

发明内容

本发明人经过大量深入的研究，开发了一种制备乙烯和丙烯的方法。本发明提供的方法包括：以含碳四或碳五单烯烃的烃类混合物为原料，在固定床反应器中和含沸石催化剂接触，并在 350-500℃ 的温度、0.6-1.0 MPa 的压力和 $1-10h^{-1}$ 的重量时空速度的工艺条件下进行反应，生成含有乙烯和丙烯的反应混合物，经冷却分离后，得到乙烯和丙烯，

其中，所述的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计， Al_2O_3 或 SiO_2 为 20-45%，优选为 25-40%，高硅沸石为 40-70%，优选为 45-65%，改性组分为 8-20%，优选为 10-15%。

所述的高硅沸石选自商品名为 ZRP 系列或 ZSM-5 类沸石，其中 ZRP 系列沸石是石油科学研究院开发的分子筛系列催化剂；所述的高硅沸石的 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比优选为 50—300，更优选为 200-300。

所述的改性组分选自氧化钼、氧化钨、磷的氧化物、碱土金属氧化物和稀

土金属氧化物中的至少一种；以催化剂总重计，氧化钼或氧化钨的含量为 5—10%，磷的氧化物的含量为 2—5%，稀土金属氧化物的含量为 0—2%，碱土金属氧化物的含量为 1—3%。

其中，优选稀土金属为镧，碱土金属为钙。

优选本发明的方法所用的催化剂包括以下组成：以催化剂总重计， Al_2O_3 为 25—40%，ZRP 型沸石为 45—65%，钼、磷、稀土金属和碱土金属的氧化物为 10—20%。

本发明的方法所用的催化剂的形状可以为球形、粒状、条状、挤出物等。

本发明的方法所用的催化剂采用混捏法和浸渍法制备得到，具体包括下列步骤：（1）将高硅沸石、氧化铝、助挤剂按比例混合，其中氧化铝使用的是已知比表面积 $>200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高纯氧化铝；所用的助挤剂如田菁粉、聚丙烯酰胺、硅胶等；（2）混匀后加入硝酸，搅匀后挤压成型，其中硝酸的重量百分比浓度小于 10%；（3）60—140℃干燥 5—20 小时，450—650℃焙烧 0.5—15 小时；（4）采用金属盐的溶液浸渍步骤（3）得到的载体，优选使用钼酸铵、磷酸铵、稀土金属的硝酸盐等化合物的溶液，然后在 80—150℃烘 10 小时，在 500—600℃烧 4—10 小时。

本发明的方法所用的含碳四或碳五单烯烃的原料可选自

- （1）石油烃蒸汽裂解制乙烯的副产物碳四馏分，将馏分中的丁二烯分离除去或进行选择加氢使二烯烃和炔烃变为单烯烃；
- （2）石油烃蒸汽裂解制乙烯的副产物碳五馏分，将馏分中的环戊二烯除去后，进行选择加氢使二烯烃和炔烃变为单烯烃；
- （3）催化裂化得到的产物中分离出的碳四馏分或碳五馏分；
- （4）碳四抽余液 I 是将所述的碳四馏分中除去全部丁二烯所得到的馏分。

优选使用碳四抽余液 I 或单烯烃总含量 $>60\%$ （以所述烃原料的重量计）的碳四馏分或碳五馏分作为本发明的原料；其中所述的单烯烃为含有 4 或 5 个碳原子和一个双键的直链或支链的烯烃，即各种丁烯或戊烯的异构体，如 1—丁烯、顺—2—丁烯、反—2—丁烯、异丁烯、1—戊烯、顺—2—戊烯、反—2—戊烯、3—甲基—1—丁烯、2—甲基—2—丁烯、2—甲基—1—丁烯等。

本发明提供的方法可作为单独制备乙烯和丙烯的方法，也可与蒸汽裂解制乙烯的装置结合起来使用。

本发明具有以下优点：

- 1、以含碳四或碳五单烯烃的烃类混合物为原料，使用固定床反应器，由于

所用的催化剂抗结焦性能优异，因此可以不加稀释气体，工艺简单；

2、反应温度较低，催化剂很少会由于焦化而失活，因此无需频繁地重复再生操作，可以长时间、高效地制备乙烯和丙烯；

3、催化剂是高硅沸石与一些金属氧化物有机结合起来制成的，使用寿命长，制备方法简单。

附图说明

图1为本发明的实验流程图。

下面结合附图来说明本发明的方法。

将催化剂装入固定床反应器3中，通 N_2 试漏后，开启加热炉2加热，温度升至反应温度后开计量泵1，原料经微量柱塞计量泵1进入反应器3，反应产物经冷却器4、气液分离器5分离后，气相用湿式气体流量计测量体积，液相用锥形瓶收集。用气相色谱仪分析气相和液相的组成。

具体实施方式

下面的实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。

实施例1 制备催化剂A

将150g ZRP分子筛（由北京万树园经济技术贸易中心提供， $SiO_2/Al_2O_3 > 200$ ）、75g氧化铝（北京绿星特种催化技术公司提供）、8g田菁粉混合；混匀后加入5%的硝酸120ml，搅匀后挤压成2mm圆柱形型，并切割成2-3mm；在80℃和120℃分别干燥10小时，然后在580℃煅烧6小时，取出冷却至室温；然后取50g成型的催化剂分别用30 ml 0.3M的钼酸铵、0.1M硝酸钼和0.6M磷酸铵溶液浸渍，凉干后分别在80℃和120℃干燥10小时，在580℃煅烧6小时后，放入干燥器中备用。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂A，具有以下组成： Al_2O_3 为29.2%、ZRP沸石为58.4%、 MoO_3 为8.1%、 P_2O_5 为3.2%、 La_2O_3 为1.1%。

实施例2 制备催化剂B

重复进行实施例1，将氧化铝的用量改变为150g，硝酸的用量变为150ml。其它操作方法与实施例1相同。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂B，具有以下组成： Al_2O_3 为43.8%、ZRP沸石为43.8%、 MoO_3 为8.1%、 P_2O_5 为3.2%、 La_2O_3 为1.1%。

实施例3 制备催化剂C

重复进行实施例 1, 将 150g ZRP 分子筛、75g 氧化铝、10g 碳酸钙、8g 田菁粉混合; 硝酸的用量改变为 130ml, 其它操作方法与实施例 1 相同。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂 C, 具有以下组成: Al_2O_3 为 28.5%、ZRP 沸石为 57.0%、 MoO_3 为 8.0%、 P_2O_5 为 3.2%、 La_2O_3 为 1.2%、 CaO 为 2.1%。

实施例 4 制备催化剂 D

重复进行实施例 2, 选用 ZSM-5 分子筛($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 50, 南开大学催化剂厂提供)代替 ZRP 沸石, 其它操作方法与实施例 2 相同。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂 D, 具有以下组成: Al_2O_3 为 43.8%、ZSM-5 分子筛为 43.8%、 MoO_3 为 8.1%、 P_2O_5 为 3.2%、 La_2O_3 为 1.1%。

对比例 1 制备催化剂 E

重复进行实施例 2, 不加 ZRP 沸石, 其它操作方法与实施例 2 相同。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂 E。

对比例 2 制备催化剂 F

直接用实施例 2 中成型的催化剂, 未浸渍钼酸铵、硝酸钨和磷酸铵溶液。

以这种方式制备的催化剂表示为催化剂 F。

实施例 5

在小型固定床反应器内, 以碳四抽余液(I)为原料, 应用催化剂 A、B、C、D 和比较催化剂 E、F, 在压力 0.8MPa, 重量时空速 4h^{-1} 下进行反应, 在不同反应温度下, 反应 100 小时时主要产物的收率列于表 1。

其中原料的重量组成为: 异丁烷 6.36%; 正丁烷 4.17%; 反-2-丁烯 5.83%; 1-丁烯 50.45%; 异丁烯 29.18%; 顺-2-丁烯 3.54%。

反应器为内径 $\phi 14\text{mm}$ 、壁厚 2 mm 的不锈钢管, 内装 10 ml 催化剂, 催化剂的粒径约为 $2.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ 。

表中所列的产物收率是指反应后气相中各组份的重量百分数。

在 100 小时内碳四烯烃的转化率都大于 65%。

实施例 6 催化剂的寿命实验

在温度为 450°C 、压力为 0.8MPa 条件下、空速为 4h^{-1} 下以碳四抽余液(I)为原料, 以碳四抽余液(I)为原料, 200 小时内催化剂 A 进行反应的结果列于表 2。

表中所列的产物收率是指反应后气相中的重量百分数。

表 1 在不同反应温度下 100hr 时主要产物的收率（重量百分数%）

催化剂	反应温度℃	300℃	350℃	400℃	500℃
A	乙烯	5.55	7.27	10.66	8.68
	丙烯	23.02	29.89	34.33	27.07
B	乙烯	3.35	5.87	8.98	7.58
	丙烯	14.02	18.19	25.68	23.07
C	乙烯	6.15	8.17	11.77	9.66
	丙烯	25.02	31.19	35.44	28.07
D	乙烯	3.28	5.26	7.03	6.11
	丙烯	11.38	15.43	19.55	18.33
E	乙烯	3.01	4.20	4.11	4.79
	丙烯	9.03	12.57	15.50	17.75
F	乙烯	2.84	5.26	5.87	5.59
	丙烯	8.98	11.35	16.19	18.33

表 2. 催化剂 A 的寿命试验结果

反应时间 (hr)	25	50	75	100	125	150	175	200	225
乙烯%	7.39	7.94	8.66	8.77	7.27	8.24	9.81	8.11	8.41
丙烯%	26.61	27.46	27.77	28.83	29.92	30.29	31.13	33.98	34.39
转化率%	80.2	78.3	75.1	72.6	70.3	65.4	62.1	55.6	50.5

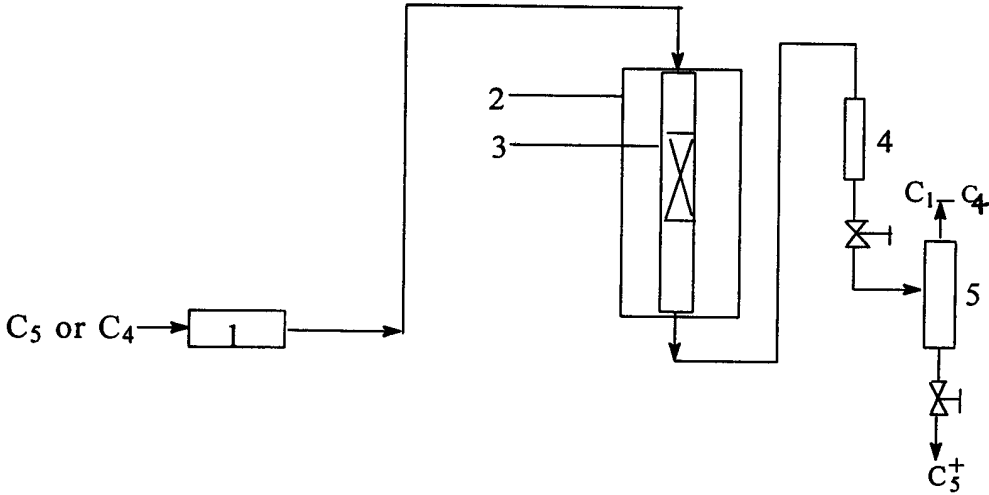


图 1