

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C10G 11/05



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98813462.4

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170913C

[22] 申请日 1998. 12. 7 [21] 申请号 98813462. 4
[30] 优先权
[32] 1997. 12. 5 [33] EP [31] 97121376. 4
[86] 国际申请 PCT/BE1998/000187 1998. 12. 7
[87] 国际公布 WO1999/029802 英 1999. 6. 17
[85] 进入国家阶段日期 2000. 8. 3
[71] 专利权人 菲纳研究公司
地址 比利时瑟内夫
[72] 发明人 让 - 皮埃尔 · 达思 卢克 · 德洛姆
雅克 - 弗兰克伊斯 · 格鲁特詹斯
泽维尔 · 范黑伦 沃尔特 · 弗梅伦
审查员 孔德辉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称 烯烃的生产

[57] 摘要

一种对于流出物中的轻质烯烃具有选择性的裂解富烯烃原料的方法，该方法包括使含有一种或多种烯烃的烃原料与硅/铝比至少约 300 的 MFI 型结晶硅酸盐催化剂在 500 - 600℃ 的入口温度、0.1 - 2 巴的烯烃分压下接触，原料以 10 - 30⁻¹ h 的 LHSV 通过催化剂产生具有比原料中的烯烃分子量低的烯烃成分流出物。

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

- 1、一种对于流出物中的轻质烯烃具有选择性的催化裂解富烯烃原料的方法，该方法包括使含有一种或多种烯烃的烃原料与硅/铝原子比
- 5 300-1000 的 MFI 型结晶硅酸盐催化剂在 500-600℃ 的入口温度、 10^4 - 2×10^5 帕 (0.1-2 巴) 的烯烃分压下接触，原料以 10 - 30h^{-1} 的 LHSV 通过催化剂，产生具有比原料中的烯烃分子量低的烯烃成分流出物。
- 2、权利要求 1 的方法，其中催化剂通过使用有机模板剂结晶制备，未进行任何随后的蒸汽处理或脱铝过程。
- 10 3、权利要求 2 的方法，其中催化剂包括 ZSM-5 型催化剂。
- 4、权利要求 1~3 中任何一项的方法，其中原料含有 C_4 - C_{10} 烃。
- 5、权利要求 1~3 中任何一项的方法，其中该方法对流出物中丙烯具有选择性，从而流出物富含丙烯。
- 6、权利要求 4 的方法，其中该方法对流出物中丙烯具有选择性，从而
- 15 流出物富含丙烯。
- 7、权利要求 5 的方法，其中丙烯占流出物中存在的 C_3 化合物的至少 93 %。
- 8、权利要求 6 的方法，其中丙烯占流出物中存在的 C_3 化合物的至少 93 %。
- 20 9、权利要求 5 的方法，其中催化裂解得到的基于烯烃的丙烯产率为 30-50 %。
- 10、权利要求 6~8 中任何一项的方法，其中催化裂解得到的基于烯烃的丙烯产率为 30-50 %。
- 11、权利要求 1~3 中任何一项的方法，所述催化裂解方法使原料中的
- 25 烯烃裂解形成更轻质的烯烃，其中按重量计，原料和流出物中的烯烃含量在彼此的 $\pm 15\%$ 内。
- 12、权利要求 4 的方法，所述催化裂解方法使原料中的烯烃裂解形成更轻质的烯烃，其中按重量计，原料和流出物中的烯烃含量在彼此的 $\pm 15\%$ 内。
- 30 13、权利要求 5 的方法，所述催化裂解方法使原料中的烯烃裂解形成更轻质的烯烃，其中按重量计，原料和流出物中的烯烃含量在彼此的 $\pm 15\%$

内。

14、权利要求 6~9 中任何一项的方法，所述催化裂解方法使原料中的烯烃裂解形成更轻质的烯烃，其中按重量计，原料和流出物中的烯烃含量在彼此的 $\pm 15\%$ 内。

5 15、权利要求 10 的方法，所述催化裂解方法使原料中的烯烃裂解形成更轻质的烯烃，其中按重量计，原料和流出物烯烃含量为彼此的 $\pm 15\%$ 内。

16、权利要求 1~3 中任何一项的方法，其中入口温度为 540-580℃。

17、权利要求 4 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

18、权利要求 5 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

10 19、权利要求 6~9 中任何一项的方法，其中入口温度为 540-580℃。

20、权利要求 10 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

21、权利要求 11 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

22、权利要求 12 或 13 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

23、权利要求 14 的方法，其中入口温度为 540-580℃。

15

烯烃的生产

5 本发明涉及裂解富烯烃的烃原料的方法，它对流出物中的轻质烯烃具有选择性。尤其来自炼油厂或石油化工装置的烯烃原料可选择性地转化以重新分配生成的流出物中原料的烯烃含量。

在现有技术中人们已知在例如石油原料的催化脱蜡中使用沸石将长链链烷烃转化为较轻的产物，尽管这并不是脱蜡的目的，但至少部分链烷烃被
10 转化为烯烃。在该方法中人们已经知道使用结晶硅酸盐，例如 MFI 型结晶硅酸盐，三字母命名的“MFI”表示由国际沸石协会的结构委员会(Structure Commission of the International Zeolite Association)确认的特定结晶硅酸盐结构类型。MFI 型结晶硅酸盐的实例是合成沸石 ZSM-5 和硅沸石(silicalite)，其它 MFI 型结晶硅酸盐在现有技术中是已知的。

15 GB-A-1323710 公开了采用结晶硅酸盐催化剂，尤其是 ZSM-5，从烃原料中除去直链链烷烃和轻度支链烷烃的脱蜡方法。US-A-4247388 也公开了使用 ZSM-5 型结晶硅酸盐对石油和合成烃原料进行催化加氢脱蜡的方法，类似的脱蜡方法在 US-A-4284529 和 US-A-5614079 中公开。催化剂是结晶硅铝酸盐，上述现有技术文献公开了宽范围的 Si/Al 比的使用和用于所公开的脱
20 蜡方法的不同反应条件。

GB-A-2185753 公开了使用硅沸石催化剂的烃原料脱蜡方法，US-A-4394251 公开了采用具有含铝外壳的结晶硅酸盐颗粒的烃转化方法。

在现有技术中人们还已知将含有直链和/或轻微支链烃的烃原料，尤其是石蜡选择性转化为含有大量烯烃的低分子量产物混合物。如 GB-A-
25 2075045、US-A-4401555 和 US-A-4309276 中所述，转化过程通过将原料与称为硅沸石的结晶硅酸盐接触进行，硅沸石在 US-A-4061724 中公开。

硅沸石催化剂存在不同的硅/铝原子比和不同的结晶形式。Cosden Technology, Inc 的 EP-A-0146524 和 0146525 公开了具有单斜晶对称的硅沸石型结晶二氧化硅及其制备方法。这些硅酸盐具有大于 80 的硅铝原子比。

30 WO-A-97/04871 公开了用蒸汽处理中孔沸石，随后用酸性溶液处理以提高在催化裂解中沸石的丁烯选择性。

名称为“HZSM-5沸石的脱铝:蒸汽处理对酸性和芳构化活性的效果”的论文(de Lucas等, Applied Catalysis A: General 154 1997 221-240, Else vier Science B. V.出版)公开了在该脱铝沸石存在下丙酮/正丁醇混合物转化为烃的方法。

5 从例如 US-A-4171257 人们还知道使用结晶硅酸盐催化剂, 例如 ZSM-5 使石油馏出物脱蜡以生产轻质烯烃馏分, 例如 C₃-C₄ 烯烃馏分。通常, 反应器温度达到约 500 °C, 反应器采用有利于石油馏出物转化为丙烯的低的烃分压, 脱蜡裂解链烷烃链导致原料馏出物的粘度降低, 但也从裂解的链烷烃中产生少量烯烃。

10 EP-A-0305720 公开了通过烃的催化转化生产气态烯烃的方法。 EP-B-0347003 公开了将烃原料转化为轻质烯烃的方法。 WO-A-90/11338 公开了将 C₂-C₁₂ 链烷烃转化为石油化学原料, 尤其是 C₂-C₄ 烯烃的方法。 US-A-5043522 和 EP-A-0395345 公开了由具有 4 个或更多碳原子的链烷烃制备烯烃的方法。 EP-A-0511013 公开了通过采用含磷和 H-ZSM-5 的蒸汽活化的催化
15 剂由烃生产烯烃的方法。 US-A-4810356 公开了在硅沸石催化剂存在下通常脱蜡处理粗柴油的方法。 GB-A-2156845 公开了由丙烯或含有丙烯的烃混合物生产异丁烯的方法。 GB-A-2159833 公开了通过催化裂解轻质馏出物生产异丁烯的方法。

在现有技术中人们已知对于上述列举的结晶硅酸盐, 与相应的长链链烷
20 烃相比, 长链烯烃趋向于以更快的速率裂解。

人们还已知当结晶硅酸盐用作链烷烃转化为烯烃的催化剂时, 该转化随时间是不稳定的, 转化速率随连续开工时间的增加而下降, 这是因为形成了沉积在催化剂表面上的焦(碳)。

这些已知的方法用于将重质链烷烃分子裂解为较轻的分子。然而, 当需
25 要生产丙烯时, 不仅产率低, 而且结晶硅酸盐催化剂的稳定性也低。例如, 在 FCC 装置中, 通常丙烯产率为 3.5wt %。通过在 FCC 装置中加入已知的 ZSM-5 催化剂以便从被裂解的进料烃原料中“榨”出更多的丙烯, FCC 装置的丙烯产量可增加为至多 7-8wt % 丙烯。不仅产率的增加是相当小的, 而且 ZSM-5 催化剂在 FCC 装置中稳定性很低。

30 对丙烯的需求增加, 尤其是生产聚丙烯,

由于丙烯衍生物, 尤其是聚丙烯的增长, 石油化学工业目前面临获得丙

烯的主要任务。增加丙烯生产的传统方法不是完全令人满意，例如生产是乙烯的两倍的丙烯的附加石脑油蒸汽裂解装置是昂贵的生产丙烯的方法，因为原料很贵，并且投资成本非常高。石脑油用作蒸汽裂解装置的原料，因为它是炼油厂生产汽油的基础。丙烷脱氢得到高产率的丙烯，但原料(丙烷)在近年来仅可节约成本，使得方法昂贵，限制丙烯的生产。由 FCC 装置可得到丙烯，但产率较低，增加产率已被证实是昂贵和有限的。另一种称为复分解或歧化的方法能够由乙烯和丁烯生产丙烯，与蒸汽裂解装置相结合，该技术通常是昂贵的，因为它使用与丙烯价值相当的乙烯作为原料。

EP-A-0109059 公开了将含有 4-12 个碳原子的烯烃转化为丙烯的方法，
10 烯烃与具有结晶和沸石结构(例如 ZSM-5 或 ZSM-11)，并具有 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比等于或低于 300 的硅铝酸盐接触。说明书要求每 kg 纯沸石大于 50kg/h 的高空间速率以获得高丙烯收率，说明书还说明通常空间速率越高， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比(称为 Z 比率)越低。该说明书还仅例举在短时间内(例如几个小时)的烯烃转化方法，未解决确保催化剂在工业生产中所需的较长时间
15 (例如至少 160 小时或几天)内的稳定性问题。此外，对高空间速率的要求对于烯烃转化过程的工业实施是不合需要的。

因此，人们仍需要高产率的丙烯生产方法，该方法能够容易地与炼油或石油化学装置结合，利用原料在市场上较廉价的优点(市场上具有若干替代物)。

20 另一方面，MFI 型结晶硅酸盐也是用于烯烃齐聚的已知催化剂。例如 EP-A-0031675 公开了在催化剂，例如 ZSM-5 存在下含有烯烃的混合物转化为汽油的方法。对于本领域技术人员来说，用于齐聚反应的操作条件显然不同于用于裂化的条件。通常，在齐聚反应器中，温度不超过约 400 °C，高压有利于齐聚反应。

25 GB-A-2156844 公开了在硅沸石(silicalite)用作催化剂的烯烃的异构化方法。US-A-4579989 公开了在硅沸石催化剂存在下烯烃转化为较高分子量的烃的方法。US-A-4746762 公开了在结晶硅酸盐催化剂存在下轻质烯烃改质生产富 C_5 +液体烃的方法。US-A-5004852 公开了用于将烯烃转化为高辛烷值汽油的两步法，在第一步中，烯烃齐聚为 C_5 +烯烃。US-A-5171331 公开了生产汽油的方法，其包括在中孔含硅结晶分子筛催化剂，例如硅沸石、卤素稳定的硅沸石或沸石的存在下齐聚含有原料的 C_2 - C_6 烯烃。US-A-4414423
30

公开了由常规气态烃制备高沸点烃的多步法，第一步骤包括在中孔含硅结晶分子筛催化剂存在下输入常规气态烯烃。US-A-4417088 公开了在硅沸石存在下高碳烯烃的二聚和三聚方法。US-A-4417086 公开了在硅沸石存在下烯烃的齐聚方法。GB-A-2106131 和 GB-A-2106132 公开了在催化剂，例如沸石或硅沸石存在下烯烃的齐聚方法以生产高沸点烃。GB-A-2106533 公开了在沸石或硅沸石存在下气态烯烃的齐聚方法。

本发明的目的是提供一种方法，与上述现有技术的方法相比，该方法使用了炼油厂和石油化学装置中存在的较廉价的烯烃作为原料，将其催化转化为轻质烯烃，尤其是丙烯。

10 本发明的另一目的是提供具有高丙烯收率和纯度的制备丙烯的方法。

本发明的另一目的是提供能够生产烯烃流出物的方法，所述流出物至少在化学级质量范围内。

本发明的另一目的是提供生产烯烃的方法，它长时间具有稳定的烯烃转化率和稳定的产品分布。

15 本发明的另一目的是提供将烯烃原料转化为丙烯的方法，在烯烃基础上它具有高收率，而不考虑烯烃原料的来源和组成。

本发明提供一种催化裂化富烯烃原料的方法，该方法对于流出物中的轻质烯烃具有选择性，该方法包括使含有一种或多种烯烃的烃原料与硅/铝比至少约 300 的 MFI 型结晶硅酸盐催化剂在 500-600 °C 的入口温度、0.1-2 巴的
20 烯烃分压下接触，原料以 10-30h⁻¹ 的 LHSV 通过催化剂产生具有与原料相比分子量较低的烯烃组分的流出物。

于是，本发明可提供一种方法，其中来自炼油，和石油化学装置的富烯烃物流(产品)不仅选择性地裂解为轻质烯烃，而且尤其裂解为丙烯，富烯烃原料可通过具有特定 Si/Al 原子比至少是 300 的 MFI 型结晶硅酸盐催化剂。
25 催化剂优选是商业可获得的催化剂，它通过使用有机模板剂结晶制备，并未进行任何随后的蒸汽处理或脱铝过程。原料可以 500-600 °C 的温度范围、0.1-2 巴的烯烃分压和 10-30h⁻¹ 的 LHSV 通过催化剂，得到基于原料中的烯烃含量的至少 30-50 % 的丙烯。

在说明书中，术语“硅/铝原子比”是指总体物质的 Si/Al 原子比，它可
30 通过化学分析测定。尤其对于结晶硅酸盐物质，所述 Si/Al 比不仅仅用于结晶硅酸盐的 Si/Al 骨架，而是用于整体物质。

原料可未稀释或用惰性气体，例如氮气稀释后进料。在后一情况下，原料的绝对压力构成惰性气体中烃原料的分压。

现在参考仅仅作为举例的附图详细描述本发明的各个方面，其中:-

附图 1 显示在本发明催化裂解过程中烯烃原料转化率、丙烯产率和其它
5 组分的总和与硅/铝原子比之间的关系。

根据本发明，烯烃的裂解是在烃物流中的烯烃裂解为较轻烯烃和选择性地裂解为丙烯的意义下进行。原料和流出物优选具有按重量计基本上相同的烯烃含量。流出物的烯烃含量通常为原料烯烃含量的 $\pm 15\text{wt}\%$ ，更优选 $\pm 10\text{wt}\%$ 。原料可包括任何种类的含烯烃的烃物流，原料通常可含有 10-100wt % 烯
10 烃，此外，更可以未稀释或用稀释剂稀释后进料，稀释剂选择性地包括非烯属的烃。含烯烃原料尤其可以是含有碳原子数为 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ ，更优选碳原子数为 $\text{C}_4\text{-C}_6$ 的正构和支链烯烃的混合物，混合物选择性地含有碳原子数为 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 的正构和支链链烷烃和/或芳烃。含烯烃物流通常具有约-15-约 180°C 的沸点。

15 在本发明的具体优选的实施方案中，烃原料含有来自炼油厂和蒸汽裂化装置的 C_4 混合物。该蒸汽裂化装置裂解各种原料，包括乙烷、丙烷、丁烷、石脑油、粗柴油、燃料油等。更具体地说，烃原料可含有来自用于将重质油转化为汽油和较轻产品的原油炼制中的流化床催化裂化(FCC)装置的 C_4 馏分。该来自 FCC 装置的 C_4 馏分通常含有约 50wt % 的烯烃，此外，烃原料可
20 含有来自在原油炼制中用于制备甲基叔丁基醚(MTBE)的装置的 C_4 馏分，所述 MTBE 由甲醇和异丁烯制备。同样该来自 MTBE 装置的 C_4 馏分通常含有约 50wt % 的烯烃。这些 C_4 馏分分别在 FCC 或 MTBE 装置的出口处分馏。烃原料还可包括来自石油化学装置的石脑油蒸汽裂化装置的 C_4 馏分，其中沸点为约 $15\text{-}180^\circ\text{C}$ 的 $\text{C}_5\text{-C}_9$ 物质的石脑油被蒸汽裂解以产生，尤其是 C_4 馏分。
25 该 C_4 馏分通常含有按重量计 40-50 % 的 1,3-丁二烯、约 25 % 的异丁烯、约 15 % 的丁烯(丁-1-烯和/或丁-2-烯的形式)和约 10 % 正丁烷和/或异丁烷。含烯烃的烃原料还可包括来自蒸汽裂化装置的在丁二烯抽提(提余液 1)或丁二烯加氢后的 C_4 馏分。

此外，原料还可包括氢化富丁二烯 C_4 馏分，通常含有大于 50wt % 的 C_4
30 烯烃。此外，烃原料可包括在石油化学装置中制备的纯烯烃原料。

含烯烃原料还可包括轻度裂化石脑油(LCN)(另外称为轻度催化裂化汽

油(LCCS))或来自蒸汽裂化器或轻度裂化石脑油的 C₅ 馏分, 轻度裂化石脑油由如上所述的在原油炼制中的 FCC 装置的流出物分馏。这两种原料含有烯烃, 此外, 含烯烃原料可包括来自该 FCC 装置的中度裂化石脑油或来自用于处理原油炼制中真空蒸馏装置的残余物的减粘裂化装置得到的减粘裂化石脑油。

含烯烃原料可包括一种或多种上述原料的混合物。

在本发明的优选方法中使用 C₅ 馏分作为含烯烃原料具有明显的优势, 因为无论如何需要除去通过炼油产生的汽油中的 C₅ 物质。这是因为在汽油中存在 C₅ 增加了所得到的汽油的臭氧潜在活性和光化学活性。在使用轻度裂化石脑油作为含烯烃的原料的情况下, 残余汽油馏分的烯烃含量降低, 从而降低蒸汽压力以及汽油的光化学活性。

当转化轻度裂化石脑油时, 根据本发明的方法可生产 C₂-C₄ 烯烃, C₄ 馏分非常富集烯烃, 尤其是异丁烯, 它是 MTBE 装置感兴趣的原料。当转化 C₄ 馏分时, 一方面产生 C₂-C₃ 烯烃, 另一方面产生主要含有异烯烃的 C₅-C₆ 烯烃。残余的 C₄ 馏分富含丁烷, 尤其是异丁烷, 它是石油加工的烷基化装置感兴趣原料, 在烷基化装置中由 C₃ 和 C₅ 原料的混合物生产用于汽油中的烷基化物。主要含有异构烯烃的 C₅-C₆ 馏分是生产叔戊基甲基醚(TAME)的感兴趣原料。

本发明人惊奇地发现, 根据本发明的方法, 烯烃原料能够选择性地裂化以重新分布生成的流出物中原料的烯烃含量。选择催化剂和工艺条件从而在烯烃基础上该方法对于原料中的特定烯烃具有特定的产率。通常, 选择催化剂和工艺条件从而在烯烃基础上该方法对丙烯具有同样高的产率, 与烯烃原料的来源, 例如来自 FCC 装置的 C₄ 馏分、来自 MTBE 装置的 C₄ 馏分、轻度裂化石脑油或来自轻度裂化石脑油的 C₅ 馏分等无关。在现有技术的基础上这是非常出乎预料的。基于烯烃的丙烯产率通常为基于原料的烯烃含量的约 30-50 %。以烯烃为基础特定烯烃的产率定义为流出物中烯烃的重量除以按重量计起始总烯烃含量。例如, 对于含有 50wt % 烯烃的原料, 如果流出物含有 20wt % 丙烯, 基于烯烃的丙烯产率为 40 %。这可与产物的实际产率相对比, 产物的实际产率定义为生成的产物重量除以原料的重量。根据本发明的优选方面, 在原料中包含的链烷烃和芳烃仅稍微转化。

根据本发明的优选方面, 用于烯烃裂解的催化剂包括 MFI 族的结晶硅酸

盐，它可以是沸石、硅沸石或该族中的任何其它硅酸盐。

结晶硅酸盐优选具有 10 个氧环定义的孔或通道和高的硅/铝原子比。

结晶硅酸盐是基于通过共享氧离子而彼此连接的 XO_4 四面体骨架的微孔结晶无机聚合物，其中 X 可以是三价(例如铝、硼，...)或四价(例如锗，硅，...)。结晶硅酸盐的晶体结构由其中连接在一起四面体单元的网络的特定顺序定义。结晶硅酸盐孔开口的大小由四面体单元的数目或形成所需的氧原子和在孔中存在的阳离子的性质决定。它们具有如下性质的独特组合:高的内表面积、具有一种或多种离散尺寸的均匀的孔；离子交换能力；良好的热稳定性；和吸附有机化合物的能力。由于这些结晶硅酸盐的孔尺寸与许多实际感兴趣的有机分子相似，它们控制反应物和产物的进出，在催化反应中得到特定的选择性。具有 MFI 结构的结晶硅酸盐拥有双向交叉孔体系，该体系具有如下孔直径：沿着[010]的直孔道：0.53-0.56nm 和沿着[100]的正弦孔道：0.51-0.55nm。

结晶硅酸盐催化剂具有结构性质和化学性质，在特定反应条件下使用，从而使催化裂解容易进行。在催化剂上能够发生不同的反应途径。在入口温度约 500-600 °C，更优选 520-600 °C，更优选 540-580 °C 和烯烃分压为 0.1-2 巴，最优选约常压的优选工艺条件下，原料中烯烃双键的转移能够容易地实现，导致双键异构化。此外，该异构化趋向于达到热力学平衡。丙烯能够例如通过己烯或重质烯烃原料的催化裂解直接产生。烯烃催化裂解可理解为包含了经键断裂产生较短分子的过程。

催化剂的高硅/铝原子比优选大于约 300，因而催化剂具有相对低的酸性。氢转移反应与催化剂上酸位的强度和密度直接相关，该反应优选被抑制以避免在烯烃转化过程中形成焦炭，因而降低催化剂随时间的稳定性。该氢转移反应趋向于产生饱和物质，例如链烷烃，中间体不稳定的二烯烃和环烯烃，和芳烃，它们都不利于裂解为轻质烯烃。环烯烃是芳烃和类焦炭分子的前体，尤其在固体酸，即酸性固体催化剂存在下。催化剂的酸性可通过使催化剂与氨接触，氨吸附在催化剂的酸位上，随后在高温下氨脱附，通过差热重分析法测定在催化剂上的残余氨的量来确定。优选硅/铝比为 300-1000，最优选 300-500。

本发明的特征之一是结晶硅酸盐催化剂具有高的硅/铝比，稳定的烯烃转化可以基于烯烃的 30-50 % 的高丙烯产率完成，而与烯烃原料的来源和组成

无关。该高比率降低了催化剂的酸性，从而增加催化剂的稳定性。

根据本发明不仅需要获得基于烯烃的高丙烯产率，而且需要获得在流出物中 C_3 物质中高纯度的丙烯，与原料中高百分数的烯烃一起裂解为烯烃，而不是裂解为链烷烃或芳烃化合物。丙烯优选具有至少 93 % 的纯度，优选，
5 原料中至少按重量计 85 % 的烯烃裂解为烯烃或作为最初的烯烃存在。此外，本发明的催化剂在裂解过程中优选还具有高的稳定性，即催化剂不会由于在催化剂上逐渐沉积或形成的焦炭而降低活性。本发明人发现该焦炭的形成导致催化剂随时间以高丙烯产率裂解烯烃的能力明显下降。根据本发明，通过提供具有至少约 300 的硅/铝原子比的 MFI 型结晶硅酸盐催化剂，并结合温
10 度和压力等所需工艺参数，在裂解过程中可获得所有这些所需的结果。

已发现本发明的各种优选催化剂显示出高的稳定性，尤其在几天，例如高达 10 天内能得到稳定的丙烯产率。这使得烯烃裂解过程能够在两个平行的“摇摆”反应器中连续地进行，当其中一个反应器正在操作，另一反应器则进行催化剂的再生。本发明的催化剂还可再生几次，催化剂还是灵活性的，这是因为它能够用于裂解来自炼油或石油化学装置的不同来源和具有不同的组成的各种原料，无论是纯的或混合物。

在催化裂解过程中，选择工艺条件以提供对丙烯的高选择性、长时间的稳定烯烃转化率和在流出物中稳定的烯烃产物分布。该目的通过使用低酸密度催化剂(即高 Si/Al 原子比)并结合低压、高入口温度和短接触时间实现，所有这些工艺参数相互关联，并提供总累积效果(例如较高的压力可通过更高的入口温度抵消或补偿)。选择工艺条件以不利于形成链烷烃、芳烃和焦前体的氢转移反应。工艺操作条件因此采用高空间速率、低压力和高反应温度。LHSV 优选为 $10-30h^{-1}$ ，烯烃分压优选为 0.1-2 巴，更优选 0.5-1.5 巴，尤其优选的烯烃分压是常压(即 1 巴)。烃原料优选以足以将原料通过反应器的总入口压力进料。烃原料可未稀释或在惰性气体，例如氮气中稀释进料。反应器中的总绝对压力为 0.5-10 巴。本发明人发现采用低烯烃分压，例如常压趋向于降低在裂解过程中氢转移反应的发生，它因而降低了趋向于使催化剂稳定性下降的结焦形成的可能性。烯烃的裂解优选在原料的入口温度为 500-600 °C，更优选 520-600 °C，更优选 540-580 °C，通常约 560 °C-570 °C 下进行。
30 行。

催化裂解过程可在固定床反应器、移动床反应器或流化床反应器中进行

行。典型的流化床反应器是用于炼油的流化床催化裂化的 FCC 类型反应器。典型的移动床反应器是连续催化重整类型的反应器，如上所述，该过程可使用一对平行“摇摆”反应器连续地进行。

- 由于催化剂在长时间，通常至少 10 天内对烯烃转化显示出高稳定性，
5 催化剂再生的频率是低的。更具体地说，催化剂具有超过一年的寿命。

在催化裂解过程后，反应器流出物输入分馏器，由流出物分离出所需的烯烃。当催化裂解过程用于生产丙烯时，含有至少 93 % 丙烯的 C_3 馏分被分馏，然后纯化以除去所有污染物，例如含硫物质、肿等，大于 C_3 的较重烯烃可循环。

- 10 根据本发明的不同方面，在裂解过程中不仅可采用各种不同的烯烃原料，而且通过选择合适的工艺条件和特定催化剂，可控制烯烃转化过程以在生成的流出物中选择性地产生特定烯烃分布。

- 例如根据本发明的主要方面。来自炼油或石油化学装置的富烯烃物流被裂解为轻质烯烃，尤其是丙烯。流出物的轻质馏分，即 C_2 和 C_3 馏分，可含有超过 95 % 的烯烃。该馏分被充分纯化以构成化学级烯烃原料。本发明人发现在该方法中基于烯烃的丙烯产率为基于原料的烯烃含量的 30-50 %，所述原料含有一种或多种 C_4 或以上的烯烃。在该方法中，流出物与原料相比具有不同的烯烃分布，但总烯烃含量基本上相同。

- 在另一实施方案中，本发明的方法由 C_5 烯烃原料产生 C_2 - C_3 烯烃。催化剂是硅/铝比至少为 300 的结晶硅酸盐，工艺条件是入口温度为 500-600 °C，
20 烯烃分压为 0.1-2 巴，LHSV 为 10-30h⁻¹，产生含有作为 C_2 - C_3 烯烃存在的至少 40 % 烯烃含量的烯烃流出物。

- 本发明的另一优选实施方案提供由轻质裂化石脑油生产 C_2 - C_3 烯烃的方法。轻质裂化石脑油与硅/铝比为至少 300 的结晶硅酸盐催化剂接触通过裂解
25 产生含有作为 C_2 - C_3 烯烃存在的至少 40 % 烯烃含量的烯烃流出物。在该方法中，工艺条件包括入口温度为 500-600 °C，烯烃分压为 0.1-2 巴，LHSV 为 10-30h⁻¹。

本发明的各个方面参考如下非限制性实施例举例说明。

实施例 1

- 30 在该实施例中，含有 1-己烯的原料以约 580 °C 的入口温度、常压的出口烃压和约 25h⁻¹ 的 LHSV 在 ZSM-5 型催化剂存在下输入反应器，该催化剂可

由瑞士的 CU Chemie Ueticon AG 公司以商品名 ZEOCAT P2-2 商购。可商购的催化剂通过使用有机模板剂结晶制备，未进行任何随后的蒸汽处理或脱铝过程。催化剂具有 50、200、300 和 490 的变化的硅/铝原子比。每个催化剂的晶体大小为 2-5 微米，颗粒尺寸为 35-45 目。进行许多试验，对于每项
5 试验，测定流出物的组成以产生对于不同的 Si/Al 原子比数值流出物中每种烯烃、饱和物和芳烃的总和的指示。在生产 5 小时后这些试验得到的结果在附图 1 中说明。附图 1 显示在本发明的烯烃催化裂解过程后流出物中丙烯的产率、1-己烯烯烃原料的百分数转化率和在流出物中饱和物、烯烃和芳烃的总和。对于 4 项提高 Si/Al 原子比所做的试验，以流出物的 C₃ 物质中的丙烯
10 的量表示的丙烯纯度为 70%，91%，93% 和 97%。

对于约 200-300 的硅/铝原子比的工业催化剂，流出物中烯烃的产率和基于烯烃的丙烯的产率分别低于 85% 和 30% 的所需值。丙烯纯度也低于 93% 的工业所需的数值。这说明需要通过如上所述的蒸汽处理和脱铝和如上所述的脱铝使可商购的催化剂的 Si/Al 原子比升至超过 300。与之相反，当采用该蒸汽处理和脱铝过程时，得到的 Si/Al 比优选仅大于 180，以得到在流出物中的所需烯烃含量、基于烯烃的丙烯产率和丙烯纯度。在未经蒸汽处理和脱铝预处理的可商购的催化剂的 Si/Al 原子比大于约 300 时，原料中至少
15 约 85% 的烯烃裂解为烯烃或作为起始烯烃存在。因此，在 Si/Al 原子比大于 300，原料和流出物实质上具有按重量计烯烃含量至如下程度，即按重量计原料和流出物的烯烃含量在各自的±15wt % 范围内。此外，在该商业上得到的未处理的催化剂的 Si/Al 原子比至少约为 300 时，基于烯烃的丙烯的产率为按重量计至少约 30%。在商购的未处理的催化剂的 Si/Al 原子比约为 490 时，流出物的烯烃含量大于原料的烯烃含量的约 90% 重量，基于烯烃的丙烯的产率接近 40%。

25 实施例 2

在该实施例中，将具有不同硅/铝原子比的 MFI 型的各种不同结晶硅酸盐用于烯烃原料的催化裂解。MFI 硅酸盐含有 ZSM-5 型沸石，尤其是在商业上以商品名 H-ZSM-5 由公司 PQ Corporation of Southpoint, P. O. Box 840, Valley Forge, PA 19482-0840, USA 得到的沸石。结晶硅酸盐的颗粒大小为
30 35-45 目，未经预先处理改性。

将结晶硅酸盐装入管状反应器中，加热至约 530 °C，随后将 1g 己烯在

60秒内注入反应器。注入速率 WHSV 为 20h^{-1} ，剂油重量比为 3。裂解过程在 1 巴的出口烃压力(常压)下进行。

表 1 显示以 wt % 表示的流出物中各种组分的产率和在管状反应器中催化剂上产生的焦炭的量。

- 5 可以看出，对于具有低 Si/Al 原子比的结晶硅酸盐，在催化剂上形成明显的结焦程度，这因而将导致在用于烯烃的催化裂解过程时催化剂随时间的稳定性较差。与之相反，可以看出对于具有高硅/铝原子比的结晶硅酸盐催化剂，该实施例为约 350，在催化剂上未形成结焦，导致催化剂的高稳定性。

- 10 可以看出，对于高 Si/Al 原子比(350)催化剂，流出物中基于烯烃的丙烯产率为约 28.8，明显高于使用低 Si/Al 原子比的两项试验的丙烯产率。因此可以看出，在烯烃催化裂解生产其它烯烃的过程中使用具有高硅/铝原子比的催化剂增加了基于烯烃的丙烯产率。

还发现增加 Si/Al 原子比减少了丙烷的形成。

比较实施例 1 和 2

- 15 在这些比较实施例中，商购的未进行蒸汽处理和通过抽提进行脱铝过程的硅沸石催化剂用于含有丁烯的原料的催化裂解。

在催化裂解过程中，含丁烯的原料具有表 2a 和 2b 中所说明的组成。

催化裂解过程在 $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的入口温度、常压的出口烃压力和 30h^{-1} LHSV 下进行。

- 20 表 2a 和 2b 显示在流出物中存在的丙烯、异丁烯和正丁烯数量的分类细目。

- 25 在比较实施例 1 中，催化剂含有硅/铝比约 120 的硅沸石，结晶尺寸为 4-6 微米，表面积(BET)为 $399\text{m}^2/\text{g}$ 。硅沸石被压制、洗涤并保留 35-45 目的部分。催化剂未进行任何蒸汽处理和抽铝过程，在比较实施例 2 中，催化剂含有与比较实施例 1 中的相同起始硅沸石，它在 72vol % 蒸汽和 28vol % 氮气的气氛中，在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和常压下蒸汽处理 48 小时，但未进行抽铝过程。结果分别示于表 2a 和 2b 中。

- 30 从比较实施例 1 和比较实施例 2 中可以看出，催化剂未显示出稳定性，换句话说，催化剂催化裂解过程的能力随时间而降低。可以相信这是因为在催化剂表面形成焦炭，这是因为催化剂采用低硅/铝原子比，导致催化剂相对高的酸性的结果。

对于比较实施例 1，还明显形成了链烷烃，例如丙烷。

实施例 3

在该实施例中，含有表 3 中所述组成的 1-丁烯原料的原料在实施例 1 中所述的相同催化剂存在下在约 560 °C 的原料入口温度、常压出口烃分压和约 5 23h⁻¹ 的原料 LHSV 输入反应器。如实施例 1 中所用的催化剂，该催化剂的硅/铝原子比为 300。如实施例 1 中，催化剂是可商购的，通过使用有机模板剂结晶制备，未进行任何随后的蒸汽处理或脱铝过程。每种催化剂的晶体大小和颗粒大小如实施例 1 中所述，在生产 40 小时和生产 112 小时后测定流出物的组成，流出物的分析结果在表 3 中说明。表 3 显示具有 300 硅/铝原子比 10 的催化剂在对于流出物中的丙烯具有选择性的催化裂解过程具有高的稳定性。因此，在生产 40 小时后，丙烯占流出物的 18.32wt %，而在 112 小时后，丙烯占流出物的 18.19wt %，在 162 小时后，丙烯占流出物的 17.89wt %。这显示在多达 5 天，和超过 3 天的相当长时间内流出物中的丙烯含量没有明显降低。3 天的时间是用于固定床类型的两个平行“摇摆”反应器的通常的 15 循环或再生时间。在 112 小时和 162 小时后实施例 3 的结果可分别与 97 小时和 169 小时后比较实施例 1 的结果比较。对于比较实施例 1，催化剂在 97 小时内是相当稳定的，与最初体积相比，流出物中丙烯的含量下降约 1.1 %，但在 97 小时和 169 小时之间，稳定性明显下降，而对于实施例 3 在 112 小时和 162 小时的相应时间内没有这种情况。

20 比较实施例 3

在该比较实施例中，可商购的硅/铝原子比为 25 的 ZSM-5 催化剂用于含有丁烯的原料的催化裂解。在该催化裂解过程中，含有丁烯的原料具有如表 4 中所述的组成。

25 催化裂解过程在 560 °C 的入口温度、常压出口烃压和 50h⁻¹ 的 LHSV 的条件下进行。

选择催化剂和工艺条件，尤其是高空间速率以模拟上述 EP-A-0109059 中公开的相应催化剂和条件。

催化裂解过程进行近 40 小时，在连续开工期限(TOS)的连续时间后定期测定流出物的组成。在特定连续开工期限后流出物的组成，及相应的丁烯转 30 化程度在表 4 中说明。

由表 4 可以看出，当具有约 25 的低硅/铝原子比的 ZSM-5 催化剂与高空

间速率结合使用时，EP-A-0109059 说明这对于获得高丙烯产率是重要的，因此，尽管丙烯产率可以是足够高的以在流出物中产生约 16wt % 丙烯，这发生在开工约 15-20 小时，在此之后，丙烯产率迅速下降。这说明如 EP-A-0109059 中公开的方法中采用低硅/铝原子比并结合高空间速率，催化剂稳定性很低。

表 1

产率/wt %

	丙烷	丙烯	气体#	焦炭
H-ZSM-5[25]	28	5.8	59.3	4.35
H-ZSM-5[40]	19.8	10	60.4	1.44
H-ZSM-5[350]	1.8	28.8	63.8	0

#气体 = H₂、C₂-C₄ 烯烃和链烷烃

表 2a

比较实施例 1 未改性的硅沸石(Si/Al=120)

T _{反应} (°C)		549			
LHSV (h ⁻¹)		30			
TOS(h)			5	97	169
		原料	流出物	流出物	流出物
正丁烯转化率		(%)	85.20	79.90	55.90
C ₁	P1	0.00	0.41	0.21	0.10
C ₂	P2	0.00	0.51	0.17	0.00
	O2	0.00	8.64	4.97	0.90
C ₃	P3	0.30	3.80	1.61	0.40
	O3	0.10	20.36	19.25	8.48
C ₄	iP4	31.10	31.57	29.92	30.71
	nP4	12.80	13.27	13.03	13.06
	iO4	3.70	5.14	6.70	13.46
	nO4	51.00	7.76	9.96	22.43
C ₅	iP5+nP5+cp5	0.00	0.93	1.19	0.50
	iO5+nO5+cO5	0.20	4.11	6.69	6.98
C6	C6+	0.80	3.50	6.30	2.99
总量		100.00	100.00	100.00	100.00
烯烃	O2 - O5	55.00	46.01	47.57	52.24
链烷烃	P1 - P5	44.20	50.49	46.13	44.77
其它和未知物		0.80	3.50	6.30	2.99
总		100.00	100.00	100.00	100.00

表 2b

比较实施例 2 蒸汽处理的硅沸石

T _{入口} (°C)	549			
LHSV(h ⁻¹)	29.6			
TOS(h)			16	72
		原料	流出物	流出物
正丁烯转化率			73.10	70.10
C ₁	P1	0.00	0.20	0.10
C ₂	P2	0.00	0.10	0.00
	O2	0.00	2.73	1.71
C ₃	P3	0.10	0.40	0.30
	O3	0.30	17.89	14.27
C ₄	iP4	33.40	33.87	33.16
	nP4	9.70	10.11	10.15
	iO4	2.40	10.11	10.75
	nO4	53.20	14.47	15.99
C ₅	iP5+nP5+cP5	0.50	0.51	0.50
	iO5+nO5+cO5	0.10	7.18	8.54
C ₆	C6+	0.30	2.43	4.52
总量		100.00	100.00	100.00
烯烃	O2-O5	56.00	52.38	51.26
链烷烃		43.70	45.19	44.22
其它和未知物		0.30	2.43	4.52
总量		100.00	100.00	100.00

表 3

实施例 3

5 硅沸石(Si/Al=300)

T入口 (°C) 560

LHSV (h⁻¹) 23

TOS (h)		40	112	162	
		原料	流出物	流出物	
正丁烯转化率 (%)		82.01	79.94	77.54	
C ₁	P1	0.01	0.31	0.25	0.20
C ₂	P2	0.00	0.41	0.33	0.27
	O2	0.00	5.51	4.81	4.14
C ₃	P3	0.22	2.02	1.54	1.23
	O3	0.06	18.32	18.19	17.89
	D3	0.01	0.00	0.00	0.00
C ₄	iP4	29.40	29.26	28.45	28.15
	nP4	15.41	15.76	16.40	16.35
	iO4	2.55	6.03	6.80	7.51
	nO4	52.15	9.38	10.46	11.72
	D4	0.03	0.09	0.09	0.10
C ₅	iP5	0.07	0.40	0.34	0.31
	nP5	0.00	0.21	0.18	0.15
	cP5	0.00	0.41	0.35	0.30
	iO5	0.09	3.31	3.65	4.01
	nO5	0.00	1.73	1.89	2.06
	cO5	0.00	0.20	0.20	0.20
	D5	0.00	0.14	0.14	0.13
C ₆	iP6	0.00	0.04	0.03	0.02
	nP6	0.00	0.06	0.05	0.05
	cP6	0.00	0.43	0.34	0.27

C ₇	iO6	0.00	0.73	0.73	0.72
	nO6	0.01	1.50	1.37	1.24
	cO6	0.00	0.06	0.06	0.06
	D6	0.00	0.00	0.00	0.00
	A6	0.00	0.61	0.59	0.57
	iP7	0.00	0.07	0.06	0.05
	nP7	0.00	0.00	0.00	0.00
	cP7	0.00	0.21	0.18	0.14
	iO7	0.00	0.17	0.20	0.19
	nO7	0.00	0.08	0.08	0.07
	cO7	0.00	0.33	0.23	0.19
	D7	0.00	0.00	0.00	0.00
	A7	0.00	1.06	0.94	0.77
	iP8	0.00	0.09	0.09	0.09
C ₈	nP8	0.00	0.00	0.00	0.00
	cP8	0.00	0.03	0.01	0.01
	iO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	nO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	cO8	0.00	0.00	0.00	0.00
	A8	0.00	1.03	0.95	0.83
总量		100.00	100.00	100.00	100.00
链烷烃 (P)		45.10	49.70	48.60	47.59
烯烃 (O)		54.86	47.37	48.68	50.00
二烯烃 (D)		0.04	0.23	0.23	0.24
芳烃 (A)		0.00	2.70	2.49	2.17
总量		100.00	100.00	100.00	100.00

表 4

比较实施例 3

5 ZSM5 (Si/Al=25)

T 入口 (°C)			560							
LHSV (h ⁻¹)			50							
TOS (h)			0.22	4.35	9.50	14.67	20.80	26.88	32.05	39.98
	原料		流出物	流出物	流出物	流出物	流出物	流出物	流出物	流出物
丁烯转化率			93.59	88.88	82.58	76.71	67.29	55.85	43.02	28.04
C ₁	P1	0.02	3.69	2.02	0.85	0.34	0.17	0.12	0.09	0.06
C ₂	P2	0.00	5.48	2.23	0.94	0.52	0.23	0.12	0.07	0.03
	O2	0.00	4.29	6.26	6.92	5.32	3.36	1.88	1.07	0.37
C ₃	P3	0.34	28.07	16.97	9.22	3.64	1.65	0.98	0.62	0.55
	O3	0.12	6.05	9.36	12.81	15.99	16.04	13.09	10.03	5.48
	D3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₄	iP4	32.04	12.31	23.44	26.54	33.90	33.72	33.84	32.22	33.72
	nP4	12.65	6.25	10.52	13.69	13.58	13.89	13.82	13.99	13.51
	iO4	2.22	1.37	2.39	3.74	4.99	6.17	8.35	10.60	12.31
	nO4	52.16	2.11	3.66	5.74	7.67	11.62	15.65	20.39	26.82
	D4	0.05	0.03	0.06	0.09	0.11	0.10	0.04	0.05	0.06
C ₅	iP5	0.25	0.87	1.10	1.11	0.59	0.44	0.34	0.34	0.23
	nP5	0.00	0.39	0.56	0.54	0.31	0.18	0.10	0.06	0.02
	cP5	0.00	0.12	0.24	0.39	0.31	0.19	0.10	0.05	0.01
	iO5	0.12	0.62	1.17	2.08	2.89	4.19	4.87	4.81	3.29
	nO5	0.01	0.32	0.61	1.09	1.50	2.17	2.53	2.51	1.73
	cO5	0.00	0.05	0.07	0.11	0.13	0.15	0.12	0.09	0.05
	D5	0.00	0.04	0.05	0.07	0.08	0.10	0.11	0.13	0.13
C ₆	iP6	0.00	0.09	0.15	0.14	0.06	0.02	0.01	0.00	0.00
	nP6	0.00	0.04	0.07	0.09	0.04	0.06	0.04	0.02	0.01
	cP6	0.00	0.11	0.24	0.46	0.35	0.15	0.06	0.03	0.01
	iO6	0.00	0.13	0.26	0.53	0.78	0.87	0.62	0.42	0.19
	nO6	0.01	5.05	3.93	3.06	1.98	1.44	1.12	0.93	0.66
	cO6	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05	0.03
	D6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	A6	0.00	4.37	2.31	1.28	0.59	0.46	0.41	0.35	0.20
C ₇	iP7	0.00	0.03	0.06	0.08	0.08	0.07	0.06	0.04	0.02
	nP7	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00

	cP7	0.00	0.03	0.09	0.19	0.18	0.11	0.06	0.03	0.01
	iO7	0.00	0.01	0.05	0.14	0.22	0.30	0.30	0.26	0.14
	nO7	0.00	0.01	0.02	0.06	0.08	0.11	0.11	0.10	0.06
	cO7	0.00	0.03	0.10	0.21	0.30	0.33	0.25	0.17	0.09
	D7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	A7	0.00	11.10	6.83	4.15	1.72	0.79	0.38	0.21	0.06
C ₈	iP8	0.00	0.01	0.01	0.03	0.05	0.07	0.07	0.08	0.04
	nP8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	cP8	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	iO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	nO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	cO8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	A8	0.00	6.88	5.12	3.58	1.63	0.77	0.38	0.21	0.07
	总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	链烷烃	45.29	57.53	57.72	54.31	53.99	50.97	49.72	47.65	48.25
	烯烃	54.64	20.05	27.90	36.52	41.88	46.81	48.95	51.41	51.23
	二烯烃	0.07	0.07	0.11	0.16	0.19	0.20	0.15	0.17	0.19
	芳烃	0.00	22.35	14.26	9.01	3.94	2.02	1.17	0.76	0.33
	总量	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

链烷烃 = P

烯烃 = O

二烯烃 = D

芳烃 = A

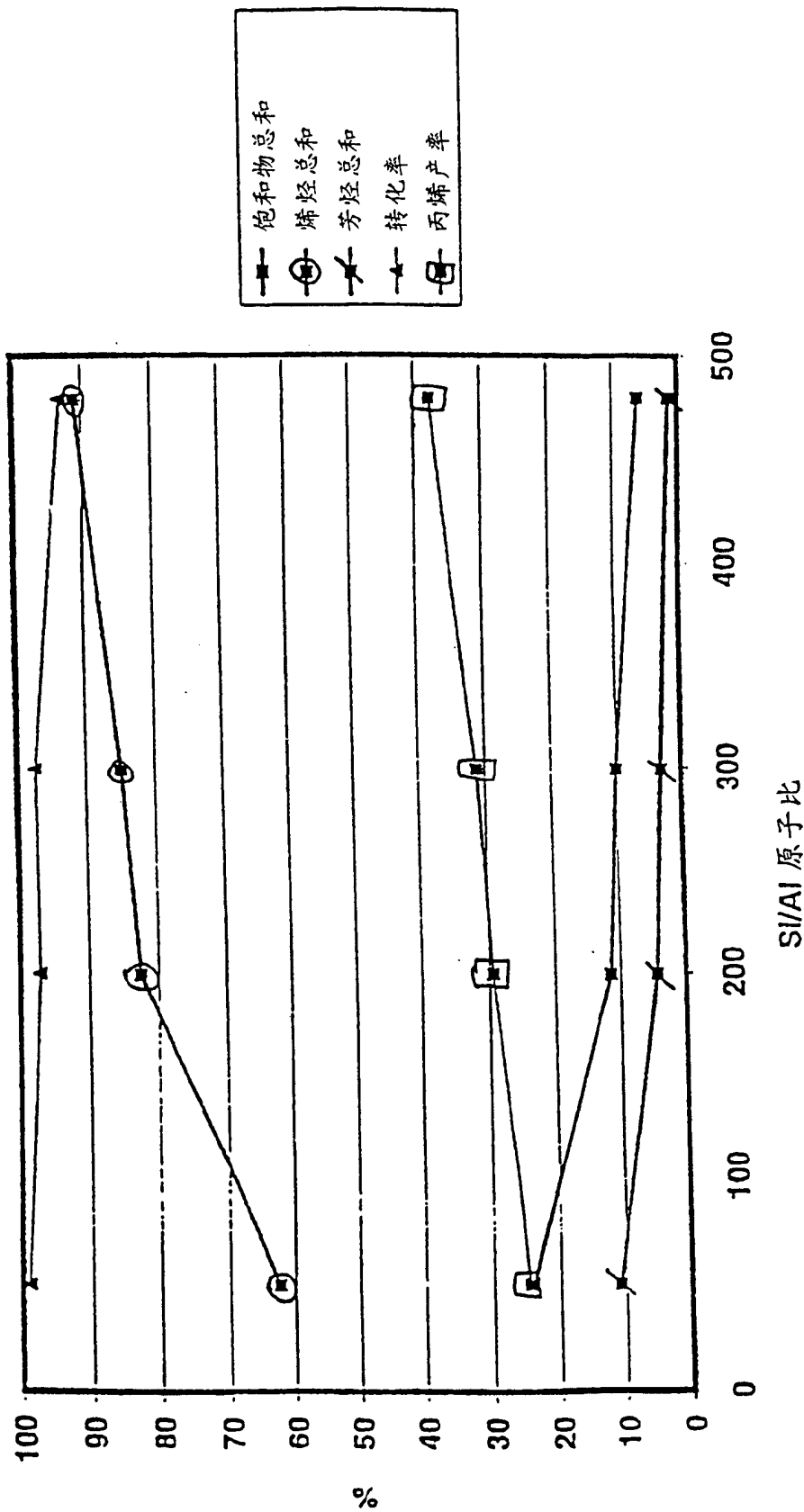


图 1