

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 29/00

C10G 11/05



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93114595.3

[45]授权公告日 1997年11月5日

[11] 授权公告号 CN 1036320C

[22]申请日 93.11.23 [24]颁证日 97.10.25  
[21]申请号 93114595.3  
[73]专利权人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院  
地址 100083北京市海淀区学院路18号  
[72]发明人 张淑琴 崔素新 钟孝湘  
陈祖庇 霍永清  
[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所  
代理人 屈定秀

#### [56]参考文献

DE4114532	1991.11.14	B01J29/28
DE4114874	1991.11.14	C10G11/05
EP278839	1988.8.17	B01J29/06
WO9118851	1991.12.12	C07C11/09

审查员 雷春海

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种制备异丁烯和异戊烯的裂化催化剂

#### [57]摘要

一种多产异丁烯和异戊烯的裂化催化剂，其组分和含量为：(1)硅铝比为 20—100 的 HZSM55—25m%；(2)硅铝比为 250—450 的高硅 HZSM1—5m%；(3)USY 沸石 5—20m%；(4) $\beta$  沸石 1—5m%；(5)天然粘土 30—60m%；(6)无机氧化物 15—30m%。其制备方法是：将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中打浆、过滤、干燥、成型，制得催化剂产品。该催化剂具有多产异丁烯和异戊烯的特点，同时还可以联产高辛烷值汽油。

## 权 利 要 求 书

---

1、一种制备异丁烯和异戊烯的裂化催化剂，其特征在于该催化剂是由四种活性组分及载体组成的复合催化剂，其活性组分是由两种不同硅铝比的HZSM5、USY和 $\beta$ 沸石构成，载体是由天然粘土和无机氧化物组成，该催化剂的组分和含量如下：

- (1) 硅铝比为20-100的HZSM5: 5-25 m%;
- (2) 硅铝比为250-450的高硅HZSM5: 1-5m%;
- (3) USY沸石: 5-20m%;
- (4)  $\beta$ 沸石: 1-5m%;
- (5) 天然粘土: 30-60m%;
- (6) 无机氧化物: 15-30m%。

2、根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于(1)、(2)所说的HZSM-5可以用无胺法合成，也可以用有胺方法合成。

3、根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于(5)所说的天然粘土是多水高岭土。

4、根据权利要求1所说的催化剂，其特征在于(6)中所说的无机氧化物为氧化铝、氧化硅、无定形硅铝或其混合物。

5、根据权利要求4所说的催化剂，其特征在于所说的氧化铝的前身物为拟薄水铝石。

6、根据权利要求1、5所说的催化剂，其特征在于该催化剂的制备方法是：

(1) 将天然粘土与脱离子水混合打浆0.5-1小时，加入工业盐酸酸化、搅匀，再加入拟薄水铝石搅拌后，升温至55-60℃、老

化0.5-1小时，制得固含量为15-25m%的载体浆液，其中盐酸的加入量占拟薄水铝石中 $Al_2O_3$ 含量的15-30m%；

(2) 将不同硅铝比的HZSM-5、USY和 $\beta$ 沸石混合均匀，加脱离子水打浆，均质，制得固含量为20-40m%的分子筛浆液；

(3) 将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中打浆，过滤，干燥，成型，制得催化剂产品。

# 说 明 书

---

## 一种制备异丁烯和异戊烯的裂化催化剂

本发明涉及一种裂化催化剂，具体地说是关于一种多产异丁烯和异戊烯的裂化催化剂。

近年来，随着汽车工业的发展、环境污染问题越来越引起人们的重视，美国先后提出了限铅令，并颁布了清洁空气的法规。由于汽车尾气排放物中含有危及人类健康的苯等芳烃类及有害物质，为了降低汽车排放物中的有害物质含量，使其达到排放标准，要求汽车制造商努力改进控制排放物的技术，同时，也要求石油化工联合企业及各大公司生产新配方的汽油。目前，欧美等国采用在汽油中加入MTBE、TAME等醚类的方法，来减少汽车排放物中污染物的含量。因此，作为MTBE、TAME醚类的原料——异丁烯和异戊烯，其需求量也必将日益增加，在石油化工联合企业，催化裂化工艺不仅是提供轻质油品的重要手段，也是提供烯烃基本有机化工原料的一种加工方式。据美国专利3758403报导，在Y型分子筛催化剂中添加ZSM-5，可以提高汽油的辛烷值，同时也能提高C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>烯烃的产率，但提高幅度不大。CN1043520A公开了一种生产低碳烯烃的裂解催化剂，主要用来生产丙烯和丁烯，该催化剂包含75-100m%的ZSM-5和0-25m%的Y型沸石。

CN1069513A公开了一种重油催化裂化催化剂及其制备方法，该催化剂由Y型分子筛、ZSM-5分子筛和载体组成，适用于常压渣油或掺炼减压渣油的重油催化裂化，具有较高的气体烯烃选择性，可以提高汽油辛烷值和增加液化气产率。

美国专利4911823公开了一种 $\beta$ 沸石催化裂化蜡含量至少为20m%的重烷烃油的方法，用该方法可以获得高辛烷值的汽油，同时也可以增加 $i-C_4$ 的产量。

据NPRA AM-91-34和AM-92-43报导，Grace公司使用K值为11.5、馏程范围为215-556°C的美国西海岸炼厂高含氮原料油，在FCC装置上，在521°C、使用RFG催化剂进行催化裂化反应时， $iC_4$ 、 $iC_5$ 相对原料的收率分别为3.8-4.0m%和4.7-5.1m%，该文献还报导，RFG是一种新研制的载体中含非八面沸石的催化剂，其化学组成是： $Al_2O_3$ 含量为25-35m%、 $Na_2O$ 含量为0.15-0.37m%。

NPRA AM92-45报导了Engelhard公司以美国中洲瓦斯油为原料，在FCC装置上，使用ISOplus-2000催化剂， $iC_4$ 、 $iC_5$ 相对原料的收率分别是3.3m%和4.5m%，两者之和为7.8m%，但该文献没有报导ISOplus-2000催化剂的组分和含量。

本发明的目的是制备一种能多产异丁烯和异戊烯的裂化催化剂。

本发明所说的催化剂是由四种活性组分及载体组成的复合催化剂。其活性组分是由两种不同硅铝比的HZSM5、USY和 $\beta$ 沸石构成。载体是由天然粘土和无机氧化物组成。该催化剂的组成如下：

- (1) 硅铝比为20-100的HZSM5: 5-25m%;
- (2) 硅铝比为250-450的高硅HZSM-5: 1-5m%;
- (3) USY沸石: 5-20m%;
- (4)  $\beta$ 沸石: 1-5m%;

(5) 天然粘土：30-60m%；

(6) 无机氧化物：15-30m%。

本发明所说的HZSM-5可以用无胺法合成，也可以用有胺法合成。

本发明所说的天然粘土为多水高岭土。

本发明所说的无机氧化物为氧化铝、氧化硅、无定形硅铝或其混合物。

本发明所说的氧化铝的前身物为拟薄水铝石。

本发明所述催化剂的制备方法是：将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中，打浆，过滤，干燥，成型，制得催化剂产品，其制备步骤是：

(1) 将天然粘土和脱离子水混合打浆0.5-1小时，然后加入工业盐酸酸化搅匀，再加入拟薄水铝石搅拌后升温至55-60℃，老化0.5-1小时，制得固含量为15-25m%的载体浆液，其中盐酸的加入量占拟薄水铝石中 $Al_2O_3$ 含量的15-30m%；

(2) 将不同硅铝比的HZSM-5、USY和 $\beta$ 沸石混合均匀，然后加脱离子水打浆、均质，制得固含量为20-40m%的分子筛浆液；

(3) 将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中，打浆，过滤，干燥，成型，制得催化剂产品。

本发明催化剂与现有技术所述催化剂比较，在进行催化裂化反应时，具有较高的异丁烯和异戊烯产率。如在FCC装置上，选择特性因数K值相近的原料油(K值为11.5左右)和接近的操作条件(反应温度520℃左右)，使用本发明所述催化剂，异丁烯产率为

4.33-4.84m%，异戊烯产率为5.07-5.77m%，二者之和为9.40-10.61m%，而采用Grace公司的RFG催化剂，其三项产率分别为3.8-4.0m%、4.7-5.1m%、8.5-9.1m%。由此可以看出，使用本发明所说的催化剂，两种异构烯烃之和比采用Grace公司的RFG催化剂高11-17%。

此外，采用本发明催化剂进行催化裂化反应时，在多产异丁烯、异戊烯的同时，还可以联产高辛烷值的汽油。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

(一) 本发明所用的分析测试方法：

- 1、 $Al_2O_3$ ：X射线荧光光谱法。
- 2、 $Na_2O$ ：等离子光谱法(ICP)。
- 3、 $Fe_2O_3$ ：X射线荧光光谱法。
- 4、比表面： $N_2$ 吸附法。
- 5、孔体积： $N_2$ 吸附法。
- 6、残炭：电炉法。
- 7、汽油辛烷值：色谱法。

(二) 本发明实例中所用的原料产地及规格：

- 1、多水高岭土：苏州瓷土公司，固含量82.2m%；
- 2、拟薄水铝石：山东铝厂， $Al_2O_3$ 含量32m%；
- 3、HZSM-5：周村催化剂厂，固含量99m%；
- 4、USY沸石：周村催化剂厂， $Na_2O < 1m%$ ；
- 5、 $\beta$ 沸石：石油三厂生产  
硅铝比 26， $Na^+ < 0.5m%$ ；
- 6、工业盐酸：北京有机化工厂。

### 实例 1

取脱离子水31公斤，加入多水高岭土5.7公斤，搅拌打浆1小时，然后，加入0.75公斤工业盐酸酸化，搅拌0.5小时，再加入9.3公斤拟薄水铝石搅匀，升温到55℃，老化1小时，即得载体浆液。

将硅铝比为64的HZSM-5沸石( $\text{Na}_2\text{O} < 0.1\text{m}\%$ ) 1.72公斤，硅铝比为328的高硅HZSM-5( $\text{Na}^+ = 0.02\text{m}\%$ ) 0.3公斤，USY沸石1.0公斤， $\beta$ 沸石0.3公斤(干基)混合均匀，加入6公斤脱离子水打浆，均质后制得分子筛浆液，将均质后的分子筛浆液加入到载体浆液中，打浆，过滤，成型，干燥，制得催化剂A，其组分含量见表1，理化性能见表2。

### 实例 2

取脱离子水34公斤，加入多水高岭土6.7公斤，搅拌打浆1小时，搅匀后加入0.5公斤工业盐酸酸化，搅拌0.5小时，然后加入6.25公斤拟薄水铝石，搅拌，升温到55℃，老化1小时，制得载体浆液。

另取硅铝比为64的HZSM-5沸石1.31公斤，硅铝比为328的高硅HZSM-5 0.2公斤、USY 0.5公斤、 $\beta$ 沸石 0.2公斤混合均匀，加入脱离子水6.0公斤打浆，均质，将均质后的分子筛浆液加入到载体浆液中，打浆，过滤，成型，干燥，制得催化剂B，其组分含量见表1，理化性质见表2。

### 实例 3

取脱离子水16公斤，加入多水高岭土2.8公斤，打浆1小时，搅匀后加入工业盐酸0.38公斤酸化，搅匀，加入4.7公斤拟薄水铝石，搅拌，并升温到55℃，老化1小时，制得载体浆液。

另外，将硅铝比为64的HZSM-5 0.8公斤、硅铝比为328的HZSM-5 0.2公斤、USY 0.7公斤、β沸石0.1公斤混合均匀，加入脱离子水3.0公斤，打浆，均质，将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中，打浆，过滤，成型，干燥，制得催化剂C，其组分含量见表1，理化性能见表2。

### 实例 4

取脱离子水17公斤，加入多水高岭土3.3公斤，搅拌打浆1小时，加入0.25公斤工业盐酸酸化，搅匀，然后加入3.1公斤拟薄水铝石，搅拌，升温到55℃，老化1小时，制得载体浆液。

将硅铝比为64的HZSM-5 0.7公斤、硅铝比为328的HZSM-5沸石0.1公斤、USY 0.4公斤、β沸石0.1公斤混合均匀，加入脱离子水3.0公斤，打浆，均质，将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中，打浆，过滤，成型，干燥，制得催化剂D，其组分含量见表1。

### 实例 5

制备方法同例1，只是硅铝比为64的HZSM-5的加入量为2.03公斤，硅铝比为328的HZSM-5 0.5公斤，USY沸石1.5公斤，β沸石0.3公斤，制得催化剂E，其组分含量见表1。

### 实例 6

取脱离子水16公斤，加入多水高岭土2.8公斤，打浆1小时，然后加入0.38公斤工业盐酸酸化，搅匀后加入4.7公斤拟薄水铝石，搅拌，升温至55℃，老化1小时，制得载体浆液。

另取硅铝比为64的HZSM-5 0.8公斤，硅铝比为328的HZSM-5 0.2公斤、USY沸石0.5公斤、 $\beta$ 沸石0.1公斤，混合均匀，加入3.0公斤脱离子水打浆，均质，将均质后的分子筛浆液加到载体浆液中，打浆，过滤，成型，干燥，制得催化剂F，其组分含量见表1。

### 实例 7

制备方法同实例1，只是硅铝比为64HZSM-5沸石的加入量为1.7公斤，硅铝比为328的HZSM-5沸石0.5公斤，USY沸石0.5公斤， $\beta$ 沸石0.2公斤，制得催化剂G，其组分含量见表1。

### 实例 8

对本发明催化剂A-E在小型固定流化床催化裂化装置上进行评价。评价条件：20-100微米（主要是60-80微米）的催化剂装填量为200克，原料为环烷中间基蜡油，反应温度520℃，重量空速10小时<sup>-1</sup>，反应压力：常压，剂油比8.0，催化剂评价前，予先进行高温水蒸汽减活处理。处理条件为：790℃、常压、100%水蒸汽处理10小时。原料油性能见表3，评价结果见表4、表5。

表6列举了Grace公司的RFG催化剂在FCC装置上异丁烯和异戊

烯的产率情况。表7列举了该公司所用原料油的性质。

由表3-7可以看出，本发明催化剂A-E与Grace公司的RFG催化剂比较，在原料油性能相近(如特性因素K值均为11.5左右、馏程范围相近)和接近的反应条件下(如反应温度为520°C左右)，使用本发明催化剂A-E，异丁烯产率为4.33-4.84m%、异戊烯产率为5.07-5.77m%，二者之和为9.40-10.61m%，而采用Grace公司的RFG催化剂，其三项产率分别为3.8-4.0m%、4.7-5.1m%、8.5-9.1m%。说明使用本发明催化剂A-E比使用Grace公司的RFG催化剂，两种异构烯烃之和高达11-17%以上。

此外，由表5还可以看出，采用本发明催化剂A-E进行催化裂化反应时，在多产异丁烯、异戊烯的同时，还可以联产高辛烷值的汽油，如马达辛烷值(MON)能达到81-82，研究辛烷值(ROK)能达到93-94。

表 1

含量 组分	催化剂名称						
	A	B	C	D	E	F	G
*HZSM5 (64)	15.50	13.30	14.66	13.83	15.92	14.80	15.92
*HZSM5 (328)	2.73	2.06	3.71	2.00	4.74	3.70	4.74
USY沸石	9.12	5.16	9.28	8.02	4.74	9.25	4.74
$\beta$ 沸石	2.73	2.06	1.85	2.00	1.90	1.85	1.90
多水高岭土	42.76	56.80	42.67	54.31	44.45	42.58	44.45
拟薄水铝石**	27.16	20.62	27.83	19.84	28.25	27.82	28.25

备注：1、\* 64、328是指HZSM-5的硅铝比。

2、\*\* 拟薄水铝石以其中 $Al_2O_3$ 含量为计算基准。

表 2

项 目	催 化 剂 名 称		
	A	B	C
化学组成, m%			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.90	52.70	48.20
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.18	0.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0.40	0.46
物理性质			
800°C、4小时、100%水蒸气老化后			
比表面(米 <sup>2</sup> /克)	181	149	142
孔体积(毫升/克)	0.29	0.20	0.18

表 3

项 目	数 据	项 目	数 据
密度, 20°C 克/厘米 <sup>3</sup>	0.9230	特性因素K	11.56
运动粘度, 80°C mm <sup>2</sup> /s	14.41	馏程, °C	
凝固点, °C	35	初馏点	241
苯胺点, °C	80.2	5%	297
残炭, m%	0.12	10%	325
碱性氮, ppm	690	30%	382
折光指数, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.4954	50%	411
碳, m%	87.22	70%	437
氢, m%	12.27	90%	470
硫, m%	0.19	95%	480
氮, m%	0.21	干点	510
镍, ppm	0.36		
原料油名称	环烷中间基直馏蜡油		

表 4

项 目	催 化 剂 名 称	A	B	C	D	E
产品分布, m%						
H <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>		2.95	3.13	2.67	3.42	3.16
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>		28.25	25.28	27.05	27.33	26.49
汽油 C <sub>5</sub> <sup>+</sup> -221°C		44.15	37.07	45.09	36.84	36.87
柴油 221-330°C		11.01	13.48	12.91	12.76	13.11
重油 >330°C		8.28	15.57	7.28	14.21	14.26
焦炭, m%		5.36	5.47	5.00	5.44	6.11
总计, m%		100	100	100	100	100
转化率, m%		80.71	70.95	79.81	73.03	72.63
(指除去柴油和重油外的产品)						

表 5

催化剂名称 项 目	A	B	C	D	E
烯烃产率m% (对原料)					
$C_2^=$	1.41	1.29	1.10	1.67	1.49
$C_3^=$	10.60	10.85	10.26	11.53	10.88
总 $C_4^=$	10.58	10.41	10.34	11.18	11.52
$C_2^= + C_3^= + C_4^=$	22.59	22.55	21.70	24.38	23.89
总 $C_5^=$	8.09	7.35	7.10	6.64	7.96
$iC_4^=$	4.47	4.33	4.43	4.70	4.84
$iC_5^=$	5.77	5.26	5.07	4.68	5.65
$iC_4^= + iC_5^=$	10.24	9.59	9.50	9.38	10.49
$iC_4^= / iC_4^0$	1.80	0.89	0.77	1.64	1.83
$iC_4^= / \text{总}C_4^=$	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
$iC_5^= / iC_5^0$	2.93	1.72	1.08	2.47	3.04
$iC_5^= / \text{总}C_5^=$	0.71	0.71	0.71	0.70	0.71
汽油辛烷值					
MON	81.6	82.0	81.2	—	81.2
RON	94.4	94.6	94.0	—	93.9

表 6

项 目	数 据	项 目	数 据
密度, 15°C 克/厘米 <sup>3</sup>	0.922	WatsonK值	11.51
API重度 (15°C)	22.0	D1160馏程	
苯胺点, °C	170	(0.1MPa) °C	
硫, m%	1.390	初馏点	215
总氮, m%	0.370	10%	316
碱氮, m%	0.087	30%	370
康氏残炭, m%	0.03	50%	405
Ni, ppm	0.06	70%	436
V, ppm	0	90%	487.8
Fe, ppm	0.52	100%	556
Cu, ppm	0		
Na, ppm	0		
原料油名称	美国西海岸炼厂高含氮原料		

表 7

项 目	数 据
原料油馏程, °C 特性因数, K值 催化剂名称	215-556 11.51 RFG
FCC装置操作条件: 反应温度, °C 转化率, m%	521 68
产品产率, m% (相对原料) C <sub>3</sub> <sup>=</sup> iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	6.3-7.8 3.8-4.0
iC <sub>4</sub> <sup>=</sup> /TC <sub>4</sub> <sup>=</sup> * iC <sub>5</sub> <sup>=</sup> iC <sub>5</sub> <sup>=</sup> /TC <sub>5</sub> <sup>=</sup>	0.40 4.7-5.1 0.62
数据来源	NPRA AM-91-34 AM-92-43

注: \* TC<sub>4</sub><sup>=</sup>、TC<sub>5</sub><sup>=</sup>是指总C<sub>4</sub><sup>=</sup>、总C<sub>5</sub><sup>=</sup>。