

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 35/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580034121.7

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100486705C

[22] 申请日 2005.8.30

[21] 申请号 200580034121.7

[30] 优先权

[32] 2004.9.10 [33] KR [31] 10-2004-0072644

[86] 国际申请 PCT/KR2005/002866 2005.8.30

[87] 国际公布 WO2006/028333 英 2006.3.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.6

[73] 专利权人 SK 能源株式会社

地址 韩国首尔

共同专利权人 韩国化学研究院

[72] 发明人 崔 炆 朴德守 金爽俊 崔安燮
金希永 朴容起 李哲伟 崔源春
韩尚润 金廷恂

[56] 参考文献

US6211104B1 2001.4.3

CN1031834A 1989.3.22

US6342153B1 2002.1.29

CN1040609A 1990.3.21

US5171921A 1992.12.15

WO2004/072002A1 2004.8.26

审查员 王智勇

[74] 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司

代理人 周建秋 王凤桐

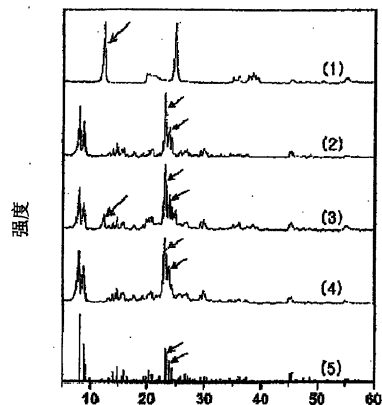
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于生产轻烯烃的固体酸催化剂及其使用方法

[57] 摘要

公开了一种生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂。该催化剂是通过对原料混合物的柱撑反应和固态反应制备的，并由与原材料混合物具有不同晶体结构的多孔材料形成的。在从烃原料如全馏分石脑油生产轻烯烃的过程中，该催化剂显示出极好的催化活性(如转化率和选择性)。



1、一种生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂，该催化剂含有通过对原料混合物的热处理而进行的 (i) 柱撑反应和 (ii) 固态反应的产物，并具有如下表 1 所示 XRD 图谱表示的晶体结构，其中，所述原料混合物基于氧化物形式含有 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的 HZSM-5、12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的 Al_2O_3 、1.0-4.0 重量%的 P_2O_5 、10.0-15.0 重量%的 SiO_2 和 0.5-2.5 重量%的 B_2O_3 ，所述层状化合物是高岭土、膨润土、滑石粉或者它们的混合物，

表 1

2 θ	相对强度	2 θ	相对强度
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

所述热处理包括，

- 1)在惰性气氛下在 450-600℃下进行第一热处理 3-5 小时；以及
- 2)在氧气存在下在 550-700℃下进行第二热处理 3-5 小时。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，该催化剂的比表面积为 200-400 m^2/g 。

3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，该催化剂为微球催化剂。

4、一种用于生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂的制备方法，该方法包括：
a) 对基于氧化物形式含有 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的

HZSM-5、12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的作为柱撑剂的 Al_2O_3 、1.0-4.0 重量%的 P_2O_5 、10.0-15.0 重量%的 SiO_2 和 0.5-2.5 重量%的 B_2O_3 的原料混合物在水中进行柱撑反应，以制备含有柱撑产物的浆液；所述层状化合物是高岭土、膨润土、滑石粉或者它们的混合物；

b) 对上述浆液进行造粒，以制备微球催化剂；以及

c) 在足以产生具有下表 1 所示 XRD 图谱的晶体结构的热处理条件下对上述微球催化剂进行微球催化剂固态反应，

表 1

2 θ	相对强度	2 θ	相对强度
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

所述热处理包括，

c1) 在惰性气氛下在 450-600℃ 下进行第一热处理 3-5 小时；以及

c2) 在氧气存在下在 550-700℃ 下进行第二热处理 3-5 小时。

5、根据权利要求 4 所述的方法，其中，步骤 b) 使用喷雾干燥进行。

6、根据权利要求 4 所述的方法，其中，步骤 c1) 是在氮气气氛下进行的，而步骤 c2) 是在空气气氛下进行的。

7、根据权利要求 4 所述的方法，其中，步骤 a) 包括：

(a1) 提供含有铝化合物和磷化合物在水中的混合物的柱撑-粘接水溶

液，基于氧化物形式，该溶液的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 摩尔比在 0.7-1.4 范围内；

(a2) 提供在水中含有 HZSM-5、层状化合物和硅化合物的浆液；以及

(a3) 将步骤 (a1) 的溶液、步骤(a2)的浆液和硼化合物混合，混合的时间足以在层状化合物的层间引起柱撑反应，以制备步骤(a)的浆液。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述铝化合物选自由 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及它们的混合物组成的组中。

9、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述磷化合物选自由 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ 以及它们的混合物组成的组中。

10、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述硼化合物为硼酸水溶液形式。

11、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述硅化合物是 Ludox AS-40 硅溶胶、Ludox HS-40 硅溶胶、Ludox HS-30 硅溶胶或者它们的混合物。

12、根据权利要求 7 所述的方法，其中，步骤 (a2) 的浆液的固含量在 48.0-60.0 重量% 范围内。

13、根据权利要求 7 所述的方法，其中，步骤 (a3) 是在搅拌下进行 10-15 小时。

14、一种轻烯烃的制备方法，该方法包括：

a) 提供烃馏分作为进料；

b)将上述进料送至包括至少一个反应器的反应区，以使该进料在权利要求 1 所述催化剂存在下进行反应；以及

c)从所述反应区的流出物中分离轻烯烃以便回收轻烯烃。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述进料包括全馏分石脑油。

16、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述进料包括含有 C_{2-12} 烃的全馏分石脑油。

17、根据权利要求 15 所述的方法，其中，所述全馏分石脑油中链烷烃的总含量在 60-90 重量%范围内，烯烃的含量为 20 重量%或更低。

18、根据权利要求 16 所述的方法，其中，该方法进一步包括在步骤 c) 中轻烯烃被分离和回收后，将剩余的 C_{4-5} 烃与全馏分石脑油混合，以将 C_{4-5} 烃和全馏分石脑油的混合物作为进料。

19、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述反应器是固定床反应器或流化床反应器。

20、根据权利要求 19 所述的方法，其中，所述反应器为固定床反应器，所述反应在温度为 500-750°C、烃/蒸汽重量比为 0.01-10 和空速为 0.1-20 小时⁻¹的条件下进行。

21、根据权利要求 19 所述的方法，其中，所述反应器为流化床反应器，所述反应在温度为 500-750°C、烃/蒸汽重量比为 0.01-10、剂/油比为 1-50 和烃保留时间为 0.1-600 秒的条件下进行。

22、根据权利要求 14 所述的方法，其中，在所述反应区的流出物中，乙烯和丙烯的总量大于或等于 40 重量%，并且乙烯/丙烯的重量比在 0.5-1.5 的范围内。

用于生产轻烯烃的固体酸催化剂及其使用方法

技术领域

本发明是关于一种用于由烃类原料生产轻烯烃的固体酸催化剂及其使用方法。更具体地，本发明是关于一种与任何传统技术包括蒸汽裂解相比在低温下对轻烯烃显示极好选择性的固体酸催化剂，以及关于使用该催化剂由烃类原料（特别是全馏分石脑油）选择性生产轻烯烃的方法。

背景技术

烯烃，特别是轻烯烃，如乙烯或丙烯被广泛地应用于石化工业。轻烯烃主要通过蒸汽存在下的热裂解，即蒸汽裂解而制备的。目前已经对蒸汽裂解技术进行了大量的改进以适应反应条件如高温和减少保留时间的变化，并且优化能源效率。但是，仅靠简单的工程技术的改进来提高能源效率不是一件容易的事。目前，蒸汽裂解工艺所消耗的能源占石化工业能源消耗的近40%左右。因此，考虑到提高经济效率和减少环境污染，需要优化能源、节约原材料并最大量的减少二氧化碳排放的改进的方法技术。通常使用轻石脑油作为进料，然而，由于轻石脑油比下面将要描述的全馏分石脑油更昂贵，因此轻石脑油用作原料的经济效益受到限制。在传统的蒸汽裂解技术中，控制生成烯烃的组成很不容易，并且由于反应温度需要控制在800-900℃之间，因此需要大量的热能，所以该技术需要改进。

而且，轻烯烃还可以通过FCC（流化催化裂化）方法制备。FCC方法是一种使用以微粒状的催化剂的催化裂化技术，该方法已为大家所公知，其中催化剂暴露于蒸汽中时像流体一样。特别是DCC（深度催化裂化）技术被认为是一种经过改进的FCC技术，可以提高烯烃（主要是丙烯）而不是汽油产率的技术。通常，FCC方法加工的油品，如减压渣油、常压渣油或瓦斯

油，比本发明所述试图用于原料的全馏分石脑油要重。

在烯烃生产中，包括催化裂化在内的烯烃转化工艺现已存在，除前面提到的蒸汽裂解和 FCC 方法外，绝大多数这些方法都使用 HZSM-5 作为固体酸催化剂，相关的现有技术如下。

日本专利特开平 6-192135 公开了一种在 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 150-300 的 HZSM-5 或 HZSM-11 催化剂存在下从含 C_{2-12} 烷烃的轻石脑油（密度 0.683g/cc；组成包括：42.7 重量%的正构烷烃、36.1 重量%的异构烷烃、0.1 重量%的烯烃、14.0 重量%的环烷烃和 7.1 重量%的芳烃，其中烷烃含有 0.1 重量%的 C_3 、5.2 重量%的 C_4 、18.7 重量%的 C_5 、19.0 重量%的 C_6 、15.2 重量%的 C_7 、13.5 重量%的 C_8 、6.1 重量%的 C_9 、0.1 重量%的 C_{10} 和 0.1 重量%的 C_{11} ）制备乙烯和丙烯的催化裂解方法（反应条件：反应温度 620-750℃，WHSV 为 1-200 h^{-1} ）。特别是，根据上述方法，在反应条件为 680℃、WHSV 为 25 h^{-1} 时转化率为 93.6 重量%左右，生成的乙烯+丙烯的总量为 44.9 重量%。但是，用于催化裂化反应的 HZSM-5 或 HZSM-11 没有经过造粒，并且在反应中没有引入蒸汽或惰性气体，因此即便催化剂的初活性很好，但催化剂易于失活。从这点考虑，还需要额外的技术成型催化剂。

同时，日本专利特开平 6-199707 报导了一种从含 C_{2-12} 烷烃的轻石脑油中制备乙烯和丙烯作为主要产物的催化裂解方法。依照这种现有技术，据称负载了 100ppm 重量%铁离子的氢型沸石（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20-500$ ）催化剂具有很好的轻烯烃选择性。但是，用于催化裂解反应的沸石没有经过造粒，并且在反应中没有使用蒸汽或惰性气体，因此尽管初活性很好，但催化剂有可能易于失活。

美国专利 US 6656345 公开了一种含有烯烃的烃类（沸点：10-220℃，含有 10-70 重量%烯烃和 5-35 重量%烷烃）催化裂化（反应条件：反应温度 400-700℃，WHSV 为 1-1000 h^{-1} ，压力：0.1-30atm）制备丙烯的工艺，其选

择性为 50%或更高, 丙烯/乙烯比 2-4。所用的催化剂是一种具有 7Å 孔径且硅/铝比在 200 或以上的沸石(例如, 具有如 MFI、MEL、MTW、TON、MTT、FER 或 MFS 结构的沸石, 典型例证如 ZSM-21、ZSM-38 或 ZSM-48)。

美国专利 US 6566293 公开了一种可用于生产轻烯烃的催化剂。依据该专利, 将其中至少含有 10 重量% P_2O_5 的 HZSM-5 沸石和 Y 型沸石作为主要组分(10-40 重量%)与氧化硅(0-25 重量%)和无定型氧化铝(大约 10 重量%)混和, 通过喷雾干燥造粒, 并在 300-1000°C 焙烧制成催化剂。此外, 美国专利 US6521563 公开了一种制备 SAPO 分子筛的方法, 该分子筛含有 4-20 摩尔%的 Si、40-55 摩尔%的 Al 以及 30-50 摩尔%的 P, 而且具有 AEL 结构。并公开了将该分子筛用于石脑油催化裂解催化剂中。

WO 02/10313 A2 是关于用于通过烃类如正己烷或正辛烷蒸汽裂解选择性生产轻烯烃的单组分和混和催化剂组合物, 并公开了一种挤压催化剂及其制备方法, 该催化剂含有 Al、Si 和 Cr 的氧化物, 可选择性地含有碱金属(Na、K、Li 等)氧化物, 和粘合剂(膨润土)。与此相关的, 前述催化剂组合物含有 50-95 重量% SiO_2 、3-30 重量%的 Al_2O_3 、2-10 重量%的 CrO_3 、0-18 重量%的碱金属氧化物以及 10-30 重量%的粘结剂。

同时, 美国专利 US 4248739 和 4176090 公开了一种层状化合物(例如, 分子式为 $(Si_8)^{IV}(Al_4)^{VI}O_{20}(OH)_4$ 的膨润土), 该层状化合物与聚合阳离子羟基无机金属氧化物如分子式为 $[Al_{26}(O)_8(OH)_{52}(H_2O)_{20}(OH)]^{10+}$ 的羟基氯化铝反应进行化学柱撑, 然后脱水在层状化合物的层之间形成氧化铝柱撑, 从而形成与沸石结构相似的多孔化合物结构。据报道, 通过上述方法柱撑后的层状化合物比典型的层状化合物具有更好的水热稳定性。但是, 为了制备聚合阳离子羟基无机金属氧化物, 至少进行 24 小时的回流而且在反应过程中精确控制氢离子浓度(pH)是很困难的。

美国专利 US 6342153 和韩国专利申请公开公报 2003-0055172 公开了一

种柱撑高岭土催化剂的制备方法及其用途，该催化剂对重质油热裂解非常适用。该技术涉及采用层状化合物通过柱撑制备多孔材料。采用该技术制备催化剂的方法如下：(i) 高岭土和 HZSM-5 分别用稀土金属离子和碱土金属离子进行改性，采用喷雾干燥制备微球催化剂。(ii) 单独制备聚合阳离子羟基铝复合物。(iii) 由步骤 (i) 制成的微球催化剂在适宜的 pH 条件下用步骤 (ii) 制成的复合物进行柱撑后制备催化剂。与此相关的是，该催化剂组合物含有 30-75 重量%的层状化合物、0-30 重量%的具有双五元环 (pentasil) 结构的 HZSM-5 或 Y 型沸石、10-40 重量%的无机粘结剂 (用聚乙二醇改性的 Al、Si 和/或 Zr 的氧化物)、1-10 重量%的改性组分 (聚乙二醇与 Mg、Al、K、P 或 Sn)。在该技术中，采用沸点为 300-500°C 的大庆石脑油，在上述方法制备的催化剂存在的条件下 (反应温度：700°C，剂/油比=10，WHSV=10h⁻¹，H₂O/进料=80 重量%) 进行催化裂解和热裂解，得到最大产率 53 重量%的 C₂-C₄ 的烯烃。

美国专利 US 6211104 公开了一种适用于热裂解生产轻烯烃的催化剂制备方法，其中浆液的 pH 为 2-4，所述浆液由 10-70 重量%的层状化合物 (高岭土)、5-85 重量%的无机金属氧化物 (无定形硅铝氧化物、氧化铝、氧化硅或拟沸水铝石) 和 1-50 重量%的沸石 (0-25 重量%的 Y 型沸石和 75-100 重量%含有 P 和 Al，P 和 Mg，或 P 和 Ca 的双五元环结构的高硅沸石) 组成，搅拌温度为 20-80°C，通过喷雾干燥进行造粒，在 450-650°C 下进行烧结。此时，基于沸石重量，所述高硅沸石含有 2-8 重量%的 P 和 0.3-3 重量%的 Al、Mg 或 Ca，所述沸石选自 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比在 15-60 的由 ZSM-5、ZSM-8 和 ZSM-11 组成的组中。Y 型沸石指含有 14 重量%或更少的稀土金属氧化物的高硅 Y 沸石。

WO 01/04785 公开了一种轻烯烃和芳烃的制备，其中含有 ZSM-5 和/或 ZSM-11 沸石的催化剂与 C₄⁺石脑油反应 (沸点：27-221°C)。催化剂由含有

5-75 重量%的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 70 以下的 ZSM-5 和/或 ZSM-11 沸石、20 重量%或更少的无机氧化物（氧化硅或粘土），0.5-10 重量%的 P 的原料制成。当 C_4^+ 石脑油在前面所说的催化剂存在下进行催化裂化（反应温度：510-704℃，剂/油比：0.01-30，蒸汽/进料比：5-30 重量%，WHSV：1-20 h^{-1} ）时，乙烯/丙烯的重量比至少在 0.39，生成的乙烯和丙烯的总量为总产物重量的约 25 重量%。

WO 03/064039 A1 涉及一种用于正己烷、正辛烷和轻石脑油进行 DCC（深度催化裂解）的混和催化剂，该催化剂对选择性生产轻烯烃如乙烯、丙烯和 BTX 非常有用。在此现有技术中，混合催化剂含有晶体微孔硅酸盐（如双五元环型的硅酸盐）和中孔的硅-铝氧化物或 ZrO_2 和 Al_2O_3 、 MoO_x 、 LaO_x 、 CeO_x 或它们的混和物，或结合有无机粘结剂如膨润土。此时微孔/中孔催化剂组分的重量比为 0.25-4.0。特别地， $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比例为 0.5-1.5，膨润土占混合催化剂总量的 9-25 重量%。但是，确信控制微孔/中孔比例分布很不容易，并且由于中孔材料的热不稳定性，微球催化剂的寿命很短。

WO 01/81280 A1 公开了一种制备乙烯和丙烯的方法。在该方法中，孔径指数为 23-25、一维孔道之间互不交联且直径为 4.4-4.5 Å 的沸石（TON，MTT）催化剂与一种或多种 C4-C9 烯烃（例如，丁烷和丁烯的混和物）接触且加热。依据该方法，在反应温度为 450-750℃、压力为 0.5-10atm、WHSV 为 0.5-1000 h^{-1} 的条件下进行固定床反应。依据该现有技术，在用丁烯作为原料在 525℃和 WHSV 为 2.5 h^{-1} 进行 202 小时反应的情况下，乙烯和丙烯的总量达到 91.7 重量%，丙烯/乙烯比达到 4.8。

WO 01/04237 A2 公开了一种轻烯烃的制备，其中至少含有 50 重量% C4-C7 脂肪烃的烃类作为进料与 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 300 以上且含 P 的 ZSM-5 和/或 ZSM-11 接触。具体来说，用于该现有技术的催化剂含有 5-75 重量%的沸石，25-95 重量%的基质如氧化硅、氧化铝和粘土，以及 0.5-10 重量%的 P。

反应条件包括反应温度为 510-704℃, 压力为 0.1-1.8bar, 剂/油比为 0.1-10 (重量比), 空速为 1-20h⁻¹。此时, 生成的乙烯和丙烯的总量达到产品总量的 20 重量%, 丙烯/乙烯比为至少 3。

美国专利 US 5171921 公开了一种选择性生产 C2-C5 烯烃的方法。根据前述方法, 作为烷烃和烯烃混和物的 C3-C20 烃类在含有 10-25 重量%的 ZSM-5 的微球催化剂存在下进行催化裂解(反应温度: 550-600℃, WHSV: 10-1000h⁻¹) 反应。所述 ZSM-5 含有 1-3 重量%的 P、Si/Al 比为 20-60 且含有粘结剂如氧化硅、高岭土和膨润土。据报道, 通过 500-700℃蒸汽活化, ZSM-5 的性能得到改善, 且当 2-丁烯进行催化裂解反应(反应温度: 600℃, WHSV: 366h⁻¹) 时, 转化率和乙烯和丙烯总量分别为 60%和 60 重量%。

美国专利 US 5232675 和韩国专利申请 No.1996-7000207 公开了一种制备双五元环型高硅沸石的方法, 其中 RE₂O₃ 为 0.01-0.3, Na₂O 为 0.4-1.0, SiO₂/Al₂O₃ 比为 20-60。依据此专利, 所公开的催化剂的水热稳定性要优于 HZSM-5。

WO 2004/037951 A1 公开了一种含沸石 (SiO₂/Al₂O₃=25-800) 的具有双五元环结构的稀土元素催化剂 (如 La-Mn/HZSM-5、La-Mn/HZSM-5 和 P-La-Mn/HZSM-5) 的制备方法, 其中含有锰 (沸石中锰/铝的原子比为 0.1-20)、锆 (沸石中锆/铝的原子比为 4-20) 和/或磷 (0.1-5 重量%)。该专利提到此催化剂在蒸汽存在下在相对较低的温度时具有很好的催化裂解性能, 当正丁烷在 650℃、WHSV 为 50h⁻¹ 进行催化裂解反应时, 转化率为 90.2%, 生成的乙烯+丙烯的总量达到 51.3 重量%, 乙烯/丙烯的比为 2.35。依据此专利, 乙烯生成量相对较多。

发明内容

如前所述, 在传统催化裂解领域已知的催化剂制备方法可以大致分为两

类。

第一种方法是，将具有 MFI 结构的 HZSM-5 或经过 P 改性的 HZSM-5 作为主要组分与无机氧化物粘结剂物理混合后制成一种微球催化剂。但只有 ZSM-5 参与催化裂解反应，而物理混合的粘结剂不具有催化活性。而且，为了改善催化裂解性能，也需要控制催化剂主要组分的相对量或人工加入一种组分作为微孔或中孔材料的组分，这要取决于石脑油（例如，当石脑油变得很重时）的组成特征。因此，考虑到这些，很难优化微球催化剂的制备条件。

在第二种方法中，为了制备微球催化剂，将 HZSM-5 和 Y 沸石与柱撑的层状材料一起加入，并加入了无机氧化物粘结剂和添加剂。催化剂的主要组分是孔径为 5-6 Å 且具有三维结构的沸石，主要代表是 HZSM-5。

但是，这种催化剂由于合成步骤复杂而具有耗时长和在催化剂工业生产中再现性较差的缺点。

如前讨论的现有技术可见，重质油（减压渣油、常压渣油、瓦斯油等）或含预定量轻烯烃的轻质油通常用作进料。如果重质油作为进料，令人不快的是轻烯烃的产量会很低。另一方面，如果轻质油作为进料，那么只有当油含有一定量或更高的烯烃时才能得到理想的轻烯烃产量。

为了解决以上现有技术所面临的问题，本发明的发明人开发了一种新型的多孔固体酸催化剂，该催化剂与传统以 HZSM-5 沸石基催化剂相比具有很多优势，烃馏分（以全馏分石脑油为代表，特别是含有 C₂₋₁₂ 烃的全馏分石脑油）转化成轻烯烃（例如乙烯和丙烯）的转化性能优异，并且制备步骤简单。此外，还开发了一种改进的轻烯烃制备方法，通过使用该新型催化剂，与传统技术包括蒸汽裂解相比，即使在低温条件下依然可以实现很好的效率和选择性。更具体地，本发明是基于这样的意外发现：由具有特定组分和组成比例的原料混和物的（1）柱撑反应和（2）固态反应所制备的多孔材料，具有与原料混和物明显不同的性质（例如晶体结构），如果将它用作由烃馏分制

备轻烯烃的催化剂，将能得到很高的收率和选择性。

因此，本发明的目的是提供一种在将烃馏分转化为轻烯烃时具有选择性转化性能的固体酸催化剂。

本发明的另一个目的是提供一种生产轻烯烃的固体酸催化剂的制备方法，该方法的优点是由于其合成步骤简单，因此很容易实现工业制备。

本发明的再一个目的是提供一种在上述固体酸催化剂存在下从烃馏分制备轻烯烃的方法。

依据本发明的第一个方面，提供了一种生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂，该催化剂含有通过原料混和物热处理经过 (i) 柱撑反应和 (ii) 固态反应的产物，并且具有表 1 所示的 XRD 图谱的晶体结构。该原料混和物含有基于氧化物形式 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的 HZSM-5、12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的 Al₂O₃、1.0-4.0 重量%的 P₂O₅、10.0-15.0 重量%的 SiO₂ 以及 0.5-2.5 重量%的 B₂O₃。

表 1

2θ	相对强度	2θ	相对强度
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

依据本发明的第二个方面，提供了一种生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂的制备方法，该方法包括：

a) 将含有基于氧化物形式 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的 HZSM-5、12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的 Al₂O₃、1.0-4.0

重量%的 P_2O_5 、10.0-15.0 重量%的 SiO_2 以及 0.5-2.5 重量%的 B_2O_3 的原料混合物在水中进行柱撑反应，制成含有柱撑产物的水性浆液；

b) 将水性浆液进行造粒制成微球催化剂；以及

c) 将微球催化剂在足以获得具有表 1 所示 XRD 图谱的晶体结构的热处理条件下进行微球催化剂固态反应。

依据本发明的第三个方面，提供了生产轻烯烃的方法，该方法包括：

a) 以烃馏分作为进料；

b) 将进料送至至少具有一个反应器的反应区，使进料在上述催化剂存在的条件下进行反应；

c) 从反应区的流出物中分离轻烯烃并回收轻烯烃。

依据本发明的多孔固体酸催化剂具有晶体结构，该结构通过柱撑和固态反应转化得到，且完全不同于构成原料组分的晶体结构，特别是 HZSM-5 和层状化合物。因此，才有可能保证从烃馏分，特别是从含有 C_{2-12} 烃的全馏分石脑油选择性生产轻烯烃时具有极好的催化性能。而且，制备催化剂的反应简单，用于催化剂的原料相对廉价，从而可以保证催化剂即使在比常规蒸汽裂解反应温度还低的温度下生产轻烯烃时依然具有足够的活性。再者，该发明的另一个优势是可以使用相对价格较低的全馏分石脑油来作为生产轻烯烃的原料。

附图说明

通过以下结合图例的详细描述能够对本发明的目的、特征及优势有更加清晰的理解。

图 1 分别表示的是依据本发明用于生产催化剂的原料的层状化合物(高岭土；1)和 HZSM-5 (2)、热处理前的微球催化剂 (3)、热处理后的微球催化剂 (实施例 2；4) 以及 JCPD No.45-0133 引证的 ZSM-5 (5) 的 XRD

图谱;

图 2 为测定依据实施例和对比例所生产的催化剂的性能的系统示意图;

图 3 分别表示的是: 层状化合物 (高岭土; 1), 依据对比例 8 通过对 HZSM-5 热处理制得的微球催化剂(2), 依据对比例 3 制备的微球催化剂(3), 依据对比例 1 制备的微球催化剂 (4), 依据对比例 6 制备的微球催化剂 (5) 以及依据对比例 4 制备的微球催化剂 (6) 的 XRD 图谱。

具体实施方式

在下文中, 将参照附图例给出本发明的详尽描述。

如上所述, 就生产轻烯烃的多孔固体酸催化剂而论, 含有基于氧化物形式 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的 HZSM-5、12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的 Al_2O_3 、1.0-4.0 重量%的 P_2O_5 、10.0-15.0 重量%的 SiO_2 和 0.5-2.5 重量%的 B_2O_3 的原料混合物中的催化活性组元 (即 HZSM-5), 通过固态反应协同层柱化合物 (pillared layered compound), 并转化成具有完全不同于初始形态性质 (晶体结构) 的多孔材料。在将催化剂用于生产轻烯烃的情况下, 在产率和选择性方面表现出很多优点。依据本发明, 使用下列技术合适地选择和控制催化剂的酸性、组成和结构特征:

(1) 用于催化剂的原料中的层状化合物 (例如高岭土、膨润土或滑石粉) 采用柱撑-粘接剂 (pillaring-binding agent) 进行柱撑、与作为主要成分的 HZSM-5 沸石一起进行造粒, 以及进行固态反应的技术;

(2) 采用一定量的无机金属氧化物作为粘接剂制备微球催化剂以及同时确保即使在高温蒸气气氛下馏分的转化期间 (例如, 催化裂解) 具有优异的活性并防止催化剂的物理破坏的技术。

依据本发明的催化剂的描述不限于特别的理论。然而, 假定当该含有 HZSM-5 和层柱化合物的原料混合物在特定条件下进行造粒和热处理时, 层

状化合物的层与层之间形成牢固的金属氧化物柱子 (metal oxide pillar), 如此形成了多孔性质并在颗粒之间发生固态反应, 因此而使催化剂具有了被证明是不同于构成原料的成分特别是主要成分 (即 HZSM-5) 的性质 (特别地, X-射线衍射结构)。

如上所述, 依据本发明的多孔固体酸催化剂在进行固态反应后具有下表 1 所示的 XRD 图谱, 也具有不同于用于原料混合物的 HZSM-5、层状化合物以及它们的物理混合物的晶体结构。进一步的, 所得催化剂的比表面积优选为 $200-400\text{m}^2/\text{g}$, 更优选为 $200-300\text{m}^2/\text{g}$ 。

表 1

2 θ	相对强度	2 θ	相对强度
7.899	81.4	25.60	15.3
8.760	48.1	25.82	18.4
14.76	15.3	26.60	22.2
19.92	15.2	26.86	20.8
20.36	21.2	29.90	22.5
23.06	100	45.00	17.5
23.88	59.7	45.48	17.4
24.36	24.5		

按照优选实施方式, 催化剂按下列方法制备: 将原料混合物中具有特定组成的层状化合物进行柱撑反应; 柱撑反应后的原料混合物成型; 将微球催化剂在足以获得具有上述 XRD 图谱晶体结构的热处理条件下进行固态反应。下面具体描述示例性方法。

(1) 制备其中作为氧化铝 (Al_2O_3) 来源的铝化合物与作为五氧化二磷 (P_2O_5) 来源的磷化合物控制在预定比例的柱撑-粘接水溶液。如此, 铝化合物作为柱撑剂, 在随后将要描述的一种原料的层与层之间形成柱撑结构。作为粘接剂 (binding agent) 的磷化合物, 其作用是将 HZSM-5 (主要成分) 和层状化合物 (辅助成分) 很好的粘接。粘接过程中, 作为影响微球催化剂

强度因素的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 的摩尔比优选控制在 0.7-1.4 的范围内,更优选控制在 1.0。优选在搅拌条件下在水中(如,蒸馏水)将它们彼此混合以得到均匀的水溶液。或者,优选将得到的溶液在室温下静置约 10-15 小时以完成柱撑-粘接水溶液的老化。铝的化合物(作为 Al_2O_3 的来源)通常是铝盐形式,例如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或者它们的混合物。最优选的是 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。同时,磷化合物(作为 P_2O_5 的来源)典型的是磷酸或磷酸盐,例如 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 或它们的混合物。最优选的是 H_3PO_4 。

(2) 分别将 HZSM-5、层状化合物和硅化合物在水中(优选蒸馏水)彼此混合得到浆液。优选混合连续进行 5-10 小时以得到均匀的混合物。还优选浆液中的固体物含量控制在 20.0-60.0 重量%之间。

至于 HZSM-5,取决于固体酸分布和浓度,优选选自 Si/Al 摩尔比在约 15-300 之间、优选在约 25-80 之间的 HZSM-5。HZSM-5 的一般性质是本领域所公知的。优选情况下,比表面积为约 $350\text{-}430\text{m}^2/\text{g}$,孔径为约 5-6Å。

作为层状化合物,天然的层状化合物或化学合成的层状化合物都可用。其中,优选使用高岭土、膨润土、滑石粉或它们的混合物。本发明中最优选使用高岭土。

此外,对作为辅助粘结剂的硅源没有特别的限制,本领域所知的任何硅化合物(如 Ludox AS-40 硅溶胶、Ludox HS-40 硅溶胶、Ludox HS-30 硅溶胶或它们的混合物)都可以使用。最优选的是 Ludox 硅溶胶 AS-40。

(3) 将分别由步骤(1)和(2)制备的溶液和浆液进行混合,加入作为氧化硼(B_2O_5)来源的硼的化合物,以制备均匀的浆液,所述硼的化合物优选为硼酸水溶液(例如,浓度为约 5.0-10.0 重量%)。关于此,氧化硼在后续的固态反应中被插入到 HZSM-5 和层状化合物的缺陷中心(defect site)中从而可以适当的控制最终催化剂的酸中心(acidic site)。优选的是混合时间要充分以引起柱撑反应。更优选的是,混合在搅拌(特别是剧烈搅拌)条

件下进行约 10-15 小时。对硼酸溶液加入的时间点没有特别的限制，但优选的是在溶液与浆液混合时加入。在步骤（3）中，在柱撑-粘接水溶液所含的铝化合物形成的层状化合物的层与层间发生柱撑反应，如前所述，优选进行搅拌以保证柱撑反应进行充分。柱撑反应的概况描述在美国专利 US 6342153 和 5614453 中已公开。上述文献在这里引入作为参考。

（4）将由步骤（3）制备的水性浆液进行造粒，制成具有预定形状的催化剂。优选情况下，通过喷雾干燥制成具有均匀大小（例如，约 50-80 微米）的微球。如随后所述，应当考虑的是，组成原料的相关成分（如 HZSM-5 和层状化合物）在微球催化剂中彼此物理混合。

（5）依据本发明，微球催化剂在热处理条件下发生固态反应从而具有上述提到的 XRD 图谱，得到与构成原料的成分结构不相同的结构。而且还认为在热处理时，氧化铝、二氧化硅、五氧化二磷和氧化硼的各自来源都被转化为相应的氧化物，所有杂质被除去，孔道得到增加从而使催化剂的性能最优，而且微球催化剂的物理强度得到提高。热处理的优选步骤包括如下所述的两步。

第一热处理步骤是在温度为约 450-600℃ 优选约 500℃ 的惰性气氛（如，氮气气氛）中进行，优选热处理的时间为 3-5 小时。在第一热处理步骤中，多孔分子筛孔道中所含的杂质被除去以扩孔。颗粒之间的距离很近从而可在接下来的第二热处理步骤中层柱撑物的层与层之间金属氧化物柱子的形成反应以及 HZSM-5 与层状化合物之间的粘接反应（binding reaction）都能充分进行。

第二热处理步骤是在温度为约 550-700℃ 优选约 650℃ 的有氧气氛（优选空气气氛）中进行，优选热处理的时间为约 3-5 小时。通过这步热处理，制备出最终的微球催化剂。依据本发明，希望第二步热处理的温度比第一步要高约 50-200℃，更优选的是高出约 100-150℃。经过第一热处理步骤的微

球催化剂中层状化合物的柱撑反应在第二热处理步骤完成，从而在层与层之间紧密形成氧化物柱子（oxide pillars），结果转化为多孔材料。此外，将作为添加剂的硼组分插入到 HZSM-5 和层状化合物的缺陷中心中以适当的控制微球催化剂的酸中心，再插入无机粘结剂和其它成分以确保高物理强度。在高温气氛中，认为 HZSM-5 是作为将柱撑层状物的结构转化成沸石类晶体结构的种子。当固态反应完成后，得到的产品是性质（如 XRD 图谱）与作为原料的 HZSM-5 性质不同的多孔材料。

以上的描述都可以通过图 1 所示的 XRD 图谱得到证实。在图中，（1）和（2）分别表示的是作为原料的层状化合物（高岭土）和 HZSM-5。（3）表示通过混合具有预定组分的原料并通过使用喷雾干燥成型所得混合物而制得的样品，其中（1）和（2）的性质互相物理混合。

同时，（4）表示的是经过前面提到的两步热处理的粒化样品，在其图谱中，由层状化合物（1）所形成的峰（特别是 $2\theta=12.5^\circ$ ）消失了，而总的 X-射线衍射谱图也与典型的 ZSM-5（5）谱图不一样。造成这种现象的原因可能是由于具有 ZSM-5 晶体结构的材料在粒化样品的高温热处理中被改性，所以形成的晶体结构与 ZSM-5 不同。通过对 X-射线衍射结构图的仔细检验可以发现，粒化样品在热处理前，中心在 2θ 为 23.0° 和 23.8° 之间的峰被分成了两个峰（3），而与热处理后样品的 X-射线衍射结构不同。

同时，从热处理前后所得到的 X-射线衍射结构图观察到，热处理前获得的样品（2）和（3）在 2θ 为 10.0° 或更低两个峰（ $2\theta=7.9^\circ$ 和 8.8° ）的强度经过热处理后都有 20%（4）左右的增加（以 2θ 为 23.0° 的峰值强度为 100 推算）。这也显示出热处理前的骨架结构与 ZSM-5 相符，而热处理后却转化成了其它类型的结构。

依据本发明，制备催化剂的原料组成应调整为：依据通过热处理过程待转化为氧化物形式计 42.0-60.0 重量%的 Si/Al 摩尔比为 15-300 的 HZSM-5、

12.0-38.0 重量%的层状化合物、1.0-20.0 重量%的 Al_2O_3 、1.0-4.0 重量%的 P_2O_5 、10.0-15.0 重量%的 SiO_2 和 0.5-2.5 重量%的 B_2O_3 。如果原料组成偏离了上述范围，在形成 X-射线衍射结构，这样相应于 HZSM-5 结构的晶体相或者由于层状化合物结构的破坏而形成的无定型相被物理混合，或者在固态反应中生成的第三成分混入其中，这些现象在实施例和对比例中都能得到证明。尽管美国专利 US 6211104 公开了一种微球催化剂的制备方法，该催化剂含有 10-70 重量%的层状化合物、5-85 重量%的无机氧化物、1-50 重量%的沸石 (HZSM-5)，但还不能认定是产生了一种新晶体结构，这点与本发明不同。

依据本发明，多孔材料可用于作用于由烃馏分选择性制备轻烯烃的催化剂，所述烃馏分优选是全馏分石脑油，更优选是含有 C_{2-12} 烃的全馏分石脑油。考虑到这一点，其中涉及的可行反应类型是催化裂解反应。在用作进料的烃中，全馏分石脑油与蒸汽裂解制备轻烯烃所用的昂贵的轻石脑油、传统的催化裂解方法使用的含烯烃的原料以及普遍用于 FCC 方法的 C_{20-30} 的重质油都不相同。在本发明中，从经济角度考虑，优选使用全馏分石脑油作为进料，虽然其它烃馏分也是可用的。使用全馏分石脑油所获得的各种优势都因为本发明所提供的催化剂具有极优异的催化性能。

典型的是，全馏分石脑油指直接从原油精制过程中得到的含有 C_{2-12} 烃的全馏分石脑油，其中含有烷烃（正构烷烃和异构烷烃）、环烷烃、芳香化合物等。在一些情况下还可以含有一定量的烯烃。通常情况下，当全馏分石脑油中烷烃含量高时，则全馏分石脑油较轻；而当烷烃含量低时，则全馏分石脑油较重。选择进料时，其中总烷烃（即正构烷烃和异构烷烃）含量优选在 60-90 重量%、更优选在 60-80 重量%、最优选在 60-70 重量%的全馏分石脑油可以使用，这要取决于收率、经济效益等。此外，可以含有 20 重量%或以下、优选 10 重量%或以下、更优选 5 重量%或以下的烯烃。本发明使用

的示例性进料组成在下表 2 中描述（单位：重量％）。

此外，所用的进料也可以是全馏分石脑油与轻烯烃和重质产品从反应区流出物中分离出来后反复循环的 C₄₋₅ 烃的混合物。

表 2

	正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳族化合物	烯烃
石脑油 1	33.5%	33.0%	19.7%	13.8%	0.0%
石脑油 2	35.7%	48.7%	11.2%	3.2%	1.2%

在本发明中，在反应区可以设置至少一个反应器。对反应器的类型没有特别的限制，但优选使用固定床反应器或流化床反应器。在本发明催化剂存在的条件下，进料在反应器中进行转化反应（例如，催化裂解反应），从而转化成轻烯烃。

一般来说，反应性能很大程度上受反应温度、空速和烃（例如石脑油）/蒸汽重量比的影响。出于这方面的考虑，为了使能量消耗最小，需要对反应条件进行设定，从而可以使温度尽可能的低，转化率和烯烃产量最佳，并使催化剂受焦炭影响产生的失活最小。根据本发明的优选方面，反应温度为约 500-750℃，优选为约 600-700℃，更优选为约 610-680℃。此外，烃/蒸汽重量比为约 0.01-10，优选为约 0.1-2.0，更优选为约 0.3-1.0。

如果使用固定床反应器，空速为约 0.1-20h⁻¹，优选为约 0.3-10h⁻¹，更优选为约 0.5-4h⁻¹。如采用流化床反应器，则剂/油重量比为约 1-50，优选为约 5-30，最优选为约 10-20，烃的保留时间为 0.1-600 秒，优选为约 0.5-120 秒，更优选为 1-20 秒。

依据本发明，反应区流出物中轻烯烃的量（即，乙烯和丙烯的总和）优选为约 40 重量％或更多，更优选为约 45 重量％或更多，最优选为约 47 重量％或更多。如此，乙烯/丙烯的重量比为约 0.5-1.5。

通过下列实施例和对比例可以获得对本发明进行更好的理解，这些实施

例和对比例是用于阐述而不是限定本发明的。

实施例 1

(1) 将 23.303 克 85.0 重量%的磷酸与 125.63 克 60.2 重量%的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液混和均匀, 并在室温下老化 12 小时。

(2) 将 75.2 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 和 69.6 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 120 克的蒸馏水中, 然后以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 56.4 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd)。停止搅拌后, 加入 50.0 克混合溶液 (1) 和 55.0 克 9.1 重量%的硼酸溶液, 再搅拌 11 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器 (ME HYUN Engineering Co. Ltd. 制造的 MH-8) 将浆液制成微球催化剂 (微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500°C 进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650°C 下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 $200\text{m}^2/\text{g}$, 所用原料的组成列在表 3 中。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤制备催化剂, 不同的是原料的组成改为如下表 3 所示。微球的尺寸为约 50-80 微米, 并且 BET 比表面积为约 $270\text{m}^2/\text{g}$ 。

实施例 3

以实施例 2 相同的步骤制备催化剂, 本实施例的目的是为了评价全馏分石脑油的影响。

对比例 1

将高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 在氮气氛下在 500℃下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650℃下进行第二热处理 3 小时制成催化剂, 其 BET 比表面积为约 20m²/g。

对比例 2

将 42.0 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 30.0 克蒸馏水中, 然后以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 33.8 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd)。停止搅拌后, 加入 30 克实施例 1 制备的的溶液 (1) 和 22 克 9.1 重量%的硼酸溶液, 再搅拌 5 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器(ME HYUN Engineering Co. Ltd.制造的 MH-8)将浆液制成微球催化剂 (微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500℃下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650℃下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 50m²/g。所用原料的组成列在下表 3 中。

对比例 3

将 27.0 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 400m²/g 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 和 35.0 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 45.0 克的蒸馏水中, 以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 17.0 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd)。停止搅拌后, 加入 25.2 克 60.2 重量%的 Al(NO₃)₃•9H₂O 溶液, 再搅拌 5 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器(ME HYUN Engineering Co. Ltd.制造的 MH-8)将浆液制成微球催化剂 (微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500℃下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650℃下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 150m²/g。所用原料的组成列在

下表 3 中。

对比例 4

将 17.0 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 和 27.8 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 40.0 克的蒸馏水中, 以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 22.6 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd)。停止搅拌后, 加入 20 克实施例 1 制得溶液 (1) 和 16.5 克 9.1 重量%的硼酸溶液, 再搅拌 5 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器(ME HYUN Engineering Co. Ltd.制造的 MH-8)将浆液制成微球催化剂(微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500°C 下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650°C 下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。所用原料的组成列在下表 3 中。

对比例 5

将 58.0 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 和 52.6 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 80.0 克的蒸馏水中, 以 12000 转/分搅拌 10 小时。使用喷雾干燥器(ME HYUN Engineering Co. Ltd.制造的 MH-8)将浆液制成微球催化剂(微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下 500°C 下进行第一次热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650°C 下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 $240\text{m}^2/\text{g}$ 。所用原料的组成列在下表 3 中。

对比例 6

将 13.2 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的 HZSM-5 (Zeolyst

International Inc.) 和 29.0 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 25.0 克的蒸馏水中, 以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 12.5 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd), 停止搅拌后, 加入 102 克由实施例 1 制备的溶液 (1) 和 27.5 克 9.1 重量%的硼酸溶液, 再搅拌 5 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器 (ME HYUN Engineering Co. Ltd. 制造的 MH-8) 将浆液制成微球催化剂 (微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500℃ 下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650℃ 下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 80m²/g。所用原料的组成列在下表 3 中。

对比例 7

将 26.4 克 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 400m²/g 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 和 97.5 克高岭土 (Aldrich Co., Ltd) 加入到 90.0 克的蒸馏水中, 以 12000 转/分搅拌 10 小时。搅拌期间控制浆液的粘度, 加入 78.94 克 Ludox AS-40 硅溶胶 (Aldrich Co., Ltd)。停止搅拌后, 加入 70 克由实施例 1 制备的溶液 (1) 和 33.0 克 9.1 重量%的硼酸溶液, 再搅拌 5 小时形成均匀浆液。使用喷雾干燥器 (ME HYUN Engineering Co. Ltd. 制造的 MH-8) 将浆液喷成微球催化剂 (微球尺寸范围为 50-80 微米)。随后将微球催化剂在氮气氛下在 500℃ 下进行第一热处理 3 小时, 之后在空气气氛中在 650℃ 下进行第二热处理 3 小时制成催化剂。测定所得催化剂的 BET 比表面积, 发现为约 80m²/g。所用原料的组成列在下表 3 中。

对比例 8

将 Si/Al 摩尔比为 25 且比表面积为 400m²/g 的 HZSM-5 (Zeolyst International Inc.) 在氮气气氛下在 500℃ 下进行第一热处理 3 小时, 之后在

空气气氛中在 650℃ 下进行第一热处理 3 小时制成催化剂。热处理后的 BET 比表面积为约 400m²/g。

图 3 示出了 (1) 层状化合物 (高岭土)、(2) 根据对比例 8 制备的微球催化剂、(3) 根据对比例 3 制备的催化剂、(4) 根据对比例 1 制备的催化剂、(5) 根据对比例 6 制备的催化剂以及 (6) 根据对比例 4 制备的微球催化剂的 XRD 图谱。

依据附图, 不同于 HZSM-5 (2), 层状化合物 (1) 在热处理过程中由于结构上的热不稳定性被转换成无定形型 (4)。与本发明相比, 由不包括特定成分的原料制成的微球催化剂, 如对比例 3 (3) 所示, 具有类似于 ZSM-5 的 XRD 图谱。如对比例 4 (6) 和对比例 6 (5) 所示, 在原料组成范围上偏离本发明的微球催化剂, XRD 图谱中 ZSM-5 和结构已破坏的无定形层状化合物相互混合 (6), 并且显示无催化剂结晶度图谱, 或者掺入了第三种成分。例如, 假如原料含有过量的特定成分比如 Al₂O₃(5), 在高温下由该成分而不是主要成分的固态反应产生的第三成分共存于所得催化剂中。

催化剂评价方法

如图 2 所示, 评价催化剂活性的系统包括石脑油进料装置 4、进水装置 3、固定床反应器 5、5' 和活性评定装置, 并且彼此之间相互有机地连接起来。关于此, 所用的石脑油进料如表 2 所示。使用注射泵进料的石脑油和水彼此混合, 在通过 300℃ 的预热管 (未示出) 时与由氮气进料器 2、2' 提供的流速未 6ml/min 氮气和由氮气进料器 1、1' 提供的流速为 3ml/min 的氮气混合, 然后送至固定床反应器 5、5'。气体流量由流量控制器控制 (未示出)。每个固定床反应器都包括内反应器和外反应器。外反应器是铬镍铁合金反应器, 有着 38cm 长度和 4.6cm 外直径, 内反应器由不锈钢制成, 有着 20cm 长度和 0.5 英寸外直径。反应器内部温度通过温度输出单元 7、7' 指示, 反应条

件使用 PID 控制器 8、8' (Hanyoung Electronic Co., Ltd.制造的 NP200) 控制。

送入反应器的气体以 He 流量 40ml/min 的流速顺序流过内反应器和外反应器，催化剂被装填在内固定床反应器较低部位。混合气通过催化剂床层 6、6'时反应，并使用气相色谱 11 (型号：HP6890N) 以在线形式定量分析反应后的气体产物 12。通过冷凝器 9、9'的液体产物 13 收集到储罐 10、10'，然后使用气相色谱 (型号：DS6200，未示出) 定量分析。反应的催化剂的量是 0.5 克，石脑油 and 水的供给量各是 0.5g/h，并且反应在 675℃下进行。

评价了依据实施例 1-3 和对比例 1-8 制备的催化剂的转化效率、在反应产物中轻烯烃 (乙烯+丙烯) 的选择性以及乙烯/丙烯的重量比例，结果描述在下面的表 4 中。

表 3

催化剂组成 (重量%)	实施例			对比例							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
HZSM-5	43.3	57.2	57.2	-	-	39.7	30.3	50	20.9	16.3	100
高岭土	36.4	27.5	27.5	100	64.9	46.7	45.0	50	41.7	54.6	-
SiO2	13.7	10.3	10.3	-	24.3	10.5	17.0	-	8.4	20.5	-
P2O5	2.9	2.2	2.2	-	5.2	-	3.6	-	16.3	4.4	-
Al2O3	2.0	1.5	1.5	-	3.6	3.1	2.5	-	11.5	3.1	-
B2O3	1.7	1.3	1.3	-	2.0	-	1.6	-	1.2	1.1	-

表 4

产物分布	实施例			对比例							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
全馏分石脑油类型	1*	1	2**	1	1	1	1	1	1	1	1
转化效率, 重量%	64.0	72.1	83.6	52.8	46.5	59.9	54.7	59.0	52.9	49.6	67.0
C2=	23.3	28.2	23.8	16.4	14.4	20.1	18.3	20.7	16.7	13.8	25.7
C3=	18.5	18.8	26.1	13.1	11.2	17.5	17.0	17.8	15.8	17.2	17.3
C2+=C3=	41.8	47.0	49.9	29.5	25.6	37.6	35.3	38.5	32.5	31.0	43.0
C2=/C3=	1.26	1.50	0.91	1.25	1.29	1.15	1.08	1.16	1.06	0.81	1.49

*: 石脑油 1

**：石脑油 2

从表4可以确证实施例催化剂的催化活性是不同于对比例催化剂的催化活性。也就是说，实施例1和2的催化剂有着大约64-72重量%的高转化效率，并同时有着41-47重量%的乙烯和丙烯总量，这意味着高选择性（乙烯/丙烯重量比为约1.1-1.5）。

另一方面，使用与实施例1和2相同进料的对比例1-3和5的催化剂有着大约46-60重量%的转化效率并且乙烯和丙烯的总量是25-37%。特别的，包括本发明原料所有成份但构成比例不同于本发明的对比例4、6和7，有着大约49-54重量%的转化效率和大约31-35%的乙烯和丙烯总量。

进一步地，使用较轻全馏分石脑油作为进料的实施例3比实施例2对轻烯烃来说有着更好的转化率和选择性。然而，无论是实施例2还是3都显示了比期望值更高的水平值。特别地，考虑到本发明的催化剂能够被用于比用于传统蒸汽裂解方法的轻石脑油更重的全馏分石脑油，依据工业方法的经济效益，本发明的轻烯烃制备方法有更强的竞争力。

同时，当使用仅仅由HZSM-5构成的催化剂时（对比例8），转化率大约是67重量%以及乙烯和丙烯的总量是43重量%。该结果可以被认为相似于实施例1和2，但由于不可能仅仅使用HZSM-5制成微球催化剂，因此在实际中使用是很困难的。

进一步的，在本发明中，如实施例1和2所表明的那样，即使在仅使用约50重量%的HZSM-5时也能确保其催化性能与全部由HZSM-5构成的催化剂（对比例8）一样高，如此将通过可以使用更少的昂贵原料而带来经济上的优越性。然而，如对比例5所示，使用HZSM-5和层状化合物各占50重量%简单组合的微球催化剂的转化率和对轻烯烃的选择性都降低。原因可被认为是，即使当基于总组成HZSM-5作为主要成分占50%或更高的含量，该催化剂也不存在依据本发明的催化剂的结构。

虽然为阐述目的公开了本发明的优选实施方式，但本领域技术人员应该

理解的是，在不违背随附权利要求所公开的本发明的范围和精髓的前提下，可能进行各种修改、添加和替代。

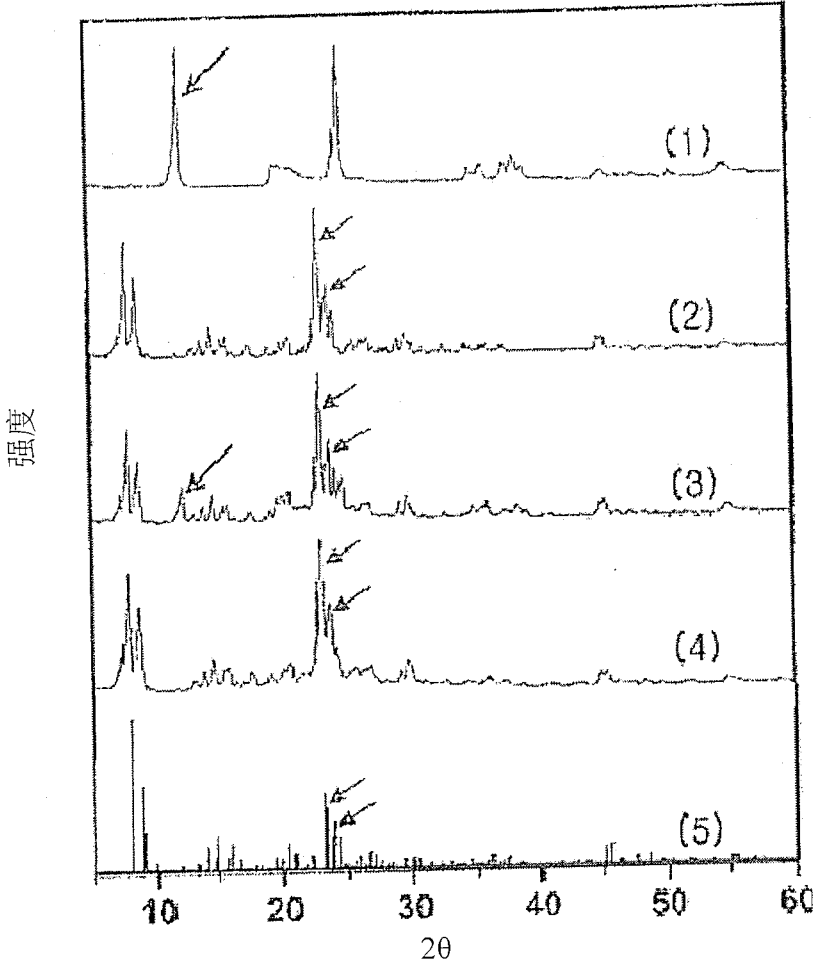


图 1

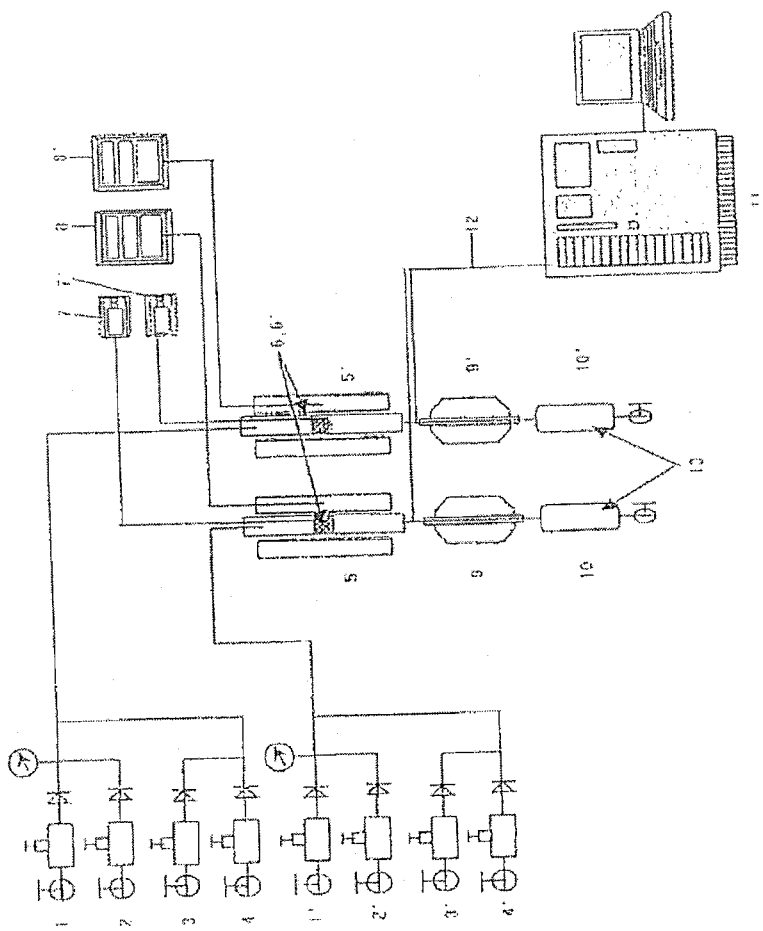


图 2

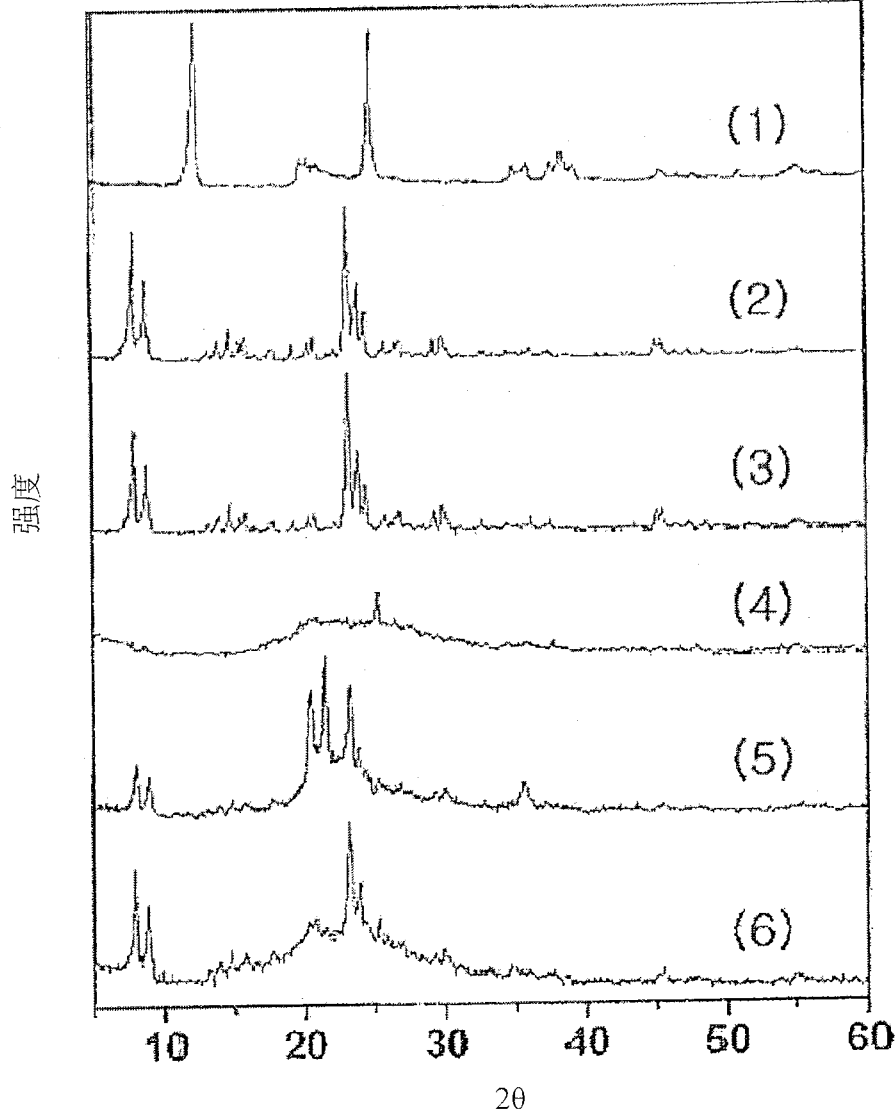


图 3