(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105582995 A
(43)申请公布日 2016.05.18

(21)申请号 201410563014.4
(22)申请日 2014.10.21
(71)申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街22号
申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院
(72)发明人 田辉平 王鹏 徐志成 孙言
(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 刘国平 顾映芬
(51)Int.Cl.
B01J 29/80(2006.01)
C07C 11/06(2006.01)
C07C 11/04(2006.01)
C07C 4/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

石脑油催化裂解产丙烯的催化剂及其制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法

(57)摘要

本发明提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的催化剂及其制备方法，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有50-95重量%的分子筛和5-50重量%的基质；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在0.45nm以下的小孔分子筛。本发明还提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的方法。采用本发明提供的催化剂，可以提高丙烯的收率，并且获得丙烯/乙烯在2以上。

CN 105582995 A

1. 一种石脑油催化裂解产丙烯的催化剂，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有50-95重量%的分子筛和5-50重量%的基质；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在0.45nm以下的小孔分子筛。

2. 根据权利要求1所述的催化剂，其中，

所述第一分子筛为FER结构的分子筛和/或MFS结构的分子筛，优选所述第一分子筛为所述FER结构的分子筛与MFS结构的分子筛的混合物，其中，FER结构的分子筛与MFS结构的分子筛的重量比为0.1-10:1，优选为1-5:1；所述FER结构的分子筛为ZSM-35沸石、Ferrierite沸石、FU-9沸石、ISI-6沸石、NU-23沸石和Sr-D沸石中的至少一种，优选为ZSM-35沸石、Ferrierite沸石和FU-9沸石中的一种；MFS结构的分子筛为ZSM-57沸石和COK-5沸石中的至少一种；更优选，所述FER结构的分子筛为ZSM-35沸石和Ferrierite沸石的混合物；所述MFS结构的分子筛为ZSM-57沸石和COK-5沸石的混合物；

所述第二分子筛的孔道开口直径为0.6-0.75纳米，优选为选自具有AET、AFR、AFS、AFI、BEA、BOG、CFI、CON、GME、IFR、ISV、LTL、MEI、MOR、OFF和SAO结构的分子筛中的至少一种；

所述第三分子筛选自具有ATT、ATN、CHA、ITE、STI和WEN结构的分子筛中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的催化剂，其中，所述第一分子筛、所述第二分子筛与所述第三分子筛的重量比为0.1-15:0.1-5:1。

4. 根据权利要求1所述的催化剂，其中，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有60-95重量%的分子筛和5-40重量%的基质。

5. 根据权利要求1所述的催化剂，其中，所述基质选自氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼和碱土金属氧化物中的至少一种。

6. 一种制备石脑油催化裂解产丙烯的催化剂的方法，该方法包括：

(1) 将基质源、水和任选的酸溶液混合，形成浆液；

(2) 将分子筛或者含有分子筛和水的悬浮液与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；

所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在0.45nm以下的小孔分子筛。

7. 一种制备石脑油催化裂解产丙烯的催化剂的方法，该方法包括：

(1) 将基质源、水、第一分子筛和任选的酸溶液混合，形成浆液；

(2) 将第二分子筛和第三分子筛或者含有第二分子筛和第三分子筛和水的悬浮液与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；

所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在0.45nm以下的小孔分子筛。

8. 根据权利要求6或7所述的方法，其中，所述第一分子筛为FER结构的分子筛和/或MFS结构的分子筛，优选所述第一分子筛为所述FER结构的分子筛与MFS结构的分子筛的混

合物，其中，FER 结构的分子筛与 MFS 结构的分子筛的重量比为 0.1-10:1，优选为 1-5:1 ；所述 FER 结构的分子筛为 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石、FU-9 沸石、ISI-6 沸石、NU-23 沸石和 Sr-D 沸石中的至少一种，优选为 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石和 FU-9 沸石中的一种 ；MFS 结构的分子筛为 ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石中的至少一种 ；更优选，所述 FER 结构的分子筛为 ZSM-35 沸石和 Ferrierite 沸石的混合物 ；所述 MFS 结构的分子筛为 ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石的混合物 ；

所述第二分子筛的孔道开口直径为 0.6-0.75 纳米，优选为选自具有 AET、AFR、AFS、AFI、BEA、BOG、CFI、CON、GME、IFR、ISV、LTL、MEI、MOR、OFF 和 SAO 结构的分子筛中的至少一种 ；

所述第三分子筛选自具有 ATT、ATN、CHA、ITE、STI 和 WEN 结构的分子筛中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中，所述第一分子筛、所述第二分子筛与所述第三分子筛的重量比为 0.1-15 :0.1-5 :1。

10. 根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其中，所述基质源为在步骤 (2) 的所述焙烧的条件下能够转变为基质的物质，所述基质为氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼和碱土金属氧化物中的至少一种 ；所述基质源和分子筛的加入量使得得到的催化剂中，以该催化剂的总重量为基准，基质的含量为 5-50 重量％，分子筛的含量为 50-95 重量％。

11. 由权利要求 6-10 中任意一项所述的方法制得的催化剂。

12. 一种石脑油催化裂解产丙烯的方法，该方法包括 ：在石脑油催化裂解反应条件下，将石脑油和水与催化剂接触，得到丙烯产品，其特征在于，所述催化剂包括权利要求 1-5 和 11 中任意一项所述的催化剂。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述石脑油催化裂解反应条件包括 ：温度为 520-590℃，压力为 0.1-0.2MPa，水 / 油进料重量比为 0.3-2，石脑油进料重时空速为 2-40h^{-1}。

石脑油催化裂解产丙烯的催化剂及其制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及石脑油催化裂解产丙烯的催化剂及其制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法，具体地，涉及一种石脑油催化裂解产丙烯的催化剂，一种制备石脑油催化裂解产丙烯的催化剂的方法及其制得的催化剂，和一种石脑油催化裂解产丙烯的方法。

背景技术

[0002] 丙烯是应用最广泛的基本有机化工原料之一，主要用于生产聚丙烯、异丙苯、丙烯腈、丙烯酸等。目前丙烯主要来源于石化厂的乙烯裂解装置和炼油厂的催化裂化装置。随着全球丙烯需求快速增长，传统生产工艺的产量难以满足需求，因此开发增产丙烯的技术已成为石化生产技术中的一个重要发展方向。

[0003] 常规乙烯裂解主要是以石脑油为原料通过蒸汽热裂解生产乙烯和丙烯，其中受热裂解反应机理限制，一般乙烯为主产品，丙烯为副产品，丙烯 / 乙烯比为最高限制在约 0.65，高于此比例，总烯烃产率将会下降。此过程需要消耗大量的优质石脑油原料，是一个高能耗的过程。目前 66-70％的丙烯用蒸汽热裂解技术生产。

[0004] 催化裂解比蒸汽热裂解的反应温度要低约 50-200℃，能耗较低。而且催化裂解的反应机理有利于形成丙烯分子，因此可以实现石脑油生产丙烯收率增加。

[0005] CN101491772A 公开了一种用于石脑油催化裂解的催化剂，以重量百分比计包括以下活性组分 ：a)80-99.5％选自 ZSM-5 和丝光沸石的共生分子筛、ZSM-5 和 β 沸石的共生分子筛或 ZSM-5 和 Y 沸石的共生分子筛中的至少一种 ；和载于其上的 b) 余量的选自元素周期表 VA 族元素中的至少一种元素或其氧化物。但是该催化剂可以获得的乙烯和丙烯的双烯收率还较低。

[0006] CN102861604A 公开了一种石脑油催化裂解制烯烃催化剂，其中，按最终催化剂的重量含量计，含有 60-90％的 EU-1/ZSM-5 复合分子筛，0.5-3％的杂多酸。该催化剂实际用于石脑油催化裂解时，虽然可以乙烯和丙烯双烯收率高，但是丙烯 / 乙烯比还低，获得的丙烯产量小。

[0007] 由此可见，进行石脑油催化裂解要实现更大产量的丙烯，还需要新的用于石脑油催化裂解产丙烯的催化剂。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了克服现有技术进行石脑油催化裂解产丙烯时，丙烯产率低的问题，提供石脑油催化裂解产丙烯的催化剂及其制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法。

[0009] 为了实现上述目的，本发明提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的催化剂，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有 50-95 重量％的分子筛和 5-50 重量％的基质 ；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆

型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0010] 本发明还提供了一种制备石脑油催化裂解产丙烯的催化剂的方法，该方法包括：(1) 将基质源、水和任选的酸溶液混合，形成浆液；(2) 将分子筛或者含有分子筛和水的悬浮液与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0011] 本发明还提供了一种制备石脑油催化裂解产丙烯的催化剂的方法，该方法包括：(1) 将基质源、水、第一分子筛和任选的酸溶液混合，形成浆液；(2) 将第二分子筛和第三分子筛或者含有第二分子筛和第三分子筛和水的悬浮液与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0012] 本发明还提供了由本发明提供的方法制得的催化剂。

[0013] 本发明还提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的方法，该方法包括：在石脑油催化裂解反应条件下，将石脑油和水与催化剂接触，得到丙烯产品，其中，所述催化剂包括本发明提供的催化剂。

[0014] 采用本发明提供的催化剂，可以提高丙烯的收率，并且获得丙烯 / 乙烯在 2 以上。

[0015] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0016] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

[0017] 本发明提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的催化剂，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有 50-95 重量％的分子筛和 5-50 重量％的基质；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0018] 本发明提供的催化剂中，采用第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛作为催化裂解活性组分，可以获得更高的石脑油催化裂解产丙烯的收率。

[0019] 根据本发明，所述第一分子筛具有十元环二维椭圆型孔道，优选孔道开口直径在 0.45-0.56 纳米。

[0020] 根据本发明，优选所述第一分子筛为 FER 结构的分子筛和 / 或 MFS 结构的分子筛。结构类型 FER 和 MFS 是指国际沸石联合会 (IZA) 命名的分子筛结构，用于描述分子筛中孔道的空间拓扑结构。所述 FER 结构的分子筛包括 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石、FU-9 沸石、ISI-6 沸石、NU-23 沸石和 Sr-D 沸石等，MFS 结构的分子筛包括 ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石等。

[0021] 优选所述第一分子筛为 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石、FU-9 沸石、ISI-6 沸石、

NU-23 沸石、Sr-D 沸石、ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石中的至少一种。

[0022] 根据本发明，优选所述第一分子筛为 FER 结构的分子筛和 MFS 结构的分子筛的混合物。更优选，所述 FER 结构的分子筛与 MFS 结构的分子筛的重量比为 0.1-10:1，更优选为 1-5:1。

[0023] 更优选所述 FER 结构的分子筛为 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石、FU-9 沸石、ISI-6 沸石、NU-23 沸石和 Sr-D 沸石中的至少一种，进一步优选为 ZSM-35 沸石、Ferrierite 沸石和 FU-9 沸石中的至少一种。

[0024] 更优选 MFS 结构的分子筛为 ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石中的至少一种。

[0025] 根据本发明的一种优选的实施方式，优选所述 FER 结构的分子筛为 ZSM-35 沸石和 Ferrierite 沸石的混合物，更优选二者的重量比为 2-5:1；所述 MFS 结构的分子筛为 ZSM-57 沸石和 COK-5 沸石的混合物，更优选二者的重量比为 2-5:1。

[0026] 本发明中，所述第一分子筛的硅铝原子摩尔比 (Si/Al) 可以为 0.1-100 :1；优选为 30-80:1。

[0027] 根据本发明，优选地，所述第二分子筛的孔道开口直径为 0.6-0.75 纳米。更优选地，所述第二分子筛选自具有 AET、AFR、AFS、AFI、BEA、BOG、CFI、CON、GME、IFR、ISV、LTL、MEI、MOR、OFF 和 SAO 结构的分子筛中的至少一种。特别优选地，所述第二分子筛为 Beta、SAPO-5、SAPO-40、SSZ-13、CIT-1、ITQ-7、ZSM-18、丝光沸石和钠菱沸石中的至少一种。

[0028] 本发明中，所述第二分子筛中硅铝原子摩尔比 (Si/Al) 可以为 0.1-100 :1；优选为 30-80 :1。

[0029] 根据本发明，优选地，所述第三分子筛为选自具有 ATT、ATN、CHA、ITE、STI、WEN 结构的分子筛中的至少一种。更优选地，所述第三分子筛为 ITQ-3、SAPO-34 和钙霞石中的至少一种。

[0030] 根据本发明，优选情况下，所述第一分子筛、所述第二分子筛与所述第三分子筛的重量比为 0.1-15 :0.1-5 :1，优选为 1-10 :1-2 :1。

[0031] 根据本发明，优选地，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有 60-95 重量％的分子筛和 5-40 重量％的基质。

[0032] 根据本发明，优选情况下，所述基质可以选自氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼和碱土金属氧化物中的至少一种。

[0033] 满足本发明前述要求的催化剂均可实现本发明的目的，本发明对其制备方法无特殊要求，根据本发明的一种优选的实施方式，所述催化剂按如下步骤制备 :(1) 将基质源、水和任选的酸溶液混合，形成浆液；

[0034] (2) 将分子筛或者含有分子筛和水的悬浮液与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；

[0035] 所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0036] 根据本发明的一种更优选的实施方式，优选本发明的催化剂按如下步骤制备 :(1) 将基质源、水、第一分子筛和任选的酸溶液混合，形成浆液；

[0037] (2) 将第二分子筛和第三分子筛或者含有第二分子筛和第三分子筛和水的悬浮液

与所述浆液混合，得到的催化剂混合物进行成型，并进行任选的干燥和焙烧；所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在 0.45nm 以下的小孔分子筛。

[0038] 根据本发明的方法，所述第一分子筛、第二分子筛、第三分子筛的种类在前述介绍产品的过程中已经详细描述，在此不重复赘述。

[0039] 根据本发明，优选情况下，所述第一分子筛、所述第二分子筛和所述第三分子筛的重量比为 0.1-15 :0.1-5 :1，优选为 1-10 :1-2 :1。

[0040] 根据本发明，优选情况下，所述基质源可以为在步骤 (2) 的所述焙烧的条件下能够转变为基质的物质，所述基质为氧化铝、氧化硅、无定形硅铝、氧化锆、氧化钛、氧化硼和碱土金属氧化物中的至少一种；所述基质源和所述分子筛的加入量使得得到的催化剂中，以该催化剂的总重量为基准，基质的含量为 5-50 重量%，分子筛的含量为 50-95 重量%，优选以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有 60-95 重量%的分子筛和 5-40 重量%的基质。

[0041] 本发明一种实施方式中，可以采用氧化硅源和氧化铝源制备本发明提供的催化剂中的基质。

[0042] 在本发明的一种实施方式中，所述氧化硅源可以为氧化硅或氧化硅含量大于 45 重量%的天然矿石。优选地，所述氧化硅源可以为层柱粘土、硅藻土、膨胀珍珠岩、硅质岩、硅溶胶、大孔氧化硅和硅胶中的至少一种。

[0043] 在本发明的一种实施方式中，所述氧化铝源可以为在步骤 (2) 的所述焙烧的条件下能够转变为氧化铝的物质。优选地，所述氧化铝源为水合氧化铝、铝溶胶和拟薄水铝石中的一种或多种；所述水合氧化铝为一水软铝石、假一水软铝石、三水合氧化铝和无定形氢氧化铝中的至少一种。

[0044] 在本发明的一种实施方式中，得到的催化剂中的氧化硅和氧化铝的量的总和记为基质的量。另外，尽管所述分子筛中含有氧化铝和氧化硅，但是所述分子筛中含有的氧化硅和氧化铝的量仍然算作所述分子筛的量，不计入氧化硅和氧化铝。即由本发明提供的方法制得的催化剂中各组分的含量按照投料量计算得出。

[0045] 本发明中，步骤 (1) 中所述任选的酸溶液可以是根据基质源选择使用酸溶液酸化或不使用酸溶液酸化。在一种实施方式中，当使用铝溶胶和 / 或硅溶胶作为氧化铝源或氧化硅源时，可以不使用酸溶液酸化；当使用拟薄水铝石和 / 或高岭土时，可以使用酸溶液酸化。所述酸溶液的用量可以使得所述浆液的 pH 值为 1-5，优选为 1.5-4。所述酸溶液可以选自可溶于水的无机酸和 / 或有机酸，例如可以为盐酸、硝酸、磷酸和醋酸中的至少一种。

[0046] 本发明中，步骤 (1) 中加入水的量可以不特别地限定，只要能够得到步骤 (1) 中所述的浆液即可。例如加入水的量使得到的所述浆液的固含量为 5-60 重量%，优选为 10-30 重量%。

[0047] 本发明中，步骤 (2) 中形成所述悬浮液的水的加入量可以没有特别的限定，只要能够得到步骤 (2) 中所述的悬浮液即可。例如加入水的量使得到的所述悬浮液的固含量为 15-60 重量%，优选为 20-35 重量%。

[0048] 本发明步骤 (2) 中，所述催化剂混合物可以是湿混合物、膏状混合物、捏塑体或浆液等形式。通过所述成型，可以将所述催化剂混合物成型为挤出物、片、丸粒、球或微球状颗

粒。例如，所述催化剂混合物为捏塑体或膏状混合物时，可使所述催化剂混合物成型（优选挤出成型）形成颗粒，优选直径在1.0-8.0mm，长度在2.0-5.0mm的圆柱形挤出物，然后使所得的挤出物进行干燥、焙烧。如果所述催化剂混合物为湿混合物形式，可使该混合物稠化，经过干燥后成型。还可以所述催化剂混合物为浆液形式，通过喷雾干燥形成粒度为20-200微米的微球，达到成型的目的。为了便于喷雾干燥，干燥前催化剂混合物的固含量可以为10-50重量%，优选为20-50重量%。

[0049] 本发明中，所述催化剂混合物的干燥方法和条件为本领域技术人员所公知，例如，干燥的方法可以是晾干、烘干、鼓风干燥。优选情况下，步骤(2)中，干燥的温度可以是室温至400℃，优选为100-350℃；所述干燥的时间至少为0.5小时，优选为0.5-60小时。

[0050] 本发明中，所述催化剂混合物的焙烧条件也可以为本领域技术人员所公知，一般来说，所述焙烧的温度为400-700℃，优选为450-650℃；所述焙烧的时间至少为0.5小时，优选为0.5-100小时，更优选为0.5-10小时。

[0051] 本发明还提供了由本发明提供的方法制得的催化剂。

[0052] 根据本发明，以该催化剂的总重量为基准，该催化剂含有50-95重量%的分子筛和5-50重量%的基质；所述分子筛含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，所述第一分子筛为具有十元环二维椭圆型孔道结构的分子筛，所述第二分子筛为具有十二元环孔道结构的分子筛，所述第三分子筛为最大孔道开口直径在0.45nm以下的小孔分子筛。

[0053] 本发明还提供了一种石脑油催化裂解产丙烯的方法，该方法包括：在石脑油催化裂解反应条件下，将石脑油和水与催化剂接触，得到丙烯产品，其中，所述催化剂包括本发明提供的催化剂。

[0054] 根据本发明，优选情况下，所述石脑油催化裂解反应条件包括：温度为520-590℃，压力为0.1-0.2MPa，水/油进料重量比为0.3-2，石脑油进料重时空速为2-40h^{-1}。

[0055] 根据本发明，优选情况下，所述石脑油含有0.5-1.5重量%的烯烃、40-60重量%的烷烃、20-40重量%的环烷烃和10-20重量%芳烃。

[0056] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0057] 以下实施例中气相产物性质通过气相色谱方法，采用安捷伦公司HP6890型号的仪器测定。收率和选择性通过以下公式计算得到：

[0058] 收率＝（目的产物（$C_2^=+C_3^=$）生成量/反应物进料量）×100%

[0059] 选择性＝（目的产物（$C_2^=\sim C_4^=$）生成量/反应物转化量）×100%

[0060] 实施例1

[0061] 本实施例用于说明本发明提供的催化剂的制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法。

[0062] (1)制备催化剂。将拟薄水铝石28克（山东铝厂，含干基20克）和50克去离子水在搅拌下混合，加入3.6克浓度为36重量%的浓盐酸（化学纯，北京化工厂出品）搅拌酸化1小时后升温至60℃酸化1小时，pH值为3.0。待温度降低到40℃以下时，加入含ZSM-35沸石50克（上海卓悦化工有限公司，Si/Al摩尔比＝60:1）、Beta沸石20克（自制，Si/Al摩尔比＝50:1）和SAPO-34分子筛10克（天津凯美思特科技发展有限公司，Si/Al摩尔比＝0.25:1）的悬浮液（固含量为20重量%），混合后搅拌1小时得到催化剂混合物。

[0063] 所述催化剂混合物采用单螺杆挤条机挤条成型切粒，室温下晒干，120℃下干燥5

小时后，在480℃下焙烧1小时得到催化剂。

[0064] 催化剂组成按投料计算：ZSM-35、Beta和SAPO-34分子筛含量分别为50重量%，20重量%、10重量%，氧化铝含量为20重量%。

[0065] (2)产丙烯。将(1)制得的催化剂装填到固定床反应器中，将石脑油(含烯烃1重量%，含烷烃56重量%，含环烷烃32重量%，含芳烃11重量%，碱性氮0.5μg/g)和水经250℃预热后注入固定床反应器中。其中，石脑油注入的重时空速为2.3hr^{-1}，水/油进料重量比为0.46。反应温度为520℃，压力为0.2MPa。反应结果见表1。

[0066] 实施例2

[0067] 本实施例用于说明本发明提供的催化剂的制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法。

[0068] (1)制备催化剂。将32克含有Ferrierite沸石分子筛(Si/Al摩尔比＝50:1)、32克丝光沸石分子筛(上海申昙环保新材料有限公司，Si/Al摩尔比＝80:1)和30克ITQ-3分子筛(自制，Si/Al摩尔比＝10:1)机械混合均匀后加入含6克二氧化硅的硅溶胶(固含量为30重量%)，经压片成型，得到催化剂。

[0069] 催化剂组成按投料计算：Ferrierite沸石、丝光沸石分子筛和ITQ-3分子筛含量为32重量%、32重量%、30重量%，氧化硅基质含量为6重量%。

[0070] (2)产丙烯。将(1)制得的催化剂装填到固定床反应器中，将石脑油(含烯烃1重量%，含烷烃56重量%，含环烷烃32重量%，含芳烃11重量%，碱性氮0.5μg/g)和水经250℃预热后注入固定床反应器中。其中，石脑油注入的重时空速为36.5hr^{-1}，水/油进料重量比为0.96。反应温度为570℃，压力为0.1MPa。反应结果见表1。

[0071] 实施例3

[0072] 本实施例用于说明本发明提供的催化剂的制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法。

[0073] (1)制备催化剂。将拟薄水铝石21克(催化剂南京分公司，含干基15克)、32克高岭土(催化剂齐鲁分公司，含干基25克)和90克去离子水在搅拌下混合，加入4.0克浓硝酸(化学纯，北京化工厂出品)搅拌酸化1小时后升温至60℃酸化1小时，pH值为2.8。待温度降低到40℃以下时，加入含有50克ZSM-57分子筛(Si/Al摩尔比＝80:1)、5克SSZ-13分子筛(Si/Al摩尔比＝40:1)和5克钙霞石(凯龙矿业有限公司，Si/Al摩尔比＝3:1)的悬浮液(固含量为35重量%)，混合后搅拌1小时得到催化剂混合物。

[0074] 所述催化剂混合物采用Niro Bowen Nozzle Tower™型号的喷雾干燥机进行喷雾干燥，喷雾干燥压力为8.5MPa至9.5MPa，入口温度为500℃以下，出口温度约为150℃。由喷雾干燥得到的微球先在150℃下干燥1小时，然后在480℃下焙烧1小时得到催化剂。

[0075] 催化剂组成按投料计算：ZSM-57沸石、SSZ-13分子筛和钙霞石含量为50重量%，5重量%、5重量%，基质(氧化铝+高岭土)含量为40重量%。

[0076] (2)产丙烯。将石脑油(含烯烃1重量%，含烷烃56重量%，含环烷烃32重量%，含芳烃11重量%，碱性氮0.5μg/g)和水经250℃预热后注入流化床反应器中。将(1)制得的催化剂以流化态加入流化床反应器中，其中石脑油注入的重时空速为4.6hr^{-1}，水/油进料重量比为1.61。反应温度为590℃，压力为0.1MPa。反应结果见表1。

[0077] 实施例4

[0078] 按照实施例 3 的方法裂解石脑油，不同的是，催化剂中第一分子筛由 ZSM-35 沸石（硅铝原子摩尔比为 30）和 COK-5 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）代替，且二者的重量比例为 1:1。

[0079] 实施例 5

[0080] 按照实施例 3 的方法裂解石脑油，不同的是，催化剂中第一分子筛由 Ferrierite 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）和 ZSM-57 沸石（硅铝原子摩尔比为 80）代替，且二者的重量比例为 2:1。

[0081] 实施例 6

[0082] 按照实施例 3 的方法裂解石脑油，不同的是，催化剂中第一分子筛由 FU-9 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）和 ZSM-57 沸石（硅铝原子摩尔比为 30）代替，且二者的重量比例为 5:1。

[0083] 实施例 7

[0084] 按照实施例 4 的方法裂解石脑油，不同的是，催化剂中第一分子筛中 ZSM-35 沸石由 ZSM-35 沸石（硅铝原子摩尔比为 30）和 Ferrierite 沸石（硅铝原子摩尔比为 30）的混合物代替，二者的重量比为 3:1；COK-5 沸石由 ZSM-57 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）和 COK-5 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）的混合物代替，二者的重量比为 4:1。

[0085] 实施例 8

[0086] 本实施例用于说明本发明提供的催化剂的制备方法和石脑油催化裂解产丙烯的方法。

[0087] 制备催化剂，按照实施例 6 的方法制备催化剂，不同的是，第一分子筛与第二分子筛、第三分子筛分开投料，具体如下：

[0088] (1) 制备催化剂。将拟薄水铝石 21 克（催化剂南京分公司，含干基 15 克）、50 克第一分子筛 (FU-9 沸石（硅铝原子摩尔比为 50）和 ZSM-57 沸石（硅铝原子摩尔比为 30），二者的重量比例为 5:1)、32 克高岭土（催化剂齐鲁分公司，含干基 25 克）和 183 克去离子水在搅拌下混合，加入 8.1 克浓硝酸（化学纯，北京化工厂出品）搅拌酸化 1 小时后升温至 60℃酸化 1 小时，pH 值为 2.8。待温度降低到 40℃以下时，加入含有 5 克 SSZ-13 分子筛 (Si/Al 摩尔比＝ 40 :1) 和 5 克钙霞石（凯龙矿业有限公司，Si/Al 摩尔比＝ 3 :1) 的悬浮液（固含量为 35 重量％），混合后搅拌 1 小时得到催化剂混合物。

[0089] 所述催化剂混合物采用 Niro Bowen Nozzle Tower™ 型号的喷雾干燥机进行喷雾干燥，喷雾干燥压力为 8.5MPa 至 9.5MPa，入口温度为 500℃以下，出口温度约为 150℃。由喷雾干燥得到的微球先在 150℃下干燥 1 小时，然后在 480℃下焙烧 1 小时得到催化剂。

[0090] 催化剂组成按投料计算：第一分子筛、SSZ-13 分子筛和钙霞石含量为 50 重量％，5 重量％、5 重量％基质（氧化铝 + 高岭土）含量为 40 重量％。

[0091] (2) 产丙烯。将石脑油（含烯烃 1 重量％，含烷烃 56 重量％，含环烷烃 32 重量％，含芳烃 11 重量％，碱性氮 0.5μg/g) 和水经 250℃预热后注入流化床反应器中。将 (1) 制得的催化剂以流化态加入流化床反应器中，其中石脑油注入的重时空速为 4.6hr $^{-1}$，水 / 油进料重量比为 1.61。反应温度为 590℃，压力为 0.1MPa。反应结果见表 1。

[0092] 对比例 1

[0093] 按照实施例 1 的方法，不同的是，ZSM-35 沸石以及 SAPO-34 分子筛均由等量的

Beta 沸石代替，即分子筛全部为第二分子筛。

[0094] 对比例 2

[0095] 按照实施例 1 的方法，不同的是，Beta 沸石以及 SAPO-34 分子筛由等量的 ZSM-35 沸石代替，即分子筛全部为第一分子筛。

[0096] 对比例 3

[0097] 按照实施例 1 的方法，不同的是，ZSM-35 沸石、Beta 沸石由等量的 SAPO-34 分子筛代替，即分子筛全部为第三分子筛。

[0098] 从表 1 的数据结果可以看出，本发明提供的催化剂含有第一分子筛、第二分子筛和第三分子筛，在进行石脑油催化裂解产丙烯中，可以获得高的乙烯和丙烯收率，并且其中丙烯 / 乙烯比大于 2，可以实现多产丙烯。

[0099] 表 1

[0100]

编号	气相产物性质		
	$C_3^=/C_2^=$	$C_2^=+C_3^=$ 收率，%	$C_2^=-C_4^=$ 选择性，%
实施例 1	2.90	79.64	94.53
实施例 2	2.80	76.82	92.92
实施例 3	2.80	80.01	94.00
实施例 4	3.20	82.30	94.80
实施例 5	3.20	81.66	94.85
实施例 6	3.10	81.62	94.89
实施例 7	3.85	83.02	96.90
实施例 8	3.90	86.80	97.50
对比例 1	0.60	39.30	72.70
对比例 2	0.30	37.20	62.40
对比例 3	0.50	39.10	68.50