

采用改性 ZSM-5 分子筛催化剂催化甲醇耦合石脑油催化裂解反应的方法

技术领域

本发明涉及一种采用改性 ZSM-5 分子筛催化剂催化甲醇耦合石脑油
5 催化裂解反应的方法。

背景技术

烯烃工业是化学工业发展的重要基础。低碳烯烃的生产主要采用石脑油高温水蒸气裂解的技术路线，反应需要在 800°C 以上的条件下进行，是
10 化工行业能耗较大的过程之一。近年来，国际原油价格一路攀升，烯烃原料成本大幅上涨，烯烃企业面临了更为严峻的形势，同时国际市场对丙烯的需求呈大幅上涨趋势，传统的水蒸气裂解过程以乙烯为主的产物分布也不能满足市场上对丙烯的日益增长的需求。以上这些因素促进了新的烯烃技术的发展，在较低温度实现的催化裂解制乙烯和丙烯技术得到了广泛的
15 关注，同时催化裂解可以获得更高的丙烯产率，满足日益增长的丙烯需求。

石脑油是 C₄-C₁₂ 的混合烃类产品，其组成主要为饱和烷烃，占总组成的 50-95 wt%，这部分轻烃碳数低、饱和度高，其裂解反应制低碳烯烃的商业技术目前只有高温水蒸气热裂解，反应中产生大量的甲烷和焦炭。为解决其能耗高和原料利用率低的缺陷，发展了一系列催化裂解技术。目前
20 专利技术中针对饱和烃和以饱和烃为主的石脑油的催化裂解技术有固定床和流化床技术两种类型。

在固定床反应工艺中，前苏联发展了钾-钒 Vnijos 工艺 (USSR Pat 1298240.1987)，该催化剂以钒酸钾为活性组分， α -Al₂O₃ 为载体，B₂O₃ 等氧化物为助剂，在 800°C，蒸汽存在条件下，完成了石脑油催化裂化的半
25 工业和工业试验，该过程乙烯和丙烯的收率分别为 38%和 14.5%，丙烯/乙烯比大约为 0.4。USP 3, 767, 567 以 CaO、SrO 和 BaO 中任意一种氧化物与 Al₂O₃ 作为催化剂进行石脑油的催化裂化，反应温度较高，在得到乙烯和丙烯的同时，产生较大量的干气、CO 和 CO₂。USP 4,172,816 以 Ag-MOR/Al₂O₃ 为催化剂，在 600-750°C 之间反应，乙烯和丙烯的收率达到
30 到 42%。USP 6,288,298 以硅磷铝分子筛 SAPO-11 为石脑油裂化催化剂，

在 575 °C 裂化轻石脑油组分，转化率为 39.2%，转化产物中丙烯选择性达到 56%。中科院大连化物所专利 ZL 02152479.3 以改性的分子筛为催化剂，对含有 60 wt% 链烷烃和 30wt% 的环烷烃的石脑油原料进行催化裂解，在 600-700 °C 之间反应，乙烯和丙烯的收率达到 45-50%。

5 专利公布的流化床催化裂解制烯烃方法主要以高碳数烯烃为裂解原料进行低碳烯烃的生产，以饱和烃为主要裂解原料的专利技术很少。WO099/57085 和 WO01/64761 从富含烯烃（20-70%）的原料出发，采用流化床和短的停留时间（1-10s），在催化剂和原料比在 2-10 的条件下，原料和含分子筛催化剂接触生产 C₂-C₄ 的烯烃。EP 0109059 公布了一项将 C₄-C₁₂
10 烯烃转化为丙烯的方法。采用的催化剂为硅铝比小于 300 的 ZSM-5 或 ZSM-11 分子筛，空速大于 50h⁻¹，反应温度为 400-600 °C。乙烯和丙烯的总收率为 36-44%，其中丙烯收率为 30-40%。USP 4, 830, 728 介绍了使烯烃产量达到最大的流化床催化裂解装置，该装置有两个提升管，在一个提升管内转化重质粗柴油，另一个提升管内裂化较轻质烯烃或石脑油原料，
15 调整粗柴油提升管的条件可以最大限度地生产汽油和烯烃。

上述催化裂解具有这样的特点，碱性催化的裂解通常要在较高温度实现，虽然同热裂解相比，反应温度有所降低，但并没能完全克服高能耗和甲烷生成量高的问题。酸性分子筛催化剂能够在较低温度实现原料烃类的裂化，但依然存在系统供热的问题。

20 利用不同反应过程耦合是降低反应热效应的有效途径，Nowak 等人在甲醇转化过程中加入 C₄ 烃来进行热量耦合（Appl. Catal. A 50(1989)149-155），在 600-700 °C 的反应温度下，甲醇与正丁烷的分子比为 3: 1 时，在 HZSM-5 分子筛上的反应过程实现了热中性。甲醇和 C₆ 烃以及石脑油的耦合裂解也显示了对低碳烯烃生产的促进效应。中科院大连化物所的专利 ZL 02152480.7 提出了利用有机含氧化合物与石油烃类催化裂解制取低碳烯烃的耦合的技术路线。通过与具有放热效应的反应过程进行
25 耦合，有机含氧化合物适当的放热反应耦合使石油烃类裂解从强吸热变为较强或较弱的吸热反应过程，并可提高乙烯、丙烯等低碳烯烃的收率。

30 甲醇反应和烃类裂解反应通常采用不同的催化体系，本发明将一种改性的 ZSM-5 催化剂应用两者的耦合反应，实现甲醇耦合烃类裂解，对比

单独石脑油裂解反应，改性 ZSM-5 催化的甲醇耦合反应具有更高低碳烯烃收率并联产芳烃。

发明内容

5 本发明的目的是提供一种采用改性 ZSM-5 分子筛催化剂催化甲醇耦合石脑油催化裂解反应的方法，所述方法包括将甲醇和石脑油在改性 ZSM-5 分子筛催化剂上进行共进料反应，以生产低碳烯烃和/或芳烃。利用改性 ZSM-5 分子筛催化的甲醇耦合石脑油裂解反应，可以提高石脑油的催化裂解效率，高产率地生产低碳烯
10 烃和芳烃。

本发明提供的催化剂含有 ZSM-5 分子筛、粘结剂和改性元素。ZSM-5 分子筛占催化剂总重的 25-80wt%，硅铝比范围为 12-100。粘结剂可以是氧化铝、氧化硅或者两者的混合物，占催化剂总重的 15-70wt%。使用镧或磷作为催化剂改性元素，其中镧占催化剂总重的 2.2-6.0wt%，P 含量
15 1.0-2.8 wt%，改性方法可以是交换或浸渍。所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂可以用于流化床催化剂和固定床催化剂。用于流化床催化剂和固定床催化剂的改性 ZSM-5 分子筛催化剂具有不同组成，其中当采用所述流化床反应器时，所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂以重量百分比计包含 25-38.6 wt% 的 ZSM-5 型分子筛、56-70 wt % 的粘结剂，和载于所述 ZSM-5 分子筛上的
20 的改性元素 2.2-3.4 wt% 的镧和 2.0-2.8 wt% 的磷。当采用所述固定床反应器时，所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂以重量百分比计包含 63-80 wt% 的 ZSM-5 型分子筛、15-30 wt % 的粘结剂，和载于所述 ZSM-5 分子筛上的改性元素 2.2-6.0 wt% 的镧和 1.0-2.8 wt% 的磷。

25 用于流化床的改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法如下：

1) 在 80℃ 用硝酸铵溶液交换去除模板剂的 ZSM-5 分子筛三次，交换后在 550℃ 下焙烧，获得 H 型 ZSM-5 分子筛。

2) 在 50℃ 用硝酸镧溶液交换 H 型 ZSM-5 分子筛 4 h，过滤、干燥后在 550℃ 空气中焙烧 6h；在 50℃ 用磷酸溶液交换 La 改性的 ZSM-5 分子筛
30 4h，过滤、干燥后在 550℃ 空气中焙烧 6h。

3) 将改性后的 ZSM-5 分子筛与粘土, 硅溶胶, 铝溶胶, 去离子水混合成浆料, 浆料的固含量为 20-50 wt%; 浆料老化 3-10 h 后喷雾成型成为颗粒为 20-100 μm 的微球催化剂。

3) 将上述微球催化剂在 550°C 空气中焙烧 4-10 h 后, 在 700-850°C 的水蒸气气氛中处理 3-15h。

用于固定床催化剂的改性 ZSM-5 分子筛催化剂的制备方法如下:

1) 将含有合成模板剂的 ZSM-5 分子筛原粉与硅溶胶混合成型, 烘干后在 550°C 焙烧去除模板剂, 并粉碎成 20-40 目的分子筛颗粒。

2) 在 80°C 用硝酸铵溶液交换分子筛颗粒三次, 交换后在 550°C 下焙烧, 获得 H 型 ZSM-5 分子筛颗粒。

3) 对 H 型 ZSM-5 分子筛颗粒浸渍改性组分 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3PO_4 溶液, 烘干、焙烧后制备成改性 ZSM-5 催化剂。

石脑油是石油炼制和加工过程中产生的一种石油产品。本发明中使用的石脑油原料包括全组分石脑油、轻石脑油和抽余油中任意一种或几种的混合, 全组分石脑油原料以 C_4 - C_{12} 的链烷烃和环烷烃为主要成分, 轻石脑油以 C_5 - C_7 的链烷烃为主要成分, 抽余油原料以 C_4 - C_9 的链烷烃为主要成分。石脑油含有 63.8-89.5wt% 的链状烷烃、5.6-29.8wt % 的环烷烃、0.6-4.5 wt % 的芳烃和 1.9-4.3 wt % 的烯烃。链烷烃包括直链和支链烷烃。

各种石脑油的具体组成见表 1-3 中。

表 1 石脑油组成-全组分石脑油

碳数	链状烷烃	环烷烃	烯烃	芳烃
C_4	1.4	-	-	-
C_5	4.7	-	-	-
C_6	9.1	6.7	-	-
C_7	8.0	6.1	1.6	-
C_8	12.8	6.9	-	0.9
C_9	9.7	6.1	-	1.9
C_{10}	7.9	1.7	0.3	1.3

C ₁₁	6.5	1.2	-	0.4
C ₁₂₊	3.7	1.1	-	-
总计	63.8	29.8	1.9	4.5

表 2 石脑油组成-轻石脑油

	链状烷烃	环烷烃	烯烃	芳烃
C ₄	1.5		-	-
C ₅	50.8	7.4	-	-
C ₆	31.0	2.8	-	0.4
C ₇	3.4	3.4	-	0.5
C ₈	-	0.1	-	-
总计	85.4	13.7	-	0.9

表 3 石脑油组成-抽余油

	链状烷烃	环烷烃	烯烃	芳烃
C ₄	0.2	-	-	-
C ₅	17.4	3.5	0.8	-
C ₆	44.6	0.6	2.0	0.2
C ₇	26.1	1.5	1.4	0.2
C ₈	1.2	-	-	0.2
C ₉	0.1	-	-	-
总计	89.5	5.6	4.3	0.6

5

本发明通过改性 ZSM-5 催化的甲醇耦合石脑油催化裂解将反应原料转化为低碳烯烃和芳烃，其中低碳烯烃包括乙烯，丙烯和丁烯，芳烃包括苯、甲苯和二甲苯。

10 本发明使用流化床和固定床反应装置进行饱和烃原料的催化裂解，流化床包括固定流化床和循环流化床。

在流化床反应中，流化床反应器装填粒径范围为 20-100 μ m 的流化床催化剂，催化剂在反应器中流化。共进料的石脑油与甲醇原料从反应器底

部加入，同时加入稀释气体，以降低反应物料的分压并帮助催化剂流化。稀释气可采用惰性气体或水蒸气，最好为水蒸气。石脑油、甲醇和稀释气在反应器中与催化剂混合使其流化，并在反应条件下转化为低碳烯烃和芳烃等产物。反应温度范围为 580-670℃，反应压力为 0.1-0.3MPa，石脑油
5 和甲醇的质量空速为 0.3-5h⁻¹。

在固定床反应中，石脑油与甲醇在水蒸气的伴随下共进料进入反应器，与固定床催化剂接触反应生成低碳烯烃和芳烃。甲醇与石脑油的质量比为 0.05-0.8，水蒸气与原料（石脑油和甲醇）的比例为 0.1-0.5，反应温度范围为 560-670℃，石脑油的质量空速为 0.3-5h⁻¹，甲醇的质量空速为
10 0.01-4 h⁻¹，石脑油和甲醇的总质量空速为 1.0-5h⁻¹。

本发明将改性 ZSM-5 分子筛催化剂用于甲醇耦合的石脑油催化裂解反应，通过甲醇和石脑油在催化剂上的耦合反应，提高石脑油裂解反应效率，同时甲醇转化的放热效应也可以为强吸热的裂解反应提供热量，降低反应温度，解决现有烯烃技术中反应温度高、甲烷焦炭生成产率高、原料
15 利用率低等缺陷，实现在较低的反应温度条件下低碳烯烃的生产，降低反应能量消耗，提高低碳烯烃的生产效率，同时能够联产芳烃。

本发明中改性 ZSM-5 催化甲醇耦合的石脑油催化裂解反应中乙烯的收率为 10-25 wt%，丙烯的收率为 15-28wt%，丁烯的收率为 5-15 wt%，BTX（苯、甲苯和二甲苯）收率为 4-20wt%，其中产物中乙烯与丙烯的生成比例和低碳烯烃（乙烯、丙烯和丁烯）与芳烃的生成比例可以通过改性
20 催化剂活性组分和反应操作条件（反应温度、空速、水/油比等）进行调整。

具体实施方式

下面通过实施例详述本发明。

25 在本发明中，所使用的未经改性的 ZSM-5 分子筛购自南开催化剂厂。在本发明中，所用的化学试剂均为市售商品。

实施例 1

30 本实施例说明改性 ZSM-5 流化床催化剂的制备。

在 80℃用 2000mL 浓度为 1N 的硝酸铵溶液交换 500 克去除模板剂的 ZSM-5 分子筛三次，交换后在 550℃下焙烧，获得 H 型 ZSM-5 分子筛。

在 50℃用 200mL 浓度为 0.15mol/L 的 La(NO₃)₃ 溶液交换 100 克 H 型 ZSM-5 (Si/Al=12.5) 分子筛 4h，将交换后的分子筛过滤、干燥后在 550℃空气中焙烧 6h；在 50℃用 200mL 浓度为 0.25mol/L 的 H₃PO₄ 水溶液交换 100 克 La 改性的 ZSM-5 分子筛 4h，将交换后的分子筛过滤、干燥后在 550℃空气中焙烧 6h。

将 25 克上述 La 和 P 改性的 ZSM-5 样品与 50 克高岭土(含水 15wt%)、8 克硅溶胶 (SiO₂ 含量为 25wt%)、138 克铝溶胶 (氧化铝含量为 22wt%) 以及 128 克去离子水混合成浆料，浆料的固含量为 25wt%。将 150 克浆料在室温老化 4h 并通过胶体磨两次后喷雾成型成为粒径为 20-100μm 的微球催化剂改性 ZSM-5-流化床 A。

在 80℃用 2000mL 浓度为 1N 的硝酸铵溶液交换 500 克去除模板剂的 ZSM-5 分子筛三次，交换后在 550℃下焙烧，获得 H 型 ZSM-5 分子筛。

在 50℃用 200mL 浓度为 0.27mol/L 的 La(NO₃)₃ 溶液交换 100 克 H 型 ZSM-5 (Si/Al=12.5) 分子筛 4h，将交换后的分子筛过滤、干燥后在 550℃空气中焙烧 6h；在 50℃用 200mL 浓度为 0.20mol/L 的 H₃PO₄ 水溶液交换 100 克 La 改性的 ZSM-5 分子筛 4h，将交换后的分子筛过滤、干燥后在 550℃空气中焙烧 6h。

将 38.6 克上述 La 和 P 改性的 ZSM-5 样品与 50 克高岭土(含水 15wt%)、8 克硅溶胶 (SiO₂ 含量为 25wt%)、30.5 克铝溶胶 (氧化铝含量为 22wt%) 以及 213 克去离子水混合成浆料，浆料的固含量为 25wt%。将 200 克浆料在室温老化 4h 并通过胶体磨两次后喷雾成型成为粒径为 20-100μm 的微球催化剂改性 ZSM-5-流化床 B。

将上述微球催化剂在 550℃空气中焙烧 6 h 后，在 800℃的水蒸气气氛中处理 10h。

具体的改性 ZSM-5 微球催化剂的组成如表 4 所示。

表 4 改性 ZSM-5 流化床催化剂的组成

催化剂	HZSM-5	组成 (wt%)
-----	--------	----------

	的 Si/Al 比	ZSM-5	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	P	La
改性 ZSM-5-流化床 A	12	25.0	70.0	2.8	2.2
改性 ZSM-5-流化床 B	25	38.6	56.0	2.0	3.4

实施例 2:

本实施例说明改性 ZSM-5 催化的甲醇耦合石脑油的固定流化床催化裂解反应效果。

5 本实施例所用的石脑油包括全组分石脑油、轻石脑油和抽余油，具体组成如表 5 所示。

 以实施例 1 中制备的催化剂作为反应催化剂，将 10g 催化剂装入固定流化床反应器，并在 650℃空气气氛中处理 1h，然后在氮气气氛吹扫 0.5h，并将反应器温度调整到反应温度 630℃。通过进料泵将石脑油、甲醇和水
10 导入预热器，原料在 300℃预热器中汽化后进入固定流化床反应器，甲醇、石脑油和水蒸气在反应器与催化剂接触并使催化剂流化，石脑油和甲醇的总进料空速为 2h⁻¹，水：（石脑油+甲醇）的质量比为 0.15，甲醇：石脑油的质量比为 0.2，反应压力为 0.1MPa，反应产物采用 Varian3800 气相色谱 (Varian)和 Pona 毛细管色谱柱(Varian)在线分析。反应结果如表 6 和 7 所示。

15

表 5 石脑油的组成

石脑油	碳数分布	链烷烃 (%)	环烷烃(%)	烯烃(%)	芳烃(%)
全组分石脑油	C ₄ -C ₁₂	63.8	29.8	1.9	4.5
轻石脑油	C ₄ -C ₈	85.4	13.7	-	0.9
抽余油	C ₄ -C ₉	89.5	5.6	4.3	0.6

20

表 6 改性 ZSM-5-流化床 A 催化固定流化床甲醇耦合的石脑油裂解反应

原料	全组分石脑油	轻石脑油	抽余油
----	--------	------	-----

产物收率,wt%			
乙烯	18	20	20
丙烯	22	24	25
丁烯	9	9	10
BTX	13	7	8

表 7 改性 ZSM-5-流化床 B 催化固定流化床甲醇耦合的石脑油裂解反应

原料	全组分石脑油	轻石脑油	抽余油
产物收率,wt%			
乙烯	19	21	20
丙烯	23	24	28
丁烯	10	11	10
BTX	14	8	9

对比例 1

- 5 本对比例说明改性 ZSM-5 催化的单独石脑油固定流化床催化裂解反应效果

以实施例 1 中制备 ZSM-5-流化床 A 的催化剂作为反应催化剂,将实施例 2 中反应原料由石脑油和甲醇改为反应原料仅为石脑油,不加入甲醇,石脑油的进料空速为 2h^{-1} ,水:石脑油的质量比为 0.15,其它反应条件和分析条件同实施例 2,反应结果如表 8 所示。

10

表 8 改性 ZSM-5-流化床 A 催化固定流化床单独石脑油裂解反应

原料	全组分石脑油	轻石脑油	抽余油
产物收率,wt%			
乙烯	15	17	17
丙烯	20	20	21
丁烯	9	10	11
BTX	11	5	6

实施例 3

本实施例说明不同的甲醇与石脑油质量比条件下固定流化床甲醇耦

合全组分石脑油的催化裂解反应。

以实施例 1 中制备的催化剂 ZSM-5-流化床 A 作为反应催化剂，石脑油为全组分石脑油，调整甲醇与石脑油的质量比为 0.05，0.4，0.8，其它反应条件和分析条件同实施例 2，反应结果如表 9 所示。

5

表 9 不同甲醇/石脑油质量比条件下的固定流化床甲醇耦合石脑油裂解反应

甲醇/石脑油 (质量比)	0.05	0.4	0.8
产物收率, wt%			
乙烯	15	22	23
丙烯	21	22	24
丁烯	9	7	7
BTX	12	15	17

实施例 4

10 本实施例说明不同反应温度条件下改性 ZSM-5 分子筛催化的固定流化床甲醇耦合全组分石脑油的催化裂解反应。

以实施例 1 中制备的催化剂 ZSM-5-流化床 A 作为反应催化剂，石脑油为全组分石脑油，反应温度分别为 550℃，600℃，670℃，其它反应条件和分析条件同实施例 2，反应结果如表 10 所示，

15 表 10 不同反应温度条件下的固定流化床甲醇耦合的石脑油裂解反应

反应温度(℃)	550	600	670
产物收率,wt%			
乙烯	15	17	22
丙烯	21	23	25
丁烯	13	10	7
BTX	8	11	16

实施例 5

本实施例说明改性 ZSM-5 分子筛催化的甲醇耦合全组分石脑油的循环流化床催化裂解反应。

石脑油为全组分石脑油。以实施例 1 中制备的催化剂 ZSM-5-流化床 A 作为反应催化剂，将 5kg 催化剂装入流化床反应系统，并在 650℃ 空气气氛中处理 1h，然后在氮气气氛吹扫 0.5h，并将反应器温度调整到反应温度 650℃，同时调整催化剂在反应器中的藏量为 1.0kg。通过进料泵将石脑油、甲醇和水导入预热器，原料在 300℃ 预热器中汽化后进入固定流化床反应器与催化剂接触，并使催化剂流化，反应空速为 1.0h^{-1} ，水/石脑油质量比 0.2，甲醇/石脑油质量比为 0.1-0.31，反应压力为 0.1MPa，反应产物采用 Varian3800 气相色谱(Varian)和 Pona 毛细管色谱柱(Varian)在线分析。反应结果如表 11 所示。

表 11 不同甲醇/石脑油质量比条件下的循环流化床甲醇耦合石脑油裂解反应

甲醇/石脑油 (质量比)	0.1	0.16	0.31
产物收率,wt%			
乙烯	18	19	20
丙烯	21	23	24
丁烯	9	10	9
BTX	11	12	10

15 实施例 6

本实施例说明改性 ZSM-5 固定床催化剂的制备。

将含有合成模板剂的 ZSM-5 分子筛原粉与硅溶胶和铝溶胶混合成型，烘干后在 550℃ 焙烧去除模板剂，并粉碎成 20-40 目的分子筛颗粒。在 80℃ 分子筛用硝酸铵溶液交换分子筛颗粒三次，交换后在 550℃ 下焙烧，获得 H 型分子筛颗粒。对分子筛颗粒浸渍改性组分 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 和 H_3PO_4 溶液，烘干、焙烧后制备成改性 ZSM-5 催化剂。不同制备和改性方式获得的固定床催化剂组成如表 10 所示。

表 10 改性 ZSM-5 固定床催化剂的组成

催化剂	HZSM-5 的 Si/Al 比	组成 (wt%)			
		HZSM-5	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	P	La
改性 ZSM-5-固定床 A	23	80.0	15.0	2.8	2.2
改性 ZSM-5-固定床 B	50	79.6	15.0	2.0	3.4
改性 ZSM-5-固定床 C	100	63.0	30.0	1.0	6.0

实施例 7

本实施例说明改性 ZSM-5 催化剂在固定床甲醇耦合石脑油催化裂解中的反应效果。

以全组分石脑油和甲醇为原料。以实施例 6 中制备的催化剂作为反应
 5 催化剂，将 5g 催化剂装入固定床反应器，并在 670℃ 空气气氛中处理 1h，
 然后在氮气气氛吹扫 0.5h，并将反应器温度调整到反应温度 630℃。通过
 进料泵将石脑油、甲醇和水导入预热器，原料在 300℃ 预热器中汽化后进
 入固定床反应器与催化剂接触，石脑油和甲醇的总进料空速为 5.0h⁻¹，水：
 （石脑油+甲醇）的质量比为 0.5，甲醇：石脑油的质量比为 0.2，反应压
 10 力为 0.1MPa，反应产物采用 Varian3800 气相色谱(Varian)和 Pona 毛细管色
 谱柱(Varian)在线分析。反应结果如表 11 所示。

表 11 改性 ZSM-5 催化固定床甲醇耦合的石脑油催化裂解反应

催化剂	改性 ZSM-5-固 定床 A	改性 ZSM-5-固 定床 B	改性 ZSM-5-固 定床 C
产物收率,wt%			
乙烯	21	20	18
丙烯	26	27	28
丁烯	9	8	10
BTX	14	14	10

实施例 8

本实施例说明改性 ZSM-5 催化剂在固定床甲醇耦合混合石脑油催化裂解中的反应效果。

石脑油为全组分石脑油、轻石脑油和抽余油中两种或三种的混合。以实施例 1 中制备的催化剂 ZSM-5-流化床 A 作为反应催化剂，其它反应条件和分析条件同实施例 7，反应结果如表 12 所示。

表 12 改性 ZSM-5 催化固定床甲醇耦合的混合石脑油催化裂解反应

原料	混合原料 1 (50wt%全组分石脑油+50%抽余油)	混合原料 2 (40wt%全组分石脑油+30wt%轻石脑油 30%抽余油)
产物收率, wt%		
乙烯	22	23
丙烯	27	26
丁烯	10	12
BTX	10	8

权 利 要 求

1. 一种采用改性 ZSM-5 分子筛催化剂催化甲醇耦合石脑油催化裂解反应的方法, 所述方法包括将甲醇和石脑油在改性 ZSM-5 分子筛催化剂
5 上进行共进料反应, 以生产低碳烯烃和/或芳烃, 所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂以重量百分比计包含 25-80wt% 的 ZSM-5 分子筛、15-70wt% 的粘结剂, 和载于所述 ZSM-5 分子筛上的 2.2-6.0wt% 的钨和 1.0-2.8 wt% 的磷。
2. 按照权利要求 1 所述的方法, 在所述石脑油中, 饱和链状烷烃占 63.8-89.5wt%, 环烷烃占 5.6-29.8 wt %。
- 10 3. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述石脑油与甲醇同时通过催化剂床层, 反应温度为 550-670℃。
4. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述甲醇与石脑油质量比为 0.05-0.8。
5. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述石脑油和甲醇在总质量空速为 1.0-5 h⁻¹ 的反应条件下接触反应。
- 15 6. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述石脑油为全组分石脑油、轻石脑油、抽余油中的任意一种或者任意几种的混合物。
7. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述石脑油的烃类碳数分布范围为 C₄-C₁₂, 石脑油含有 63.8-89.5wt% 的链状烷烃、5.6-29.8wt % 的环烷烃、0.6-4.5 wt % 的芳烃和 1.9-4.3 wt % 的烯烃。
- 20 8. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述甲醇和石脑油共进料反应所用的反应器为流化床反应器或固定床反应器。
9. 按照权利要求 8 所述的方法, 当采用所述流化床反应器时, 所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂以重量百分比计包含 25-38.6 wt% 的 ZSM-5 型分子筛、56-70 wt % 的粘结剂, 和载于所述 ZSM-5 分子筛上的 2.2-3.4wt% 的钨
25 和 2.0-2.8 wt% 的磷。
10. 按照权利要求 8 所述的方法, 当采用所述固定床反应器时, 所述改性 ZSM-5 分子筛催化剂以重量百分比计包含 63-80 wt% 的 ZSM-5 型分子筛、15-30wt % 的粘结剂, 和载于所述 ZSM-5 分子筛上的 2.2-6.0 wt% 的钨和 1.0-2.8 wt% 的磷。
- 30 11. 按照权利要求 8 所述的方法, 所述流化床反应器包括固定流化床

和循环流化床。

12. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述低碳烯烃包括乙烯、丙烯和丁烯。

13. 按照权利要求 1 所述的方法, 所述芳烃包括苯、甲苯和二甲苯。

5 14. 按照权利要求 1、9 和 10 中任一项所述的方法, 所述 ZSM-5 分子筛的硅铝比范围为 12-100。

15. 按照权利要求 1、9 和 10 中任一项所述的方法, 所述粘结剂为氧化硅、氧化铝或它们的混合物。