



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102992932 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

(21) 申请号 201210498916. 5

CN 101289358 A, 2008. 10. 22,

(22) 申请日 2012. 11. 28

审查员 郭晓赞

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区潮王路
18 号

(72) 发明人 任杰 金辉

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 黄美娟 王兵

(51) Int. Cl.

C07C 7/148(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1618932 A, 2005. 05. 25,

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯
烃的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,所述的方法为:在温度 30 ~ 350℃、压力 0.1 ~ 10MPa、进料质量空速 0.1 ~ 15 小时⁻¹的条件下,将芳烃与固体酸催化剂接触反应,获得脱除烯烃后的芳烃;所述芳烃为重整生成油、重整芳烃或蒸汽裂解产生的芳烃;本发明工艺流程简单,不消耗氢气,装置投资和操作费用低;催化剂活性稳定性好,装置稳定操作时间长,芳烃损失少,可避免反应器反应和再生频繁切换操作,催化剂可再生,可避免大量废催化剂堆埋处理,对环境影响小。

1. 一种利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述的方法为:在温度 30 ~ 350℃、压力 0.1 ~ 10MPa、进料质量空速 0.1 ~ 15 小时⁻¹的条件下,将芳烃与固体酸催化剂接触反应,获得脱除烯烃后的芳烃;所述固体酸催化剂为含取代元素 M 的 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂或 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂负载改性化合物得到的复合型固体酸催化剂;所述芳烃为重整生成油、重整芳烃或蒸汽裂解产生的芳烃;

所述取代元素 M 为下列一种或两种以上任意比例的混合物:(1) 镁、(2) 钙、(3) 锶、(4) 硼、(5) 铝、(6) 镓、(7) 锰、(8) 铁、(9) 钴、(10) 镍、(11) 铜、(12) 锌、(13) 钛、(14) 钒、(15) 铬、(16) 锗、(17) 锆、(18) 铌、(19) 钼、(20) 锡、(21) 钨;所述 M 与分子筛中 Si 原子比为 0.001 ~ 1:1;

所述改性化合物为下列一种或两种以上任意比例的混合物:(1) 磷酸、(2) 氢氟酸、(3) 氟化铵、(4) 磷钨杂多酸、(5) 硅钨杂多酸、(6) 磷钼杂多酸、(7) 磷钨杂多酸铯盐、(8) 硅钨杂多酸铯盐、(9) 磷钼杂多酸铯盐、(10) 氯化铝、(11) 氯化锌、(12) 氯化铁、(13) 氯化铜、(14) 氯化铬或(15) 硼酸;所述改性化合物的负载量以 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂质量计为 0.01 ~ 70wt%。

2. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述 M-SBA-15 型介孔分子筛催化剂按如下方法制得:以三嵌段聚合物 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 为模板剂,按照 EO₂₀PO₇₀EO₂₀:MO_{n/2}:SiO₂:无机酸:H₂O = 1:0.1 ~ 40:40 ~ 150:80 ~ 800:5000 ~ 18000 的物质的量配比,将一定量的 EO₂₀PO₇₀EO₂₀、H₂O、无机酸混合均匀,加入取代元素 M 的前身物和硅源,搅拌混合均匀,所述 H₂O 为蒸馏水,在 10 ~ 200℃ 条件下晶化反应 0 ~ 72 小时,经过滤和洗涤后得到晶化产物,再将晶化产物经干燥及焙烧处理脱除模板剂,得到所述 M-SBA-15 型介孔分子筛催化剂;所述硅源为硅溶胶、正硅酸乙酯或正硅酸甲酯;所述 n 为取代元素 M 的价电子数,所述无机酸为下列之一:盐酸、硝酸或硫酸。

3. 如权利要求 2 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述取代元素 M 的前身物为氧化物、酸、氢氧化物或盐。

4. 如权利要求 2 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述 M 为 Al 时,所述 M 的前身物为:异丙醇铝、勃姆石、拟薄水铝石、一水合氧化铝、硝酸铝、铝溶胶、铝凝胶或硫酸铝。

5. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述复合型固体酸催化剂按如下方法制得:按照改性化合物负载量计算改性化合物用量,用改性化合物溶于溶剂中得到的溶液对 M-SBA-15 型介孔分子筛进行浸渍处理,然后经干燥、或 / 和焙烧,即得到改性化合物负载量为 0.01 ~ 60wt% 的复合型固体酸催化剂;所述的溶剂为下列之一:水、丙酮、四氯化碳或无水乙醇。

6. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述的反应温度 100 ~ 300℃、压力 0.2 ~ 4.0MPa、进料总质量空速 0.5 ~ 10.0 小时⁻¹。

7. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述的芳烃为重整芳烃或蒸汽裂解芳烃分离后的苯、甲苯或二甲苯。

8. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,其特征在于所述脱除芳烃中烯烃的方法还包括芳烃预处理,所述芳烃预处理是芳烃经过吸附剂床层的吸附后再与固体酸催化剂接触进行反应;所述的吸附预处理条件为:温度 0 ~ 200℃、压

力 0.1 ~ 6.0MPa、质量空速 0.2 ~ 15 小时⁻¹，所述吸附剂为下列一种或两种以上任意比例混合物：13X 分子筛、HY 分子筛、活性白土、活性炭、HUSY 分子筛或酸性离子交换树脂。

9. 如权利要求 1 所述利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法，其特征在于所述反应是在两个或两个以上串联或并联构成的反应器内进行。

利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种芳烃的精制方法,尤其是一种采用 M-SBA-15 型介孔分子筛催化剂进行酸催化反应脱除芳烃中微量烯烃的方法。

(二) 背景技术

[0002] 催化重整与芳烃抽提联合装置是石油化工企业生产苯、甲苯、二甲苯等芳烃的主要加工装置之一,其将石脑油馏分转化为重整生成油。重整生成油富含芳烃和溶剂油馏分,还含有少量的烯烃。这部分烯烃杂质影响芳烃抽提操作及芳烃产品质量,也影响一些后续化工工艺过程。因此,为了得到合格的芳烃原料并保证后续工艺的顺利进行,必须将重整生成油或芳烃中的烯烃杂质进行深度脱除。目前,国内外炼油厂广泛采用的脱除烯烃杂质的方法主要有加氢精制和白土精制两种。

[0003] 加氢精制主要是利用氧化铝载体负载铂或钯催化剂,在重整反应器后面进行“后加氢”过程以实现烯烃饱和从而达到脱除烯烃的目的。加氢精制脱烯烃杂质的效率高,从而被国内外炼油厂所广泛使用。对于苯馏分来说不论用铂或钯为其活性组元效果都较好,但是对于苯、甲苯和二甲苯等的芳烃较宽馏分来说,加氢反应深度难以全面兼顾,并造成芳烃较显著的损失。且其流程较复杂,必须设有许多临氢高压设备,加上某些贵金属催化剂,造成投资和操作费用高。

[0004] 白土精制是利用酸处理的白土,主要通过吸附或部分烯烃叠合及烷基化反应,从而达到脱除烯烃的目的。白土精制方法虽然已经得到广泛的工业应用,但是脱除烯烃的效果较差;在实际处理过程中,白土失活快、使用周期短、用量大,失活后的白土不能再生,大约 1 个月就需要更换新白土,频繁更换增加了芳烃损失和工作量,大量的废白土需堆埋处理,造成环境污染。

[0005] SBA-15 型介孔分子筛因其具有高度有序的介孔结构,提高了大分子反应物在其孔道内的扩散速率,得到人们的广泛关注。但是由于这种介孔分子筛的表面酸性较弱,阻碍了其在石油化工中的应用。在这类分子筛水热合成时添加同晶取代元素,或对分子筛进行酸性物质负载改性,可以改善分子筛催化剂表面酸性,提高催化剂的活性稳定性。

(三) 发明内容

[0006] 本发明目的是提供一种环境友好、催化剂活性稳定性好、稳定操作时间长的脱除芳烃中微量烯烃的方法。

[0007] 本发明采用的技术方案是:

[0008] 一种利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法,所述方法为:在温度 30 ~ 350℃、压力 0.1 ~ 10MPa、进料质量空速 0.1 ~ 15 小时⁻¹的条件下,将芳烃与固体酸催化剂接触反应,使芳烃中的微量烯烃发生吸附、叠合和烷基化反应,脱除芳烃中的微量烯烃,从而对芳烃进行精制,获得脱除烯烃的芳烃;所述固体酸催化剂为含取代元素 M 的 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂或 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂负载改性化合物得到的复合型

固体酸催化剂；所述芳烃为重整生成油、重整芳烃或蒸汽裂解产生的芳烃；

[0009] 所述取代元素 M 为下列一种或两种以上任意比例的混合物：(1) 镁、(2) 钙、(3) 锶、(4) 硼、(5) 铝、(6) 镓、(7) 锰、(8) 铁、(9) 钴、(10) 镍、(11) 铜、(12) 锌、(13) 钛、(14) 钒、(15) 铬、(16) 锆、(17) 锗、(18) 铌、(19) 钼、(20) 锡、(21) 钨；所述 M 与分子筛中 Si 原子比为 0.001 ~ 1:1；

[0010] 所述改性化合物为下列一种或两种以上任意比例的混合物：(1) 磷酸、(2) 氢氟酸、(3) 氟化铵、(4) 磷钨杂多酸、(5) 硅钨杂多酸、(6) 磷钼杂多酸、(7) 磷钨杂多酸铯盐、(8) 硅钨杂多酸铯盐、(9) 磷钼杂多酸铯盐、(10) 氯化铝、(11) 氯化锌、(12) 氯化铁、(13) 氯化铜、(14) 氯化铬或(15) 硼酸；所述改性化合物的负载量以 M-SBA-15 介孔分子筛催化剂质量计为 0.01 ~ 70wt%。

[0011] 所述 M-SBA-15 型介孔分子筛催化剂按如下方法制得：以三嵌段聚合物 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (P123) 为模板剂，按照 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}:MO_{n/2}:SiO_2$: 无机酸 : $H_2O=1:0.1 \sim 40:40 \sim 150:80 \sim 800:5000 \sim 18000$ (优选 $1:1.3 \sim 25.8:62.5 \sim 125.3:100 \sim 500:8000 \sim 15000$) 的物质的量配比，将一定量的 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ 、 H_2O 、无机酸混合均匀，加入取代元素 M 的前身物和硅源，搅拌混合均匀，所述 H_2O 或水均为蒸馏水或去离子水，在 $10 \sim 200^\circ C$ 条件下晶化反应 $0 \sim 72$ 小时，经过滤和洗涤后得到晶化产物，再将晶化产物经干燥及 $450 \sim 600^\circ C$ 焙烧 $2 \sim 30h$ 处理脱除模板剂，得到所述 M-SBA-15 型介孔分子筛催化剂；所述硅源为硅溶胶、正硅酸乙酯或正硅酸甲酯；所述 n 为取代元素 M 的价电子数，所述无机酸为下列之一：盐酸、硝酸或硫酸。

[0012] 所述取代元素 M 的前身物为氧化物、酸、氢氧化物或盐。

[0013] 进一步，所述 M 为 Al 时，所述 M 的前身物为：异丙醇铝、勃姆石、拟薄水铝石、一水合氧化铝、硝酸铝、铝溶胶、铝凝胶或硫酸铝。

[0014] 所述复合型固体酸催化剂按如下方法制得：按照改性化合物负载量计算改性化合物用量，用改性化合物溶于溶剂中得到的溶液对 M-SBA-15 型介孔分子筛进行浸渍处理，然后经干燥、或 / 和焙烧，即得到改性化合物负载量为 0.01 ~ 60wt% (优选 $3 \sim 50$ wt %) 的复合型固体酸催化剂；所述的溶剂为下列之一：水、丙酮、四氯化碳或无水乙醇。

[0015] 进一步，优选所述的反应温度 $100 \sim 300^\circ C$ 、压力 $0.2 \sim 4.0MPa$ 、进料总质量空速 $0.5 \sim 10.0$ 小时⁻¹。

[0016] 进一步，所述芳烃还可以是重整芳烃或蒸汽裂解芳烃分离后的苯、甲苯或二甲苯，所述分离方法为本领域技术人员公知的技术，通常为蒸馏分离方法。

[0017] 本发明所述精制方法还包括芳烃预处理，所述芳烃预处理是芳烃经过吸附剂床层的吸附后与固体酸催化剂接触进行脱烯烃反应；所述的吸附预处理条件为：温度 $0 \sim 200^\circ C$ 、压力 $0.1 \sim 6.0MPa$ 、质量空速 $0.2 \sim 15$ 小时⁻¹，所述吸附剂为下列一种或两种以上任意比例混合物：13X 分子筛、HY 分子筛、活性白土、活性炭、HUSY 分子筛或酸性离子交换树脂 (优选 D005 型酸性离子交换树脂)。

[0018] 所述的芳烃精制方法中所述反应是在两个或两个以上串联或并联构成的反应器内进行。

[0019] 反应所采用的反应器可选固定床、膨胀床、流化床、搅拌釜式反应器，以及催化蒸馏反应器。反应装置可以有多个反应器并联或串联操作。反应器中的流体可以采取上行式，

也可以采用下行式。

[0020] 在芳烃精制过程中可以采用两个反应器串联操作,第一个反应器作为预处理反应器,第二个反应器作为精制反应器。在反应中,当第二个反应器的精制芳烃烯烃含量超标,如其溴指数大于 100mgBr/100g,将第二个反应器切换为第一个反应器;当第一个反应器流出芳烃的烯烃含量超标,如其溴指数大于 300mgBr/100g,就对第一个反应器中的催化剂进行再生。再生方法之一是停止进芳烃,用甲醇、乙醇、丙酮、二氯甲烷、四氯化碳、聚乙二醇、二甘醇、三甘醇、四氢呋喃、苯甲酸、苯酚等极性溶剂对失活催化剂进行洗涤再生;再生方法之二是用含氧气体对失活催化剂进行烧焦再生;再生方法之三是先用极性溶剂洗涤再生,然后用含氧气体对失活催化剂进行烧焦再生。

[0021] 本发明所述的一种利用 M-SBA-15 型介孔分子筛脱除芳烃中烯烃的方法的有益效果主要体现在:

[0022] (1) 工艺流程简单,不消耗氢气,装置投资和操作费用低;

[0023] (2) 催化剂活性稳定性好,装置稳定操作时间长,芳烃损失少,可避免反应器反应和再生频繁切换操作;

[0024] (3) 催化剂可再生,可避免大量废催化剂堆埋处理,对环境影响小。

(四) 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0026] 实施例中所用的三嵌段聚合物 P123 来源于 Aldrich 公司,一水合氧化铝来源于山东铝业集团公司。

[0027] 催化剂挤条成型过程是将 30 克合成的 M-SBA-15 介孔/微孔复合分子筛粉末与 9 克一水合氧化铝、0.75 克田菁粉混合均匀,加入 36 克蒸馏水和 55 克质量含量为 10% 的硝酸水溶液,捏合成泥团,挤条成型,晾干后程序升温到 550℃ 焙烧 4 小时。

[0028] 实施例 1:

[0029] A1-SBA-15 型分子筛催化剂的合成

[0030] 按照原料摩尔配比 P123:Al₂O₃:SiO₂:HCl:H₂O 为 1:3.1:62.5:300:10000 计算,称取 20 克 P123,与计算量的蒸馏水及盐酸混合,在 40℃ 温度下搅拌混合 1.0 小时,加入 1.3 克一水合氧化铝继续搅拌混合 1.0 小时;然后,加入 45.0 克正硅酸乙酯继续搅拌混合 5.0 小时;在 100℃ 和自生压力条件下晶化反应 48 小时,经过过滤、洗涤、120℃ 干燥处理 5 小时,在 550℃ 焙烧 5.0 小时脱除模板剂,得到 A1-SBA-15 型分子筛催化剂粉末 13.5 克,经挤条成型与破碎,得到 20 ~ 40 目催化剂颗粒,记为 CAT-1。

[0031] 实施例 2 ~ 21:

[0032] 采用与实施例 1 相同的合成方法,不同的是以三嵌段聚合物 P123 为模板剂,分别用钛酸丁酯、硝酸钴、硝酸锌、硝酸镓、硝酸锰、硝酸铈、硝酸锆、硝酸钙、乙酸镁、硝酸铁、硝酸镍、硝酸钒、硝酸铬、硝酸锗、硝酸锡、硝酸钼、铋酸、硝酸铜、钨酸、硼酸作为取代元素 M 的前身物,按照 P123:MO_n:SiO₂:HCl:H₂O 为 1:6.25:62.5:300:10000 的原料摩尔配比合成含取代元素的 M-SBA-15 分子筛粉末,经挤条成型与破碎,得到 20 ~ 40 目催化剂颗粒,列于表 1。

[0033] 表 1

[0034]

实施例	分子筛	催化剂标记
2	Ti-SBA-15	CAT-2
3	Co-SBA-15	CAT-3
4	Zn-SBA-15	CAT-4
5	Ga-SBA-15	CAT-5
6	Mn-SBA-15	CAT-6
7	Sr-SBA-15	CAT-7
8	Zr-SBA-15	CAT-8
9	Ca-SBA-15	CAT-9
10	Mg-SBA-15	CAT-10
11	Fe-SBA-15	CAT-11
12	Ni-SBA-15	CAT-12
13	V-SBA-15	CAT-13
14	Cr-SBA-15	CAT-14
15	Ge-SBA-15	CAT-15
16	Sn-SBA-15	CAT-16
17	Mo-SBA-15	CAT-17
18	Nb-SBA-15	CAT-18
19	Cu-SBA-15	CAT-19
20	W-SBA-15	CAT-20
21	B-SBA-15	CAT-21

[0035] 实施例 22 ~ 36 :

[0036] 对实施例 1 的 Al-SBA-15 型分子筛催化剂进行负载改性制备复合型固体酸催化剂

[0037] 将实施例 1 所制备 20 ~ 40 目的 Al-SBA-15 型分子筛颗粒用于后续 (1)~(14) 制备负载型催化剂的操作 :

[0038] (1) 用 100 毫升浓度为 0.143mol/L 的磷酸水溶液对 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛进行室温浸渍处理 24 小时,接着进行 110°C 干燥 3 小时和 400°C 焙烧处理 3 小时,得到 P₂O₅ 负载量为 10.0wt% 的 P/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-22 催化剂(实施例 22)。

[0039] (2) 将 5.0 克硼酸溶于 30 克丙酮溶剂中,溶解均匀后加入上述 Al-SBA-15 型分子筛,在室温下搅拌 15 分钟,加热蒸发掉丙酮,120°C 干燥 3 小时,得到硼酸负载量为 50wt% 的 B/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-23 催化剂(实施例 23)。

[0040] (3) 用 100 毫升浓度为 0.167mol/L 的氢氟酸水溶液对 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛进行室温浸渍处理 24 小时,接着进行 110°C 干燥 3 小时和 200°C 焙烧处理 3 小时,得到 F 负载量为 3.0wt% 的 F/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-24 催化剂(实施例 24)。

[0041] (4) 按照实施例 24 的方法,制备氟化铵负载量为 3.0wt% 的负载改性的 NH₄F/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-25 (实施例 25)。[0042] (5) 用磷钨杂多酸(上海化学试剂公司)制备磷钨杂多酸负载改性的 PW₁₂/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂。用 100 毫升浓度为 0.008mol/L 的磷钨杂多酸水溶液对 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛进行室温浸渍处理 24 小时,接着进行 110°C 干燥 3 小时和 200°C 焙烧处理 3 小时,得到 PW₁₂ 负载量为 20wt% 的 PW₁₂/Al-SBA-15 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-26 (实施例 26)。

[0043] (6)用硅钨杂多酸(沈阳成晟试剂厂)制备硅钨杂多酸负载改性的 $\text{SiW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。用 100 毫升浓度为 0.013mol/L 的硅钨杂多酸水溶液对 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛进行室温浸渍处理 24 小时,接着进行 110℃干燥 3 小时和 200℃焙烧处理 3 小时,得到 SiW_{12} 负载量为 30wt% 的 $\text{SiW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-27 (实施例 27)。

[0044] (7)用磷钼杂多酸(沈阳新兴试剂厂)制备磷钼杂多酸负载改性的 $\text{PMo}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。用 100 毫升浓度为 0.025mol/L 的磷钼杂多酸水溶液对 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛进行室温浸渍处理 24 小时,接着进行 110℃干燥 3 小时和 200℃焙烧处理 3 小时,得到 PMo_{12} 负载量为 30wt% 的 $\text{PMo}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-28 (实施例 28)。

[0045] (8)制备磷钨杂多酸铯盐负载改性的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。

[0046] 分别将 0.48 克 Cs_2CO_3 和 3.49 克 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.1mol/L 和 0.08mol/L 的水溶液。首先向碳酸铯水溶液中加入 10 克 Al-SBA-15 型分子筛,室温下搅拌 3 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 500℃温度下焙烧 3 小时;接着将焙烧的样品与磷钨酸水溶液混合,室温下搅拌 12 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 120℃温度下干燥 5 小时,于 200℃温度下焙烧 2 小时,得到 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}$ 负载量为 30wt% 的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-29 (实施例 29)。

[0047] (9)制备硅钨杂多酸铯盐负载改性的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。

[0048] 分别将 0.48 克 Cs_2CO_3 和 3.49 克 $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.1mol/L 和 0.08mol/L 的水溶液。首先向碳酸铯水溶液中加入 10 克 Al-SBA-15 型分子筛,室温下搅拌 3 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 500℃温度下焙烧 3 小时;接着将焙烧的样品与硅钨酸水溶液混合,室温下搅拌 12 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 120℃温度下干燥 5 小时,于 200℃温度下焙烧 2 小时,得到 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}$ 负载量为 30wt% 的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{SiW}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-30 (实施例 30)。

[0049] (10)制备磷钼杂多酸铯盐负载改性的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。

[0050] 分别将 0.81 克 Cs_2CO_3 和 3.83 克 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.1mol/L 和 0.08mol/L 的水溶液。首先向碳酸铯水溶液中加入 10 克 Al-SBA-15 型分子筛,室温下搅拌 3 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 500℃温度下焙烧 3 小时;接着将焙烧的样品与磷钼酸水溶液混合,室温下搅拌 12 小时,于 80℃温度下蒸干水分,于 120℃温度下干燥 5 小时,于 200℃温度下焙烧 2 小时,得到 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}$ 负载量为 30wt% 的 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-31 (实施例 31)。

[0051] (11)制备氯化铝负载改性的 $\text{AlCl}_3/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂。

[0052] 将 10 克实施例 1 所得的 Al-SBA-15 型分子筛和 250 毫升干燥的 CCl_4 加到 500 毫升的三口烧瓶中,油浴加热回流 1.5 小时,然后加入 2 克氯化铝,继续加热回流 3 小时;过滤,并用热 CCl_4 洗涤 2 次,得到的固体在 120℃温度下干燥 5 小时,得到氯化铝负载量为 20wt% 的 $\text{AlCl}_3/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂,记为 CAT-32 (实施例 32)。

[0053] (12) 按照实施例 32 的方法, 制备氯化锌负载量为 20wt% 的负载改性的 $\text{ZnCl}_2/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂, 记为 CAT-33 (实施例 33)。

[0054] (13) 按照实施例 32 的方法, 制备氯化铁负载量为 20wt% 的负载改性的 $\text{FeCl}_3/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂, 记为 CAT-34 (实施例 34)。

[0055] (14) 按照实施例 32 的方法, 制备氯化铜负载量为 20wt% 的负载改性的 $\text{CuCl}_2/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂, 记为 CAT-35 (实施例 35)。

[0056] (15) 按照实施例 32 的方法, 制备氯化铬负载量为 20wt% 的负载改性的 $\text{CrCl}_2/\text{Al-SBA-15}$ 复合型固体酸催化剂, 记为 CAT-36 (实施例 36)。

[0057] 实施例 37:

[0058] 用硝酸合成 Al-SBA-15 型分子筛催化剂

[0059] 按照原料摩尔配比 $\text{P123}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 为 1:25.8:125.3:500:15000 计算, 称取 20 克 P123, 与计算量的蒸馏水及硝酸混合, 在 40℃ 温度下搅拌混合 1.0 小时, 加入计算量的硝酸铝继续搅拌混合 1.0 小时; 然后, 加入计算量的正硅酸乙酯继续搅拌混合 5.0 小时; 在 70℃ 和自生压力条件下晶化反应 12 小时, 经过过滤、洗涤、120℃ 干燥处理 4 小时, 在 550℃ 焙烧 5.0 小时脱除模板剂, 得到 Al-SBA-15 型分子筛催化剂粉末, 经挤条成型与破碎, 得到 20 ~ 40 目催化剂颗粒, 记为 CAT-37。

[0060] 实施例 38:

[0061] 用硫酸合成 Al-SBA-15 型分子筛催化剂

[0062] 按照原料摩尔配比 $\text{P123}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ 为 1:1.3:76.5:100:8000 计算, 称取 20 克 P123, 与计算量的蒸馏水及硫酸混合, 在 40℃ 温度下搅拌混合 1.0 小时, 加入计算量的一水合氧化铝继续搅拌混合 1.0 小时; 然后, 加入计算量的正硅酸乙酯继续搅拌混合 5.0 小时; 经过滤、洗涤、100℃ 干燥处理 6 小时, 在 550℃ 焙烧 5.0 小时脱除模板剂, 得到 Al-SBA-15 型分子筛催化剂粉末, 经挤条成型与破碎, 得到 20 ~ 40 目催化剂颗粒, 记为 CAT-38。

[0063] 实施例 39 ~ 76:

[0064] 用固体酸催化剂进行催化重整生成油脱除烯烃反应。

[0065] 采用固定床反应装置, 反应器为长 100cm、内径 1.0cm 的不锈钢管, 将 5.0 克催化剂装填在反应器中部, 反应器两端填满石英砂。在压力 1.5MPa、温度 220℃、质量空速 1.0h^{-1} 条件下, 对某石油化工企业石脑油馏分的催化重整生成油进行持续脱除烯烃反应实验, 用江苏江环分析仪器有限公司生产的 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数, 原料溴指数的测定结果为 835.6mgBr/100g, 精制产物溴指数的实验结果列于表 2。

[0066] 由表 2 数据可以看出, 所制备催化剂在反应条件下的精制产物溴指数小于 70 mgBr/100g, 脱烯率大于 91%, 持续反应操作时间长于 90 天, 说明所制备催化剂具有较高的脱烯烃催化活性, 具有良好的活性稳定性。

[0067] 表 2

[0068]

实施例	催化剂	精制产物溴指数, mgBr/100g	持续反应时间, 天
实施例 39	CAT-1	<55	>90
实施例 40	CAT-2	<65	>90
实施例 41	CAT-3	<55	>90
实施例 42	CAT-4	<50	>90
实施例 43	CAT-5	<55	>90
实施例 44	CAT-6	<58	>90
实施例 45	CAT-7	<55	>90
实施例 46	CAT-8	<50	>90
实施例 47	CAT-9	<60	>90
实施例 48	CAT-10	<60	>90
实施例 49	CAT-11	<60	>90
实施例 50	CAT-12	<65	>90
实施例 51	CAT-13	<70	>90
实施例 52	CAT-14	<60	>90
实施例 53	CAT-15	<55	>90
实施例 54	CAT-16	<60	>90
实施例 55	CAT-17	<60	>90
实施例 56	CAT-18	<55	>90
实施例 57	CAT-19	<60	>90
实施例 58	CAT-20	<60	>90
实施例 59	CAT-21	<50	>90
实施例 60	CAT-22	<60	>90
实施例 61	CAT-23	<65	>90
实施例 62	CAT-24	<50	>90
实施例 63	CAT-25	<50	>90
实施例 64	CAT-26	<55	>90
实施例 65	CAT-27	<50	>90
实施例 66	CAT-28	<50	>90
实施例 67	CAT-29	<55	>90
实施例 68	CAT-30	<55	>90
实施例 69	CAT-31	<50	>90
实施例 70	CAT-32	<60	>90
实施例 71	CAT-33	<50	>90
实施例 72	CAT-34	<60	>90
实施例 73	CAT-35	<55	>90
实施例 74	CAT-36	<68	>90
实施例 75	CAT-37	<60	>90
实施例 76	CAT-38	<65	>90

[0069] 实施例 77 :

[0070] 考察反应温度对催化重整生成油脱除烯烃的影响。

[0071] 采用固定床反应装置,反应器为长 100cm、内径 1.0cm 的不锈钢管,将 5.0 克实施例 1 所制备的 CAT-1 催化剂装填在反应器中部,反应器两端填满石英砂。在压力 2.0MPa、质量空速 1.0h^{-1} 条件下,对某石油化工企业的催化重整生成油进行脱除烯烃反应实验,用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数,原料溴指数的测定结果为 835.6mgBr/100g,将不同温度的精制产物溴指数测定结果列于表 3。从表 3 数据可知,脱烯率随着反应温度提高而增大,这说明适当提高反应温度有利于重整生成油脱烯烃。

[0072] 表 3

[0073]

反应温度, °C	精制产物溴指数, mgBr/100g	脱烯率, %
100	196.3	76.51
140	120.5	85.58
180	71.5	91.44
220	50.7	93.93
260	35.6	95.74
300	20.2	97.58

[0074] 实施例 78 :

[0075] 考察质量空速对催化重整生成油脱除烯烃的影响。

[0076] 采用固定床反应装置,反应器为长 100cm、内径 1.0cm 的不锈钢管,将 5.0 克实施例 1 所制备的 CAT-1 催化剂装填在反应器中部,反应器两端填满石英砂。在压力 1.5MPa、温度 220°C 的条件下,对某石油化工企业的催化重整生成油进行脱除烯烃反应实验,用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数,原料溴指数的测定结果为 835.6mgBr/100g,将不同质量空速的精制产物溴指数测定结果列于表 4。从表 4 数据可以看出,脱烯率随着质量空速降低而增大,这说明适当降低质量空速有利于提高重整生成油脱烯率。

[0077] 表 4

[0078]

质量空速, h ⁻¹	精制产物溴指数, mgBr/100g	脱烯率, %
0.5	41.5	95.03
1.0	52.3	93.74
3.0	73.6	91.19
5.0	95.4	88.58
7.0	125.3	85.01
10.0	182.8	78.12

[0079] 实施例 79 :

[0080] 催化重整生成油经过吸附预处理与催化脱烯烃反应的串联操作。

[0081] 分别采用抚顺石化公司生产的活性白土、温州华华集团公司生产的 HY 分子筛、上海国药集团化学试剂有限公司的 13X 分子筛和活性炭、丹东明珠特种树脂有限公司生产的 D005 型酸性离子交换树脂作为吸附剂。将两个固定床反应器串联,第一个反应器作为吸附处理床,第二个反应器作为催化剂床层。分别将 10.0 克吸附剂和 5.0 克催化剂 CAT-1 装填在第一个和第二个反应器中,两个反应器的两端均填满石英砂。在压力 2.0MPa、第一个反应器温度 60°C、第二个反应器温度 220°C、催化重整生成油进料量 5.0g/h 的条件下进行持续脱除烯烃的反应实验,用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数,原料溴指数的测定结果为 835.6mgBr/100g,将不同持续反应时间的精制产物溴指数测定结果列于表 5。

[0082] 表 5

[0083]

持续反应 时间, 天	精制产物溴指数, mgBr/100g				
	活性白土	HY 分子筛	13X 分子筛	活性炭	离子交换树脂
10	36.7	30.6	38.9	39.2	35.7
20	37.1	31.5	38.8	40.3	36.2
30	36.9	31.8	39.5	39.8	36.9
40	36.6	32.1	40.1	41.5	37.5
50	37.5	32.9	41.2	42.1	37.8
60	37.8	32.7	43.1	41.9	38.5
70	38.2	33.5	43.5	42.5	39.1
80	37.3	34.2	43.8	42.9	39.7
90	37.8	35.6	44.1	43.6	40.5
100	38.1	36.9	44.5	44.1	41.6

[0084] 从表 5 数据可知, 经过 100 天的持续催化重整产物脱烯烃反应, 精制产物溴指数小于 45 mgBr/100g, 脱烯率始终在 94.6% 以上, 表明该操作条件下催化剂具有良好的活性稳定性。

[0085] 实施例 80 :

[0086] 混合芳烃经过不同条件的吸附预处理与催化脱烯烃反应的串联操作。

[0087] 采用上海国药集团化学试剂有限公司的 13X 分子筛作为吸附剂, 将两个固定床反应器串联, 第一个反应器作为吸附处理床, 第二个反应器作为催化剂床层, 分别将吸附剂和催化剂 CAT-1 装填在第一个和第二个反应器中, 两个反应器的两端均填满石英砂。在压力 6.0MPa、第一个反应器温度 10 ~ 200℃ 和质量空速 0.2 ~ 15 小时⁻¹、第二个反应器温度 220℃ 和质量空速 1.0 小时⁻¹ 的条件下进行重整混合芳烃脱除烯烃的反应实验, 用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数, 混合芳烃原料溴指数的测定结果为 865.5mgBr/100g, 将不同条件吸附预处理与确定条件催化脱烯烃反应的精制产物溴指数测定结果列于表 6。

[0088] 表 6

[0089]

吸附质量空速, h ⁻¹	精制产物溴指数, mgBr/100g			
	吸附温度 10℃	吸附温度 100℃	吸附温度 150℃	吸附温度 200℃
0.2	38.1	37.5	37.2	36.9
0.5	38.4	38.1	37.9	37.5
1.0	38.9	38.6	38.3	37.8
5.0	40.3	39.9	39.5	39.1
10.0	42.8	42.3	41.8	41.5
15.0	44.2	43.5	43.1	42.9

[0090] 从表 6 数据可以看出, 芳烃经过不同条件的吸附预处理与确定条件的催化脱烯烃反应串联操作, 随着吸附温度提高或吸附质量空速降低, 精制芳烃的溴指数逐渐减小, 脱烯烃效果逐渐提高, 表明适当提高吸附温度或降低吸附质量空速有利于提高芳烃精制效果。

[0091] 实施例 81 :

[0092] 采用两个反应器串联反应装置的混合芳烃脱除烯烃反应。

[0093] 采用两个反应器串联的固定床反应装置进行反应, 两个反应器均为长 100cm、内径 1.0cm 的不锈钢管。分别将 5.0 克催化剂 CAT-1 和 5.0 克催化剂 CAT-4 装填在第一个反应器和第二个反应器中部, 两个反应器的两端均填满石英砂。在压力 1.0MPa、第一个反应器温度 100℃、第二个反应器温度 220℃、催化重整 / 芳烃抽提装置生产的重整混合芳烃进料量

5. 0g/h 的条件下进行持续混合芳烃脱除烯烃的反应实验,混合芳烃原料溴指数的测定结果为 865. 5mgBr/100g,将不同持续反应时间的精制产物溴指数测定结果列于表 7。用安捷伦科技上海分析仪器有限公司生产的具有长 50 米 OV-101 毛细管柱、FID 检测器的 1790 型气相色谱仪对混合芳烃原料和精制产物进行组成分析,结果见表 8。

[0094] 表 7

[0095]

持续反应时间, 天	精制产物溴指数, mgBr/100g	脱烯率, %
10	31.5	96.36
20	31.8	96.40
30	32.1	96.29
40	32.5	96.25
50	33.2	96.31
60	33.6	96.16
70	32.9	96.20
80	33.8	96.13
90	34.5	96.09
100	35.2	95.93

[0096] 从表 7 数据可知,经过 100 天的持续混合芳烃脱烯反应,脱烯率始终在 95% 以上,表明该操作条件下催化剂具有良好的活性稳定性,装置稳定操作时间长。

[0097] 表 8

[0098]

组成	原料芳烃, wt%	精制芳烃, wt%
乙苯	3.71	3.74
对二甲苯	22.50	22.24
间二甲苯	16.12	17.05
异丙基苯	2.87	2.91
丙基苯	1.37	1.33
1-甲基-3-乙基苯	7.07	6.95
1, 3, 5-三甲苯	3.67	3.65
1-甲基-4-乙基苯	4.39	4.46
1, 2, 4-三甲苯	13.18	12.85
1, 2, 3-三甲苯	3.87	3.76
1-甲基-3-丙基苯	1.12	1.22
1, 3-二甲基-5-乙基苯	1.86	1.81
1-甲基-4-丙基苯	0.80	0.79
1, 4-二甲基-2-乙基苯	1.40	1.27
1, 3-二甲基-4-乙基苯	2.19	2.31
1, 2-二甲基-4-乙基苯	0.67	0.64
1, 3-二甲基-2-乙基苯	2.05	2.14
1, 2, 3, 5-四甲苯	1.66	1.61
1, 2-二甲基-3-乙基苯	0.60	0.57
其他	1.99	1.92

[0099] 从表 8 可以看出,经过催化剂处理的混合芳烃产品在产品组成上与原料基本保持相同,混合芳烃产品在组成上基本没有发生的变化,说明该催化剂可以满足工业生产对产品质量的要求。

[0100] 实施例 82:

[0101] 进行苯脱除烯烃的反应实验。

[0102] 采用固定床反应装置,将 5.0 克实施例 1 所制备的 CAT-1 催化剂装填在反应器中部,反应器两端填满石英砂。在压力 3.0MPa、温度 240℃、质量空速 2.0h^{-1} 的条件下,对某石油化工企业重整芳烃经蒸馏分离得到的苯进行脱除烯烃反应实验,用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数,原料苯溴指数的测定结果为 348.6mgBr/100g,经过持续 90 天的反应,精制苯溴指数的测定结果小于 41.2mgBr/100g。

[0103] 实施例 83:

[0104] 进行蒸汽裂解芳烃脱除烯烃的反应实验。

[0105] 采用固定床反应装置,将 5.0 克实施例 1 所制备的 CAT-1 催化剂装填在反应器中部,反应器两端填满石英砂。在压力 3.0MPa、温度 250℃、质量空速 2.0h^{-1} 的条件下,对某石油化工企业的蒸汽裂解芳烃进行脱除烯烃反应实验,用 RPA-100Br 型溴指数测定仪测定反应原料和精制产物的溴指数,原料芳烃溴指数的测定结果为 1127.5mgBr/100g,经过持续 90 天的反应,精制蒸汽裂解芳烃溴指数的测定结果小于 83.0mgBr/100g。

[0106] 上述表明,本发明提供的催化剂具有很高的催化活性、反应选择性和活性稳定性,本发明提供的脱除芳烃中微量烯烃的方法有良好的应用前景。