

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 27/18 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410073637. X

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100344373C

[22] 申请日 2004.8.31

[21] 申请号 200410073637. X

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 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 臧高山 张大庆 陈志祥 王丽新
张玉红

[56] 参考文献

CN 1020378 C 1993.4.28

GB 811371 A 1959.4.2

CN 1393513 A 2003.1.29

CN 1015636 B 1992.2.26

CN 1039818 C 1998.9.16

CN 1076046 C 2001.12.12

RU 2157827 C2 2000.10.20

载体、金属-载体相互作用与多相催化剂的制备 罗锡辉等,石油学报(石油加工),第 19 卷第 3 期 2003

审查员 赵春

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种多金属重整催化剂及制备方法

[57] 摘要

一种多金属重整催化剂,包括载体氧化铝和以干基氧化铝为计算基准的含量如下的活性组分:VI-II 族金属 0.01-2.0 质量%、VIIB 族金属 0.01-3.0 质量%、钛 0.01-1.0 质量%、磷 0.01-3.0 质量%、卤素 0.1-3.0 质量%。该催化剂适用于半再生重整装置,具有较好的芳烃选择性和活性稳定性。

1、一种多金属重整催化剂，包括载体 γ -氧化铝和以干基氧化铝为计算基准的含量如下的活性组分：铂 0.01-2.0 质量%、铈 0.01-3.0 质量%、钛 0.01-1.0 质量%、磷 0.01-3.0 质量%、卤素 0.1-3.0 质量%。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于所述各活性组分的含量为：铂 0.05-1.0 质量%、铈 0.05-2.0 质量%、钛 0.05-0.5 质量%、磷 0.05-2.0 质量%、卤素 0.1-3.0 质量%。

3、按照权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于催化剂中磷与铂的质量比为 0.2-5.0，磷与铈的质量比为 0.1-3.0，磷与钛的质量比为 1.0-12.0。

4、按照权利要求 1-3 所述的任意一种催化剂，其特征在于所述的卤素为氯。

5、一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，包括采用浸渍法将各活性组分引入 γ -氧化铝，或者是先制备含磷的 γ -氧化铝，再通过浸渍引入其它活性组分。

6、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于采用共浸法将各活性组分引入 γ -氧化铝。

7、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于先通过浸渍将磷引入 γ -氧化铝，干燥、焙烧后，再通过共浸引入其它活性组分。

8、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述含磷的 γ -氧化铝采用挤条成型法或铝溶胶油柱成球法制备。

9、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于将含各活性组分的水溶性化合物配制成浸渍液，在 0.001-0.08MPa 及旋转的条件下浸渍 γ -氧化铝，浸渍液与 γ -氧化铝的液/固体积比为 1.1-5.0，旋转线速度为 0.01-1.0 米/秒，浸渍后焙烧。

10、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于将不含磷的其它活性组分的水溶性化合物配制成浸渍液，在 0.001-0.08MPa 及旋转的条件下浸渍含磷的 γ -氧化铝，浸渍液与含磷的 γ -氧化铝的液/固体积比为 1.1-5.0，旋转线速度为 0.01-1.0 米/秒，浸渍后焙烧。

11、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述浸渍引入活性组分所用的含磷化合物选自磷酸盐、亚磷酸盐、磷酸、亚磷酸、偏磷酸、焦磷酸或三氯化磷，所用含钛的化合物选自水溶性的钛盐或钛的氧化物。

12、按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述的磷酸盐选自磷酸铵、磷酸氢铵或磷酸二氢铵，所述的钛盐选自十水合草酸钛、硝酸钛、三氯化钛、四氯化钛、硫酸钛或硫酸氧钛，钛的氧化物为二氧化钛。

一种多金属重整催化剂及制备方法

技术领域

本发明为一种多金属重整催化剂及制备方法。具体地说，是一种含VIII族金属和VIIB族金属的多金属重整催化剂及制备方法。

背景技术

催化重整是以石脑油馏分为原料生产高辛烷值汽油组分和芳烃的重要过程，同时副产廉价氢气。近几年来，随着社会对重整产品的需求量不断上升，催化重整装置的生产能力逐年增加，其中半再生式重整装置仍占据主导地位，同时连续重整工艺技术由于可进行大规模生产也得到了广泛应用。

目前，工业上普遍使用的半再生重整催化剂为铂铈双金属催化剂，铈组分的加入虽能使催化剂的稳定性大大增加，但也增加了催化剂的氢解活性，导致半再生式重整工艺的液体产品收率和氢纯度较低，即铂铈催化剂的选择性较差。

改善双金属重整催化剂选择性的常用方法是引入一种或几种助剂，通过加入的助剂对双金属组分氢解活性的抑制作用或对积炭前身物生成的抑制作用来改善催化剂的选择性和抗积炭性能。

通常向双金属催化剂中引入的助剂为金属元素，如USP3, 776, 860在铂-铈/ γ -氧化铝重整催化剂中引入稀土元素钆、镨、钕或镱进行改性，其引入稀土金属的量为0.1~5.0质量%，制得的催化剂选择性和活性稳定性均有所提高。

CN1076046C公开了一种用含掺杂金属的催化剂把烃催化转化为芳香化合物的方法，该催化剂所用载体由 η -氧化铝和 γ -氧化铝混合而成，其中 η -氧化铝的含量达3.0~99重%，所加入的第三金属组元选自钛、锆、钪、钴、镍、锌或镧系金属。

CN1020378C公开的石脑油重整催化剂中，活性金属组分为铂、铈和钛，载体为采用烷氧基铝水解得到的高纯氢氧化铝制得的 γ -氧化铝。该专利由于对所用 γ -氧化铝载体进行了高温水气氛酸化处理，提高了载体的结晶度，并使中孔集中，堆比和孔容也更为适中，使得催化剂的选择性和活性稳定性得到提高。

CN1393513A在铂铈双金属重整催化剂中引入少量磷改善催化剂的选择性和抗积炭性能，该催化剂中磷元素的含量为0.1-5.0质量%，载体为氧化铝。磷改性后的催化剂芳产和活性稳定性均有所提高。

发明内容

本发明的目的是提供一种双功能多金属重整催化剂，该催化剂具有良好的选择性和活性稳定性。

本发明提供的多金属重整催化剂包括载体氧化铝和以干基氧化铝为计算基准的含量如下的活性组分：VIII族金属0.01-2.0质量%、VIIB族金属0.01-3.0

质量%、钛 0.01-1.0 质量%、磷 0.01-3.0 质量%、卤素 0.1-3.0 质量%。

本发明催化剂中加入的金属钛和磷，形成有效地协同作用，提高了催化剂的选择性和抗积炭性能，使催化剂在高温、低压和低氢/油比的条件下液收增加，积炭速率下降，芳烃选择性和活性稳定性进一步提高。

具体实施方式

本发明在含VIII族金属和VIIB族金属的催化剂中加入助催化剂磷和钛，通过两种助剂的相互作用，使催化剂的液收和芳产有所增加，催化剂选择性和活性稳定性有所提高。

本发明所述各活性组分较为优选的含量为：VIII族金属 0.05-1.0 质量%、VII B族金属 0.05-2.0 质量%、钛 0.05-0.5 质量%、磷 0.05-2.0 质量%、卤素 0.1-3.0 质量%。

所述催化剂中VIII族金属优选铂，VIIB族金属优选铼，卤素优选氯。各活性组分与VIII族金属质量比宜控制在一定范围内，其中磷与VIII族金属的质量比为 0.2-5.0，优选 0.5-3.0，磷与VIIB族金属的质量比为 0.1-3.0，优选 0.3-2.0，磷与钛的质量比为 1.0-12.0，优选 1.0-10.0。

所述催化剂中载体氧化铝优选 γ -氧化铝，更优选烷氧基铝水解制成的高纯 γ -氧化铝。载体的形状可为球型、条型、片状、颗粒状或三叶草型，优选条型或球型。

本发明提供的催化剂的制备方法有两种，一种是采用浸渍法将各活性组分引入氧化铝，另一种是先制备含磷的氧化铝，再通过浸渍法引入其它活性组分。

浸渍引入活性组分时，优选采用共浸法将各活性组分引入氧化铝。也可采用分步浸渍每次只引入一种活性组分，每次浸渍完毕引入一种活性组分后，载体均需干燥、焙烧后，再引入另一种组分，优选先通过浸渍将磷引入氧化铝载体，经干燥、焙烧后，再通过共浸引入金属组分和卤素。

浸渍的方法可为饱和浸渍或过饱和浸渍，饱和浸渍时浸渍液与载体的液/固体积比小于 1.0，优选 0.4-0.8，浸渍液被载体完全吸收。过饱和浸渍所用浸渍液与载体的液/固体积比大于 1.0，优选 1.05-2.0，浸渍后过剩的浸渍液通过过滤或真空蒸发溶剂的方法除去。所述的浸渍温度为 15-40℃，优选 20-30℃。

所述的真空蒸发溶剂的方法可采用旋转真空蒸发器进行，具体的操作方法为：将含各活性组分的水溶性化合物配制成浸渍液，在 0.001-0.08MPa 及旋转的条件下浸渍氧化铝或含磷的氧化铝，浸渍液与氧化铝或含磷的氧化铝的液/固体积比为 1.1-5.0，旋转线速度为 0.01-1.0 米/秒，浸渍后焙烧。真空旋转浸渍的压力优选 0.005-0.05MPa。浸渍时边加热边旋转，加热温度即浸渍温度优选 20-80℃，更优选 40-60℃，旋转速率不宜太快，优选的旋转线速度为 0.01-0.5 米/秒，更优选 0.01-0.3 米/秒。浸渍时间优选 1-10 小时。真空旋转浸渍后，浸

渍液中水分已基本蒸发，催化剂呈干燥状态，此时可直接将载体取出进行焙烧，也可将载体取出后在常压下进一步干燥后再焙烧。

所述含磷的氧化铝还可采用挤条成型法或铝溶胶油柱成球法制备。

挤条成型制备含磷氧化铝载体的方法是：将氢氧化铝粉与适量助挤剂混合，再加入胶溶剂和含磷化合物混捏、挤条成型，80-150℃干燥 6-24 小时，400-800℃焙烧 2-24 小时制得条形的含磷氧化铝载体。所述的助挤剂为田菁粉，助挤剂与氢氧化铝粉的质量比为 0.01-0.10: 1，胶溶剂选自稀硝酸、柠檬酸、乙酸、盐酸，也可以是它们中任意两者或三种酸的混合物，胶溶剂中所述酸的浓度应为 0.5-10.0 质量%，胶溶剂与氢氧化铝粉的质量比为 0.9-1.5: 1。

铝溶胶油柱成球法制备含磷氧化铝的方法为：在固含量为 20-40 质量%、铝/氯摩尔比为 1.0-2.5: 1 的铝溶胶中加入含磷化合物混合均匀，在 90-120℃的热油中滴球成型。然后将成型后的小球在 120-140℃、0.3-0.5MPa 的条件下老化 4-12 小时，水洗，100-150℃干燥 3-20 小时，400-800℃焙烧 2-24 小时即制得球形的含磷氧化铝。

将所述含磷氧化铝载体用分浸或共浸的方法负载活性组分即可制得本发明催化剂。

本发明方法所述的氧化铝或含磷氧化铝中的氧化铝优选 γ -氧化铝。制备过程中浸渍后载体的焙烧温度为 400-800℃，优选 450-650℃。

本发明催化剂制备过程中，浸渍引入活性组分配制浸渍液所用的化合物应为含所述活性组分的水溶性化合物，也可为单质。所用的含VIII族金属的化合物选自铂或钯的水化合物，优选氯铂酸、氯铂酸胺、溴铂酸、三氯化铂、四氯化铂水合物、二氯化二氯羰基铂、二硝基二氨基铂、四硝基铂酸钠或氯钯酸，更优选氯铂酸。VIIB族金属的化合物优选铼或其水溶性化合物，如金属铼、高铼酸、高铼酸铵、高铼酸钾，优选高铼酸或高铼酸铵。

催化剂制备中所用的含磷化合物选自磷酸盐、亚磷酸盐、磷酸、亚磷酸、偏磷酸、焦磷酸、卤化磷、三磷酸吡啶核苷酸、三苯基磷、三丁基氧化磷、亚磷酸三丁酯或三碘氧化磷，所述的磷酸盐选自磷酸铵、磷酸氢铵或磷酸二氢铵，卤化磷选自三氯化磷，优选磷酸、磷酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵或三氯化磷，更优选磷酸或三氯化磷。所述含钛的化合物选自水溶性的钛盐或钛的氧化物，所述钛盐选自十水合草酸钛、硝酸钛、三氯化钛、四氯化钛、硫酸钛或硫酸氧钛，钛的氧化物为二氧化钛，优选三氯化钛。

本发明催化剂在使用前须经过预硫化。硫化后催化剂中硫含量为 0.01-1.00%，最好是 0.04-1.0%（相对于催化剂质量）。

本发明催化剂适合于催化重整反应。重整原料为沸程 40-230℃的全馏分石脑油，如直馏石脑油或其掺和石油加工中焦化、裂化工艺所产生的石脑油馏分

的混合物。

本发明催化剂适用的反应压力为 0.1-10.0MPa、优选 0.3-2.5MPa，温度为 370-600℃、优选 450-550℃，反应时氢气/烃摩尔比为 1-20、优选 2-10，进料质量空速 0.1-20.0 时⁻¹、优选 0.5-5.0 时⁻¹。

下面通过实例进一步说明本发明，但本发明并不限于此。

实例 1

采用共浸渍的方法制备催化剂。

取 60 克条形 γ -Al₂O₃ 载体，将氯铂酸、三氯化钛、高铈酸、磷酸和盐酸配成浸渍液，使浸渍液中含 Pt 0.22%、Ti 0.06%、Re 0.58%、P 0.20%、Cl 1.80%（均相对于干基氧化铝的质量，下同），液/固体积比为 1.9。将载体和浸渍液倒入 500 毫升烧瓶中，在旋转真空蒸发器（上海亚荣生化仪器厂生产）上于 30℃、0.008MPa、旋转线速 0.03 米/秒的转速下浸渍 3 小时，120℃干燥 12 小时，空气中于 500℃、气/剂体积比为 700 的条件下焙烧 4 小时，H₂ 中 480℃、气/剂体积比为 500 的条件下还原 4 小时制得催化剂 A，其组成见表 1。

实例 2

取 60 克条形 γ -Al₂O₃ 载体，将氯铂酸、三氯化钛、高铈酸、三氯化磷和盐酸配成浸渍液，使浸渍液中含 Pt 0.22%、Ti 0.08%、Re 0.46%、P 0.60%、Cl 1.80%，液/固体积比为 1.5，25℃浸渍 24 小时，过滤，120℃干燥 12 小时。空气中于 500℃、气/剂体积比为 700 的条件下焙烧 4 小时，H₂ 中 480℃、气/剂体积比为 500 的条件下还原 4 小时制得催化剂 B，其组成见表 1。

实例 3

采用分步浸渍的方法制备催化剂。

取 60 克条形 γ -Al₂O₃ 载体，用预定量的磷酸配制成浸渍液，使浸渍液中含磷 0.60%。用上述浸渍液于 25℃浸渍 γ -Al₂O₃ 载体 24 小时，液/固体积比为 1.5。浸渍后过滤，将所得固体在 120℃干燥 12 小时，650℃焙烧 4 小时，得到含磷的 γ -Al₂O₃ 载体。

将预定量的氯铂酸、三氯化钛、高铈酸和盐酸配成浸渍液，使其中含 Pt 0.22%、Ti 0.12%、Re 0.53%、Cl 1.80%，在液/固体积比为 1.8 的条件下，于 25℃浸渍上述含磷 γ -Al₂O₃ 载体 24 小时，然后过滤，将所得固体在 120℃干燥 12 小时，空气中 500℃、气/剂体积比为 700 的条件下焙烧 4 小时，H₂ 中 480℃、气/剂体积比为 500 的条件下还原 4 小时制得催化剂 C，其组成见表 1。

实例 4

本实例先制备条形含磷 γ -Al₂O₃ 载体，再制备催化剂。

取 200 克 SB 氢氧化铝粉（德国 Condea 公司生产）与 4.0 克田菁粉混均，用 135.0 毫升脱离子水、4 毫升浓度为 35.0 质量%的硝酸、30 毫升浓度为 21.0 质量%的磷酸、8.6 克柠檬酸，14 毫升乙酸配成 180 毫升的溶液，加入与田菁粉混合的 SB 粉中混捏，然后挤条成型，120℃干燥 6 小时，650℃焙烧 6 小时，得到含磷的 γ -Al₂O₃ 载体。

将预定量的氯铂酸、三氯化钛、高铈酸、盐酸配成浸渍液，使其中含 Pt 0.22%、Ti 0.12%、Re 0.53%、Cl 1.80%，在液/固体积比为 1.8 的条件下，于 25℃浸渍 24 小时，然后过滤，120℃干燥 12 小时，干空气中 500℃、气/剂体积比 700 的条件下焙烧 4 小时，H₂ 中 480℃、气/剂体积比为 500 的条件下还原 4 小时制得催化剂 D，其组成见表 1。

实例 5

本实例采用热油柱成型法制备含磷 γ -Al₂O₃ 载体，再制备催化剂。

将铝锭（山东铝厂生产）在 90℃下用浓度为 22.0%的盐酸溶液溶解，85℃精制脱铁 4 小时，制得固含量为 36.0 质量%、铝/氯摩尔比为 1.56 的铝溶胶。将磷酸二氢铵加入到铝溶胶中混合均匀，磷酸二氢铵的加入量应使磷含量为 0.8%（相对于干基氧化铝质量）。控制油柱温度为 98℃，进行滴球成型，油柱中上层油相为白油，下层水相为浓度为 5.0 质量%的氨水。将收集到的球状固体在 130℃、0.35MPa 的条件下老化 4 小时，然后水洗，120℃干燥 12 小时，650℃焙烧 6 小时，制得球形的含磷 γ -Al₂O₃ 载体。

取 60 克球形含磷 γ -Al₂O₃ 载体，用预定量的氯铂酸、三氯化钛、高铈酸和盐酸配成浸渍液于 25℃浸渍 24 小时，所述浸渍液中含 Pt 0.22%、Ti 0.12%、Re 0.56%、Cl 1.80%，浸渍的液/固体积比为 1.9。浸渍后过滤，120℃干燥 12

小时，干空气中 500℃、气剂体积比为 700 的条件下焙烧 4 小时，H₂ 中 480℃，气/剂体积比为 500 时还原 4 小时制得催化剂 E，其组成见表 1。

对比例 1

按实例 2 的方法制备催化剂 F，不同的是浸渍液中含 Pt 0.22%、Re 0.56%、P 0.6%、Cl 1.80%，催化剂 F 的组成见表 1。

对比例 2

按实例 3 的方法制备催化剂 G，不同的是浸渍液中含 Pt 0.22%、Re 0.46%、Ti 0.12%、Cl 1.8%，催化剂 G 的组成见表 1。

实例 6

在 100 毫升装置中装填催化剂，在 425℃ 通入含 0.10 质量% 硫化氢（相对于催化剂质量）的氢气 3 小时，对催化剂进行预硫化。然后以精制石脑油为原料对本发明催化剂及对比催化剂进行评价，评价条件为：530℃、0.69MPa、进料质量空速 2.0 时⁻¹、氢/烃体积比 800:1、反应时间 140 小时。评价所用石脑油性质见表 2，评价结果见表 3。

由表 3 数据可知，本发明催化剂的液收和芳产均较对比催化剂高，而且芳产下降幅度较小，说明本发明的催化剂具有较高的活性稳定性和选择性。

表 1

实例号	催化 剂 编 号	催化 剂 形 状	催化剂组成, 质量%				
			Pt	Re	Ti	P	Cl
1	A	条形	0.22	0.47	0.06	0.20	1.16
2	B	条形	0.21	0.46	0.08	0.60	1.15
3	C	条形	0.22	0.47	0.12	0.60	1.18
4	D	条形	0.22	0.46	0.12	0.80	1.16
5	E	球形	0.22	0.47	0.12	0.80	1.16
对比例 1	F	条形	0.22	0.46	/	0.60	1.16
对比例 2	G	条形	0.22	0.46	0.12	/	1.15

注: 催化剂组成中 Pt、Re、Ti、P、Cl 为相对于干基氧化铝的含量。

表 2

馏程, °C 初馏点/ 终馏点	密 度 (d_{20}), 克/厘米 ³	烃组成, 质量%			
		烷烃	环烷烃	芳烃	芳潜
82/160	0.7362	52.81	41.43	5.76	44.36

表 3

催化剂编号	反应时间, 小时	液收, 质量%	芳产, 质量%
A	44	80.90	65.75
	68	81.15	65.48
	92	82.13	65.24
	116	82.37	64.52
	140	82.67	64.48
B	44	81.56	66.63
	68	81.88	65.56
	92	82.66	65.90
	116	82.84	65.55
	140	83.20	65.76
C	44	81.27	66.29
	68	81.60	65.30
	92	82.30	65.51
	116	82.57	65.24
	140	82.88	64.92
D	44	81.04	66.04
	68	81.23	65.89
	92	82.10	65.21
	116	82.30	64.52
	140	82.78	64.65
E	44	81.20	66.25
	68	81.62	65.36
	92	82.35	65.31
	116	82.60	65.14
	140	82.88	64.92
F	44	80.40	65.82
	68	81.10	65.50
	92	81.56	64.52
	116	82.10	64.10
	140	82.11	64.00
G	44	80.20	65.70
	68	80.60	65.15
	92	81.78	64.35
	116	81.80	63.80
	140	82.06	63.65