



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 88 1 01443 A

[43] 公开日 1988年10月5日

[21] 申请号 88 1 01443

[22] 申请日 88.3.19

[30] 优先权

[32]87.3.19 [33]GB [31]8706503

[71] 申请人 英国石油公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 亨利·戴兹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 任宗华

[54] 发明名称 芳香烃的制备方法

[57] 摘要

一种生产芳香烃的方法,包括使含有 C₂、C₃ 和 / 或 C₄ 的链烷烃的烃原料与一种催化剂组合物相接触,该催化剂组合物含有硅铝酸盐且载有 (a) 镓和 (b) 至少一种稀土金属的化合物,硅铝酸盐中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比至少为 5:1.

权 利 要 求 书

1. 一种生产芳香烃的方法，包括使含有 C₂、C₃ 和/或 C₄ 的链烷烃的烃原料与一种催化剂组合物相接触，该催化剂组合物含有硅铝酸盐且载有 (a) 镓和 (b) 至少一种稀土金属的化合物，硅铝酸盐中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比至少为 5 : 1。

2. 根据权利要求 1 中所述的方法，其中的硅铝酸盐通式为



的 MFI 型沸石，式中 M 是 n 价离子，y 是大于 5 的整数，z 是 0 至 40。

3. 根据权利要求 1 或 2 中所述的方法，其中的催化剂组合物含有 0.2 至 1% (重量) 的镓和 0.1 至 2% (重量) 的稀土金属。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的方法，其中的催化剂组合物含有钨、铈、镨、铈和/或铈。

5. 根据权利要求 4 中所述方法，其中的催化剂组合物含有钨。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的方法，其中的温度范围为 475 °C 至 650 °C。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法，其中的原料含有 C₃ 和/或 C₄ 链烷烃，且其温度低于 580 °C。

芳香烃的制备方法

本发明涉及由含有 C_2 、 C_3 和 / 或 C_4 烃类的烃原料在有新型催化剂体系的条件下制备芳香烃类的方法。

迄今为止，已开发出开链烃生产芳香烃的合成路线，既可由至少具有三个碳原子的原料制备，也可由含有 C_2 烃类作为主组分的原料制备。首先使含 3 个或多个碳原子的原料聚合成二聚物，然后在不同催化剂条件下（如镓 / 沸石体系）将二聚产品加温环化。例如，在英国专利 1 5 0 7 7 7 8 和 1 5 6 1 5 9 0 中就介绍了类似方法。另一方面，在欧州专利申请公开 0 0 5 0 0 2 1 中申请并介绍了在 $580^\circ C$ 以上将具有 C_2 主组份的烃原料转化为芳香烃的方法。以此方法生产的芳香烃类一般附带有少量开链烃并与其他烃类一起用作混合油组份。

目前已经发现，催化剂组合物中含有稀土金属化合物会具有明显的效益，例如，对 C_2 / C_3 / C_4 烃类反应（温度低于仅使用镓 / 沸石体系时这些烃类芳构化所需温度）生产芳香烃的选择性或降低生产过程中在催化剂上碳的沉积浓度方面都有明显的效益。

因此，本发明是一种生产芳香烃的方法，该法包括使一种含 C_2 、 C_3 和 / 或 C_4 的链烷烃与一种催化剂组合物相接触，该催化剂组合物含有一种硅酸铝，其中，二氧化硅氧化铝的摩尔比至少为 5 : 1，并载有 (a) 镓和 (b) 至少一种稀土金属化合物。推荐的

原料是含有 C_3 和/或 C_4 链烷烃的那些烃类。

硅酸铝的二氧化硅氧化铝的摩尔比为 $5 : 1$ 以上，而以 $20 : 1$ 至 $150 : 1$ 为宜，且通式为 $M_{2/n} O \cdot Al_2 O_3 \cdot \gamma Si O_2 \cdot Z H_2 O$ 的 MFI 型沸石为宜，式中 M 是 n 价离子， γ 是一大于 5 的整数，Z 是 0 至 40。离子 M 最好是碱金属离子、碱土金属离子或质子。MFI 沸石的结构类型属于由 The Structure Commission of the International Zeolite Association 公布的一类已知的沸石结构类型 (“Atlas of Zeolite Structure Types”, by Meier W. M. and Olsen, D. H. 1978, distributed by Polycrystal Book Service, Pittsburgh, Pa, U S A)。这类沸石的具体例子是 ZSM 系，尤其是 ZSM-5。这些沸石一般由含硅原料、含铝原料、碱金属氢氧化物和氨或链烷醇胺等含氮碱如二乙醇胺制成。在欧洲专利申请公开 002899 和 0002900 中介绍了按此法生产的沸石。

用于本发明的催化剂组合物包括载有镓的化合物和稀土金属的化合物的沸石。所用沸石最好是硅铝原子比范围为 $10 : 1$ 至 $30 : 1$ 的 MFI 型沸石，而以 $12 : 1$ 至 $20 : 1$ 为佳。

使催化剂载以镓的过程可按早期的欧洲专利申请公开 0024930 或 0147111 中介绍的内容来完成。无论用哪种方法载附镓，都是以镓沸石中镓的含量为 0.5 至 2% (重量) 为佳。

载镓沸石先进行汽蒸，再载附稀土金属化合物，该化合物最好是

钨化合物或铈合金等含钨稀土混合物。铈合金基本上是钨、铈和镨的混合物。其他适用的稀土化合物包括铈、镨、钕和铈。载镓沸石的汽蒸过程最好分两步完成：首先在约 550°C ，使用至少含 15% （重量）水蒸汽或蒸汽的气流持续汽蒸 1 至 5 小时，然后将其冷却至室温，并使用含更高浓度水蒸汽（如 20% ）的气流在蒸汽中二次加热，持续时间如上所述，但要在（例如）干燥空气中冷却，两步总的持续时间不超过 5 至 6 小时，总的气时空速（ GHSV ， 小时^{-1} ）范围为 200 至 5000 ，而以 800 至 3000 为佳，为 1000 至 2000 尤佳。

载镓沸石宜于在汽蒸处理之后，进行稀土金属化合物的载附。例如，如果所用稀土金属是钨，则以使载镓沸石与硝酸钨溶液相接触为宜。该步骤可在室温下进行，然后缓慢干燥已载有镓和钨的沸石，如在 50 至 100°C 下干燥三天以上。

该催化剂组合物宜含有最高为 2% （重量）的稀土金属（以钨为佳），而以最高含量为 1% （重量）为佳。例如，该催化剂可含有 0.2% 至 1% （重量）的镓和 0.1% 至 2% 的稀土金属（以钨为佳），而以 0.1 至 0.8% （重量）为佳。

催化剂组合物可粘合于适宜的粘合剂中，如二氧化硅或氧化铝。最好是粘合剂中没有磷酸盐离子。就所用沸石而论无论使用哪种粘合剂，其用量不能使最终的粘合成份中的硅铝的原子比显著改变。例如，对二氧化硅粘合剂来说，粘合剂的用量一般应为沸石用量的 0.4 （ $\pm 10\%$ ）倍。

含有 C_2 、 C_3 和/或 C_4 的链烷烃的烃原料被转化为芳香烃或混合油组份。

这种转化反应宜按气相法在 450 °C 以上的温度下进行，最好在 475 °C 至 650 °C 下。特别是当原料含有 C₃ / C₄ 烃类时，反应温度以低于 580 °C 为宜，例如 475 至 575 °C。

所用反应压力为 1 至 20 巴绝对压力为宜，以 2 至 10 巴绝对压力为更佳。

适当地使烃原料与催化剂组合物接触 1 至 50 秒，而以 5 至 20 秒为宜。反应剂的液体时空速 (LHSV, 小时⁻¹) 为 0.5 至 8 为宜，以 1 至 4 更佳。

如果需要，还可向 C₃ / C₄ 原料组份中添加乙烷或其他烃类，即可以加入外部原料，也可作为 C₃ / C₄ 原料的芳构化期间产生的产物再循环加入。使用这种含有混入乙烷的原料所产生的结果，要好于使用单独原料所获得的预期结果，并且添加乙烷还有一种有益的作用，这在用氮气稀释 C₃ / C₄ 原料时是看不到的（也就是说，这种作用不是简单地由反应物和产物的分压降低所造成）。

下面参考下列实施例进一步说明本发明的方法。

实施例 1

向普通镓 / MFI 催化剂中添加钨的影响。

载镓 MFI 沸石催化剂的制备方法如下所示；这是对比 Ga / MFI 催化剂。

未汽蒸的对比 “Cat-2” 催化剂的生产：

原料沸石 MFI — 使用二乙醇胺作为样品

↓
用硝酸钠（或氢氧化钠）洗涤，使钠进入沸石

水洗并在 120°C 下干燥



400°C 下煅烧 12 小时。 以 $50^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度在空气中用
M a r r 炉缓慢加热 (除去有机物)



用 P H 值为 9.0 (N a O H) 的硝酸钠水溶液回流



在 110 至 120°C 下干燥 12 小时



在空气中煅烧 16 小时至 550°C (以 $50^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度加热)



用 P H 值为 7.0 的 N H_4^+ 溶液进行置换, P H 值用 $\text{N H}_4\text{O H}$
来调节。



洗涤并在 120°C 下干燥



通过旋转浸渍法与镓浸渍, 使粘合后的催化剂上带有 0.8%
(重量) 的镓



与 L u d o x 粘合

与 L u d o x 粘合后, 在下列汽蒸条件下汽蒸 G a / M F I 催化
剂, $T = 550^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} = 20\%$ (体积), 汽蒸 2 小时, 制成
“C a t - 2” 催化剂。

然后分两步汽蒸同样已粘合的催化剂:

(a) $T = 550^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} = 15\%$ (体积), 汽蒸 2 小时,
然后冷却至室温。

(b) $T = 545^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} = 20\%$ (体积), 汽蒸 2 小时,

然后在干燥空气条件下冷却。在此两种条件下，总的CHSV是2000。

在步骤(b)的汽蒸后，以硝酸镧溶液的形式于室温下添加镧。然后于70℃下在烘箱中干燥该催化剂3天，制成用于本发明的“Cat-1”催化剂。然后在氮气条件下逐渐将“Cat-1”和“Cat-2”加热至540℃并最后在540℃下进行氢化处理1小时，再进行催化活性的试验。

金属含量：

Cat-1 (镧+铈)：Ga 0.8% (重量) + La 0.6% (重量)

Cat-2 (铈)：Ga 0.8% (重量)

催化试验：

使用一套20毫升的试验装置，在下列条件下研究这两种催化剂 (WHSV=重时空速，小时⁻¹)：

Cat-1：P=3巴，T=544℃，LHSV=1.13，
WHSV=0.87，加料=丙烷 (SP5级)

Cat-2：P=3巴，T=549℃，LHSV=1.03，
WHSV=0.79，加料=丙烷 (SP5级)

使用“Cat-2”Ga/MFI催化剂在气流上为100小时 (HOS)，所进行的试验期分别为HOS=4.5, 27, 51, 74；使用La+Ga催化剂在气流上为127小时，而在第三和第四试验期之间试验中断一次 (在此阶段，催化剂在氮气条件下冷却，然后在氮气条件下二次加热并使用丙烷进料重新启动)。

该催化剂所进行的试验期分别为 $HOS = 4, 5, 27, 51, 81, 106$ 。

试验结果和评定：

试验结果列于表1。这些结果清楚地表明，与对比催化剂“ $Cat-2$ ”相比，铜+镓催化剂“ $Cat-1$ ”在选择性方面有大幅度改善； $Cat-1$ 的选择性平均值为59.6，而 $Cat-2$ 为49.6。选择性的定义是指重于 C_4 的产品的重量百分比。转化率的定义是指 $C_3 + C_4$ 的转化率重量百分比。

转化率随时间变化的关系明显表明，虽然 $Cat-1$ 经受了二次起动（较高的 $WHSV$ 下3小时），但它却比 $Cat-2$ 稳定。尽管前三段试验的转化程度绝对值稍低于 $Cat-2$ ，这是经过汽蒸的催化剂所常见的，但在80HOS后， $Cat-1$ 的转化程度绝对值比 $Cat-2$ 要高。必须强调的是， $Cat-2$ 等典型对比催化剂如果已经过汽蒸，则一般具有较高的稳定性，但转化率较低，选择性也是一样。例如，在同样的条件下，使用同样的设备，试验经过汽蒸的 $Cat-2$ 催化剂100HOS，得到60%的转化率和约50至52%的选择性。而在使用本发明研究的 $Cat-1$ 和 $Cat-2$ 转化程度要高得多（ $Cat-1$ ：85HOS以上，95至87%， $Cat-2$ ：96至82%），而且对经过汽蒸的铜-镓催化剂来说，最初转化率的下降几乎是微不足道的。

表 1

HOS	转化率	对芳香烃 的选择性	转化率	对芳香烃 的选择性
	Ca t-1	Ca t - 1	Ca t-2	Ca t - 2
4.5	94.54	59.67	96.24	48.61
27.0	92.72	59.69	94.33	48.55
51.0	88.52	59.51	89.14	50.24
74.0			82.29	51.08
81.0	86.62	58.81		
106.0	78.28	60.07		

实施例 2.

取 180 毫升 70% 的硝酸与 1070 毫升蒸馏水配成的溶液洗涤 250 克 ZSM-5 沸石 (按 EP-A-30811 中所述方法制备, 二氧化硅与氧化铝之比为 36:1), 搅拌 30 分钟。过滤该沸石, 并用 4 份 500 毫升的蒸馏水洗涤, 100°C 下减压干燥过夜, 然后筛选至小于 500 微米。在钢制退火箱中筛选过的沸石在 550°C 空气流量为 2.5 升/分钟的条件下煅烧 60 小时。

在 250 毫升硝酸镓 (每毫升 0.025 克镓) 与 1750 毫升蒸馏水配成的溶液中回流此煅烧过的沸石 4 小时, 该溶液的 PH 值用氨溶液缓冲至 2.3。热滤该沸石, 并用 4 份 500 毫升蒸馏水洗涤,

然后在真空炉中于 100°C 下干燥过夜。

筛选此干燥过的沸石至小于 500 微米，并与二氧化硅粘合剂（商标为 LUDOX AS 40）混合至于干燥沸石与粘合剂之比为 $60:40$ 。筛选此粘合的沸石，得到粒径为 8 至 30 目的颗粒，并于 550°C 下在空气中用气时空速为 200 小时⁻¹ 的 16% （体积）的水蒸汽处理该材料 2 小时。产生的催化剂含有 0.3% （重量）镓。

将 20 毫升（ 14 克）该产物分几份与 15 毫升已加有不同镧系盐溶液的蒸馏水相混合。于 100°C 下减压干燥该催化剂过夜。

将 20 毫升（ 14 克）制成的催化剂分几份置于不锈钢管式反应器中并在大气压下通入氢气升温至 535°C 。当反应器已达到温度时，停止通入氢气，并用氮气吹洗反应器。将压力升至 2 巴绝对压力，并将丙烷以重时空速为 0.7 的速度通过反应器，调节加热炉，使平均床温保持在 535°C 。在一套冷凝体系中将反应产物分离成气相和液相，并用气相色谱进行分析。反应之后，检查催化剂的碳沉积。

实验结果见表 2。

表 2

催化剂试样	H O S	对芳香烃 的选择性	催化剂上的碳 沉积(%重量)
M F I / G a 0.3 % (重量)	4 23	49.06 51.34	1.6
M F I / G a 0.3 % (重量) / P r 1 % (重量)	4 23	49.94 52.66	1.1
M F I / G a 0.3 % (重量) / E r 0.97 % (重量)	4 23	49.45 52.66	1.3
M F I / G a 0.3 % (重 量) / N d 0.99 % (重量)	4 23	50.59 52.29	1.0
M F I / G a 0.3 % (重 量) / G e 1 % (重量)	4 23	51.83 53.47	1.1

实施例 3:

如上所述制备催化剂 (包括 MFI / 0.7% (重量) Ga 和 MFI / 0.7% (重量) Ga / 1% (重量) La)。然后如上所述在下列条件下试验这些催化剂; 原料: 乙烷; 催化剂用量: 6 克; 温度: 60 °C; 压力: 6 巴; WHSV: 1.0

结果见表 3。

表 3

催化剂试样	H O S	对芳香烃 的选择性	在催化剂上的 碳沉积 (%)
MFI / Ga 0.7%	3	52.0	
(重量)	24	53.9	5.0
MFI / Ga 0.7%	3	53.9	
(重量) / La 1%	24	56.2	3.4
(重量)			