

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/56

B01J 23/62

B01J 23/64 B01J 37/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194732.2

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1088623C

[22] 申请日 1996.6.14

[72] 发明人 费比欧·阿拉里奥 让-玛丽·德维斯
帕特里克·尤曾

[21] 申请号 96194732.2

[56] 参考文献

[30] 优先权

US4070413A 1978. 1. 24 C07C5/36
US4963249A 1990. 10. 16 C10G35/085

[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07183
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07185
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07184
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07181
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07187
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07191
[32] 1995. 6. 16 [33] FR [31] 95/07190

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元

[86] 国际申请 PCT/FR96/00918 1996. 6. 14

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[87] 国际公布 WO97/00130 法 1997. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 1997. 12. 12

[73] 专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

[54] 发明名称 用于烃类转化反应的含硅催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种催化剂，包括 - 一种由 0 ~ 100% (重) η 过渡态氧化铝，其余为补充至 100% 的 γ 过渡态氧化铝构成的基质，以及相对于催化剂的总重量，-0.001 ~ 2% (重) 的硅，-0.1 ~ 15% (重) 的至少一种选自氟、氯、溴及碘的卤素，-0.01 ~ 2% (重) 的至少一种铂族贵金属，以及 -0.005 ~ 10% (重) 的至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、锑、铅、铼、锰、铬、钼及钨的助催化剂金属，以及 - 如果需要，0.001 ~ 10% (重) 的掺杂金属。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、一种催化剂，其包括：

- 一种由占基质重量的 0~100% 重量的 η 过渡态氧化铝，其余为补充

5 至 100% 重量的 γ 过渡态氧化铝构成的基质，及

- 相对于催化剂的总重量，

0.001~2% 重量的硅，

0.1~15% 重量的至少一种选自氟、氯、溴及碘的卤素元素，

0.01~2% 重量的至少一种铂族贵金属，以及

10 0.005~10% 重量的至少一种选自由锡、锗、铟、镓、铊、锑、铅、
铼、锰、铬、钼及钨构成的组中的助剂金属，

其中所述催化剂还任选地包括：

- 相对于催化剂总重量计为 0.001~8% 重量的至少一种选自碱金属或
碱土金属的掺杂金属；或

15 - 相对于催化剂总重量计为 0.001~10% 重量的至少一种选自钛、锆、
铪、钴、镍及锌的掺杂金属；或

- 相对于催化剂总重量计为 0.001~10% 重量的至少一种选自镧系的
掺杂金属，

20 所述催化剂在 300~1000°C 的温度、在含水蒸气的气体气氛中受到过
补充水热处理。

25 2、按照权利要求 1 的催化剂，其中基质包括 3%~70% 重量的 η 过渡
态氧化铝。

3、按照权利要求 1 的催化剂，其中掺杂金属是钾。

4、按照权利要求 1 的催化剂，其中掺杂金属是锆。

25 5、按照权利要求 1 的催化剂，其中掺杂金属是镧。

6、按照权利要求 1 的催化剂，其中硅含量为 0.01~1% 重量。

7、按照权利要求 1~5 中任一项的催化剂，其中卤素含量为 0.2~10%
重量。

30 8、按照权利要求 1~5 中任一项的催化剂，其中贵金属的总含量为
0.1~0.8% 重量。

9、按照权利要求 1~5 中任一项的催化剂，其中助剂金属选自锡、锗、

锢、锑、铅、铊、镓及其混合物。

10、按照权利要求 9 的催化剂，其中助剂金属为锡。

11、按照权利要求 1—5 中任一项的催化剂，其中助剂金属选自铼、锰、铬、钼、钨、锢及铊。

12、按照权利要求 1—5 中任一项的催化剂，其中卤素为氯。

13、按照权利要求 1—5 中任一项的催化剂，其中贵金属是铂。

14、权利要求 1—5 中任一项的催化剂的制备方法，包括下述阶段：

a)、通过混合及接着成形，由 γ 过渡态氧化铝、 η 过渡态氧化铝、或 η 过渡态氧化铝与 γ 过渡态氧化铝的混合物制备基质；

10 b)、在至少一种 γ 和 η 过渡态氧化铝上沉积下述的组分，按下述给出的相对于催化剂的总重量的重量百分数计：

— 0.01~2% 重量的硅，

— 0.1~15% 重量的至少一种选自氟、氯、溴及碘的卤素，

— 0.01~2% 重量的至少一种铂族贵金属，以及

15 — 0.005~10% 重量的至少一种选自锡、锗、锢、镓、铊、锑、铅、铼、锰、铬、钼及钨的助剂金属，

— 0.001~10% 重量的，至少一种选自碱金属和碱土金属、镧系、钛、锆、铪、钴、镍及锌的掺杂金属，

阶段 a) 和 b) 可以任何顺序完成，阶段 b) 的沉积只能在阶段 a) 完成之前部分地完成，并可以以任何顺序完成；以及

20 c)、在阶段 a) 及 b) 之后对所得催化剂在温度 300~1000°C 下于含有蒸气的气体气氛中进行补充水热处理。

15、如权利要求 14 的方法，其中由含有至少一种待沉积组分的前体化合物的至少一种溶液浸渍，然后在 300~900°C 进行焙烧来进行沉积。

25 16、如权利要求 14 或 15 的方法，其包括以下连续的步骤：

a)、对 γ 氧化铝或 η 氧化铝的基质或 γ 氧化铝与 η 氧化铝混合物的基质进行成形，

b)、在这种基质上沉积硅，

c)、沉积至少一种掺杂金属，和

30 d)、同时或连续地沉积，

— 至少一种选自锡、锗、锢、镓、铊、锑、铅、铼、锰、铬、钼

及钨的助剂金属；

- 至少一种选自氟、氯、溴及碘的元素，以及
- 至少一种铂族贵金属。

5 17、如权利要求 14 的方法，其中在水摩尔含量为 0.05 – 100 % 的气
体气氛中进行补充的水热处理 1 分钟至 30 小时。

- 18、如权利要求 17 的方法，其中水摩尔含量为 1 – 50 %。
- 19、如权利要求 17 或 18 的方法，其中水热处理进行 1 – 10 小时。
- 20、如权利要求 14 的方法，气体气氛还包括至少一种卤素。
- 21、如权利要求 17 的方法，气体气氛还包括至少一种卤素。
- 10 22、如权利要求 20 的方法，其中气体气氛的卤素含量可高达 20 % 摩
尔。
- 23、如权利要求 20 的方法，其中气体气氛的卤素含量可高达 10 % 摩
尔。
- 15 24、如权利要求 20 的方法，其中气体气氛的卤素含量可高达 2 % 摩
尔。
- 25、如权利要求 14 的方法，其中气体气氛为空气、氧气、氩气或氮
气。
- 26、如权利要求 17 的方法，其中气体气氛为空气、氧气、氩气或氮
气。

说 明 书

用于烃类转化反应 的含硅催化剂

5

本发明涉及用于烃类转化反应，特别是用于汽油重整和芳烃生产的催化剂。

催化重整是一种通过正构石蜡烃及环烷烃转化为芳烃使馏份油和特别地使经蒸馏的重质石油的辛烷值可能提高的一种方法。

10 因此催化重整的操作包括一方面将C₇-C₁₀的正构石蜡烃转化为芳烃和轻质石蜡烃，另一方面也将C₇-C₁₀的环烷烃转化为芳烃及轻质石蜡烃。这些反应尤其可通过环己烷脱氢和烷基环戊烷的脱氢异构化反应转化成芳烃加以说明，例如甲基环己烷就转化为甲苯，而且还可通过正构烷烃的环化反应转化为芳烃，例如，正庚烷转化为甲苯。

15 在催化重整进行的过程中，同时发生重质正构烷烃裂化为轻质烷烃的反应，得到的特别是基本上为丙烷和异丁烷的C₁ - C₄产物：这些反应用于重整产物的收率是不利的。

最后，也还会由于芳烃核缩合生成富碳的固体产物，沉积在催化剂上形成焦炭。

20 重整催化剂除了对焦炭非常敏感外，还对各种能够减低催化剂活性的毒物非常敏感：特别是对硫、氮、金属及水。

由于沉积在催化剂表面上的焦炭使催化剂的活性随时间逐渐下降，导致需要在更高温度下操作、重整产物收率下降、气体产率升高。

25 由于这个原因和考虑到催化剂的再生，催化重整可以按照两种不同方式进行操作：半再生或循环式操作和连续式操作。第一种情况，采用固定床来完成，第二种情况，采用移动床完成。

对于半再生方法，为了补偿催化剂活性损失，反应温度要不断上升，接着就停车除焦，再生催化剂。循环重整过程实际上是一种半再生式的过30程，这种装置包括串连的几个反应器，而每个反应器都依次停车，脱除离开反应的催化剂上的焦炭沉积物，使催化剂得以再生，同时又使其它的反应器继续投入运行。

对于连续重整，反应器属于低压(15巴以下)运行的移动床反应器，这样可以促进芳构化反应，而不促进裂化反应，使重整产物和氢的收率显著提高，但另一方面它却大大加速了焦炭的形成。催化剂穿过反应器接着再进入再生阶段。

5 芳烃生产过程涉及石蜡烃和环烷烃转化为芳烃化合物的反应。

在这些烃类转化反应中，一般采用的是含有例如铂及一种氯化了的氧化铝载体的双功能催化剂，它既有环戊基环烷烃异构化和烷烃环化反应所需的氯化处理过的氧化铝的酸性功能，也具有脱氢反应所需的铂的脱氢反10应功能。这种类型的催化剂也包括诸如在专利 US-A-3,700,588 及 US-A-3,415,737 中已有描述的另一种金属，如铼、锡或铅。

由上述可见，催化重整过程可以用催化剂固定床操作，也可用催化剂移动床操作。

在每种情况下，催化剂都要在高温度和有蒸气存在下进行再生处理，其中包括燃烧在催化剂上沉积的焦炭。遗憾地是，这些处理条件均促进了15 催化剂性能的衰退。因此力图提高催化剂对于这些条件的耐受性是很重要的。

一般提供的是具有足够尺寸的挤压条或小球形催化剂，以利于试剂和气体产物相对地较易通过。催化剂的磨损，特别是由于在移动床中的过程的磨擦，导致粉尘及更细微颗粒的形成。这些微细颗粒扰乱气流流动，并使试剂通过进口所需的压力增加，甚至有时会迫使装置停车。对于移动20 床，这种持续的磨损也会导致扰乱催化剂的循环，使之必须频繁补加催化剂。

作为这样的重整催化剂必须满足许多的要求，某些要求可能会相互矛盾。这种催化剂首先必须是活性最高的，以能够达到高的收率，但是活性25 又必须与可能最高选择性相匹配，也就是说，必须限制导致生成 C₁~C₄ 轻质产物的裂化反应。

此外，催化剂必须有高的抗积碳失活的稳定性；催化剂还必须在经受反复再生操作的苛刻条件下具有优良的抗衰降能。

在移动床反应器连续重整过程操作及如上所述的条件下，催化剂由于30 摩擦也遭受到了强烈和持续的磨损，导致其比表面显著下降，并形成了损害装置功能的“细颗粒”。目前市场供应的催化剂，尽管满足一个或若干

个这样一些条件，但都不能全部满足上述要求。

而且，尽管对于所用的双功能催化剂已经做出了许多改进，但人们仍然在继续努力地寻求更新性能的催化剂，不仅关注反应的转化率，而且还关注催化剂的寿命。

5 本发明正是涉及一种多功能催化剂，其对重整反应和芳烃生产的催化性能有所改进和其寿命有所延长。

按照本发明，催化剂包括：

- 一种由 0~100%(重)的 η 过渡态氧化铝，其余为补足至 100%(重)的 γ 过渡态氧化铝组成的基质，及

10 - 与催化剂总重量相比较，

0.001~2%(重)的硅、

0.1~15%(重)的至少一种选自氟、氯、溴及碘组中的卤素，

0.01~2%(重)的至少一种铂族贵金属，

0.005~10%(重)的至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、锑、铅、铼、

15 锰、铬、钼及钨的助催化剂金属，所述催化剂经过补充的水热处理 (hydrothermal treatment) 的，水热处理在温度 300~1000 °C 及在含蒸气的气体气氛中进行。

在本发明的一个实施方案中，催化剂另外还包括 0.001~10%(重)的至少一种选自碱和碱土金属、镧系、钛、锆、铪、钴、镍、和锌的掺杂金属。

20 应当指出，本文上下所用的所有硅、卤素、贵金属、助催化剂金属和掺杂金属均相对于催化剂总重量的%数来表示，除非加以标明。此外，在成分包括几种元素时(卤素或金属)，这些含量则相对于组分总的含量(掺杂金属、卤素、贵金属、或助催化剂金属)。

在本发明中，对催化剂进行补充的水热处理是非常重要的。事实上，
25 已指出，本发明催化剂中硅的存在，阻止了为维持烃类转化反应操作，在催化剂进行再生处理时引起的氧化铝基质比表面积的下降，但是，有硅催化剂的缺点在于造成了高的裂化活性。但未曾料到的是，申请人发现在有水存在下对这类催化剂进行苛刻的水热补充处理时，产生了减弱比表面下降的效应，同时也改善了催化的性能(裂化减少)。

30 优选地是，在不仅含有水蒸气，而且还含有诸如卤素氯的气体气氛中进行这样的补充水热处理。

本发明一种优选的催化剂包括:

- 一种由 γ 氧化铝、 η 氧化铝、或 γ 氧化铝与 η 氧化铝加上硅的混合物所构成的载体。
- 至少一种卤素,
- 5 - 一种确保催化剂脱氢功能的催化金属, 由一种或数种铂族贵金属构成, 以及
 - 至少一种选自上述推荐金属中的助(催化)剂金属。

在本发明中, 基质是以氧化铝水合物为基础。如所周知, 通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的氧化铝载体(其中n为0~0.6, 比表面积 $150\sim 400\text{m}^2/\text{g}$), 它可以通过控制无定形氢氧化铝脱水过程得到, 其中n的数值在1~3。原生无定形氢氧化物可以以几种形态存在, 最普通的一水软铝石($n=1$)、三水铝矿和三羟铝石($n=3$), 它们在进行脱水处理时可生成各种过渡态的氧化物或氧化铝, 诸如 ρ 、 γ 、 η 、 χ 、 θ 、 δ 、 κ 及 α 形, 其差别主要在于它们的结晶结构组织。在进行热处理时, 它们的不同形态易于在它们之间演变, 其次是与热处理条件相关的复杂关系。这样比表面一定和酸性几乎为零的一种形态在高温下最为稳定。对于重整催化剂来说, γ 形过渡氧化铝用得最多, 因为它兼有酸性和热稳定性的性能。

按照本发明 γ 过渡态氧化铝或 η 过渡态氧化铝均可使用, 或优选的是 γ 过渡态氧化铝和 η 过渡态氧化铝的混合物。

20 可以通过在干燥空气中大气压力下及 $250\sim 500^\circ\text{C}$, 优选 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下焙烧拜三铝石(三羟铝石)的方法获得 η 过渡态氧化铝。所达到的比表面积在 $300\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 之间, 这取决于焙烧最后温度。 γ 过渡氧化铝是由一水软铝石在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 下空气中的焙烧而得到的。所得到的 γ 氧化铝比表面积为 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

25 这两种过渡态氧化铝具有封闭而不相同的结晶结构。X衍射技术尤其能使之加以区别。它们的结构属于断层尖晶石型, 其网络为略为偏离立方对称。这种二次变形对于 η 形态最小, 对于 γ 形态氧化铝最为清楚, 其晶胞参数为: $a=b=7.95\text{\AA}$ 及 $c=7.79\text{\AA}$ (埃)。

30 按照本发明, 在采用 γ 过渡态氧化铝和 η 过渡态氧化铝的混合物时, 它可以包括0.1~99%或更确切地说包括1~84%(重)的 η 氧化铝。优选地是, 这种混合物包括3~70%(重)的 η 过渡氧化铝, 甚至更好为5~50%(重),

其余为补足至 100% (重) 的 γ 过渡态氧化铝。

按照本发明，氧化铝基质是用硅加以改性的。

催化剂的硅含量在 0.001~2% (重)，优选在 0.01~1% (重)。

用于作为酸化载体的卤素或几种卤素元素总量可为 0.1~15% (重)，
5 优选 0.2~10% (重)。优选地是，采用单种卤素，特别是氯。

此催化剂也可包括用以促进铂族贵金属的脱氢活性和限制贵金属原子在载体表面的分散损失的一种或几种助剂金属，分散损失是催化剂失活的部分原因。

助剂金属总量为在 0.005~10% (重)，优选在 0.01~1% (重)。

10 助剂金属按照催化剂使用方法加以选择。

因此，对于固定床方法所用的催化剂，助剂金属优选选自为铼、锰、铬、钼、钨、锢、及铑。

对于移动床方法所用的催化剂，助剂金属优选选自锡、镓、锢、锑、铅、铑及镓。

15 在这些助剂金属中，对固定床方法优选为铼，对移动床方法优选为锡，因为它们对催化剂活性产生的助剂效应最好。

特别是铼，增加了催化剂对于积碳失活的稳定性。因此，铼优选地用于固定床装置的催化剂中，因为增加了它的稳定性，能使两次催化剂再生之间的反应周期延长。

20 关于锡，在低压下应用时，它可以改进催化剂性能。这种改善与使用锡的催化剂的较低裂化活性结合一起，可以提高重整产物的收率，所有这些都是在移动床连续再生过程中低压操作时所起到的作用。

总助剂金属含量为 0.005~10% (重)，优选在 0.01~1% (重)。

在催化剂仅含单一助剂金属时，如含铼或锡，其优选含量在
25 0.005~0.9% (重)，或甚至更好在 0.01~0.8% (重)。

按照本发明的催化剂还包括至少一种铂族的贵重金属，含量在 0.01~2% (重)，而优选在 0.1~0.8% (重)。

能够使用的贵重金属有铂、钯、铱；铂是优选的。

按照本发明的一个实施例方案，此催化剂还包括 0.001~10% (重) 的至
30 少一种选自碱金属或碱土金属、镧系金属、钛、锆、铪、钴、镍及锌的掺杂金属。

在这种情况下，氧化铝基质可以用硅和一种或几种掺杂金属加以改良。掺杂金属优选属于仅是下述组中之一：

- 1) - 碱金属和碱土金属，
- 2) - 镧系金属，
- 3) - 包括钛、锆、铪、钴、镍及锌的组。

在金属属于第一组(碱金属和碱土金属)时，催化剂掺杂金属含量一般为 0.001~8% (重)。

所用碱土金属可以是锂、钠、钾、铷及铯；碱土金属可以为选自铍、镁、钙、锶及钡。

10 第一组掺杂金属含量的选择与其中装入本发明催化剂的反应器特别相关。

因此，对于固定床反应器，掺杂金属含量一般在 0.001~0.3% (重) 的范围内，优选在 0.005~0.3% (重) 或更好 0.01~0.3% (重)。

15 对于移动床反应器，催化剂的掺杂金属含量较高，一般在 0.3~8% (重) 以上，优选在 0.3~4% (重) 以上，而甚至更好在 0.7~4% (重)。

掺杂金属优选是诸如钾的碱金属。

在掺杂金属属于第二组(镧系)时，催化剂掺杂金属总量可以在 0.001~10% (重)。

20 镧系或稀土金属族组包括门捷列夫周期表中的镧族元素，其原子序数为 57 至 71，例如镧、铈、钕及镨。

第二组掺杂金属总含量的选择特别与催化剂所用的反应器相关。

因此，当采用固定床方法装催化剂时，其优选可以为 0.001~0.5% (重)，甚至更好为 0.01~0.5% (重)。在使用移动床装催化剂方法时，优选地是在 0.5~10% (重) 以上，或甚至更好为 0.5~4% (重) 以上。

25 在掺杂金属属于第三组(Ti、Zr、Hf、Co、Ni 及 Zn) 时，催化剂的掺杂金属总量可以为 0.001~10% (重)。

也可按照使用催化剂的反应器加以选择。

因此，第三组的掺杂金属总含量，在催化剂用于固定床过程时，优选在 0.001~0.7% (重)，甚至更好为 0.01~0.7% (重)。在催化剂用于移动床过 30 程时，优选在 0.7~10% (重) 以上，甚至更好在 0.7~4% (重)。

本发明的催化剂可以通过将其不同组分沉积在氧化铝基质上的方法

加以制备。可以在其成形之前或之后，在一种或两种氧化铝基质上使各组分全部或部分地沉积。可以以任何顺序分别地或同时地沉积这些组分。

因此，在使用氧化铝混合物作为基质时，催化剂的各组分可以沉积在两种氧化铝上，或沉积在它们中之一的基质上，优选在将两种氧化铝进行
5 混合和成形之前沉积在 η 氧化铝上。

在混合它们之前，也可在两种氧化铝或两者之一的氧化铝上沉积部分或全部一种或某些组分的，然后在混合两种氧化铝之后，或在混合物成形之前或之后接着再完成其它组分的沉积。在两种氧化铝混合之前，沉积一种或几种组分时，将硅沉积在 η 过渡氧化铝上是优选的。

10 然而，按照本发明，在沉积金属组分和卤素或几种卤素元素之前，混合两种氧化铝一般是优选的。

本发明也涉及一种制备本发明催化剂的方法，它包括下述阶段：

a)、通过混合及接着成形由 γ 过渡态氧化铝、 η 过渡态氧化铝、或 η 过渡态氧化铝与 γ 过渡态氧化铝的混合物制备基质；

15 b)、在至少一种 γ 和 η 过渡态氧化铝上沉积一种下述的组分，按下述给出的相对于催化剂的总重量的重量百分数计：

- 0.001~2% (重)的硅，优选 0.01~1% (重)，

- 0.1~15% (重)的至少一种选自氟、氯、溴及碘的卤素，优选 0.2~10% (重)，

20 - 0.01~2% (重)的至少一种铂族贵金属，以及

- 0.005~10% (重)的至少一种选自锡、锗、锢、镓、铊、锑、铅、铼、锰、铬、钼及钨的助剂金属，

- 0.001~10% (重)的，如果需要，至少一种选自碱金属和碱土金属、锢系、钛、锆、铪、钴、镍及锌的掺杂金属。

25 阶段 a)和 b)可以任何顺序完成，在阶段 b) 的沉积只能在阶段 a)完成之前部分地完成，并可以以任何顺序完成；以及

c)、在阶段 a)及 b)之后对所得催化剂在温度 300~1000 °C 下于含有蒸气的气体气氛中进行补充水热处理。

在此方法的一优选实施方案中，首先是制备由氧化铝和硅基质构成的载体，接着在这种载体上沉积掺杂金属、助剂金属、卤素以及贵金属或铂

族金属。

在这种情况下，在基质成形之前或之后，均可将硅沉积在氧化铝或氧化铝的混合物上。

优选为在氧化铝基质成形之后沉积硅。

5 另外，本发明涉及在该优选工艺第一阶段获得的载体，该载体由基质和硅组成。该基质由基质重量的 0 - 100 % 的 η - 氧化铝，余量为补至 100 % 的 γ 氧化铝组成。硅的量相对于载体重量为 0.001 - 2.7 %，优选 0.01 - 1.35 %。

10 对于催化剂各种不同组分，采用常规方法以液相或气相从适宜的前体成分出发加以沉积均可。当在已经成形氧化铝基质上进行沉积时，所用的技术例如可以是干浸渍法，通过过量的溶液浸渍或离子交换法。这样的操作如果必要其后接着于 300~900 °C 下进行干燥和焙烧，优选地是在有氧存在下进行。

15 因此，可以用诸如四原硅酸烷基酯、硅烷醇(silicon alkoxides)、硅酸季铵盐、硅烷、二硅烷、聚硅氧烷、硅氧烷、硅卤化物、卤代硅酸盐，和呈微球形的胶体二氧化硅形式的硅。在硅前体为氟代硅酸盐时，它可表示为 $M_{2/x}SiF_6$ ，其中 M 是价键为 x 的金属或非金属的阳离子，可选自下述阳离子：NH 4^+ 、烷基铵、K $^+$ 、Na $^+$ 、Li $^+$ 、Ba $^{2+}$ 、Mg $^{2+}$ 、Cd $^{2+}$ 、Cu $^+$ 、Cu $^{2+}$ 、Ca $^{2+}$ 、Cs $^{2+}$ 、Fe $^{2+}$ 、Co $^{2+}$ 、Pb $^{2+}$ 、Mn $^{2+}$ 、Rb $^+$ 、Ag $^+$ 、Sr $^{2+}$ 、Zn $^{2+}$ 、Tl $^+$ 及H $^+$ 等。

20 若在氧化铝基质成形之后沉积硅，这种沉积优选是采用过量的前体水溶液在水介质中进行浸渍的方法。接着除去浸渍溶剂，例如通过干燥和进行空气焙烧，温度例如在 300~900 °C 范围。

25 选自碱或碱土金属的第一组掺杂金属的沉积，可以通过任何技术来完成，并可在催化剂制备的任何阶段进行。当这种沉积是在氧化铝基质成形之后进行时，优选的是采用过量溶液在水性介质中浸渍的方法，接着再干燥除去浸渍溶剂和在空气中进行焙烧，焙烧温度在 300~900 °C。

30 所用的前体组分例如可以是碱和碱土金属的盐类，诸如它们的卤化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、硫酸盐、氟化物及草酸盐。

第二组掺杂金属(镧系)的沉积，可以利用现有技术已知的任何方法来完成，并可在催化剂制备的任何时刻进行。例如，对于在氧化铝或含其它

金属(如果需要)的氧化铝成形之后，沉积的是镧系或稀土元素的情况下，
就可以利用干浸渍法，通过过量溶液浸渍或离子交换法。对于已经成形的
基质，引入这种附加金属元素的优选方法，是在水成介质中用过量的溶液
进行浸渍。为了除去浸渍溶剂，这种浸渍之后紧接着进行干燥和在空气中
于温度例如 300~900 °C 下进行焙烧。

前体组分例如可以是所述元素的卤化物、硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、
硫酸盐、或草酸盐。

第三组由钛、锆、铪、钴、镍及锌构成的掺杂金属，可以按照所有的
已知技术方法沉积在本发明所用催化剂的基质上，并可在催化剂制备的任
何时刻进行。例如，在氧化铝或含有其它金属(如果需要)的氧化铝基质成
形之后沉积这样的元素时，可以采用干浸渍，通过过量溶液浸渍，或离子
交换的方法来完成。对于已经成形的基质，引入这样的附加元素的优选方
法是用过量溶液在水成介质中进行浸渍。为了除去浸渍溶剂，在浸渍之后
紧接着进行干燥和在空气中于如 300~900 °C 下进行焙烧。

硅和至少一种选自钛、锆、铪、钴、镍及锌中的元素，可以彼此单独
地沉积在一种过渡态氧化铝上，或沉积在未成形的基质上(所述的基质包括
0~99%(重)的 η 过渡态氧化铝，余下的为使其数量达到 100% γ 的过渡态氧
化铝)，或再沉积在预成形的基质上，沉积在预成形的基质上属于优选的方
法。

贵金属或铂族金属的沉积，也可以采用传统方法来完成，特别是采用
贵金属化合物或盐的溶液或非溶液浸渍法。可以使用的盐类和化合物类的
实例，可以列举的有氯铂酸、氨合化合物、氯铂酸铵、二羧基二氯化铂、
六羟基铂酸、氯化钯、及硝酸钯。

对于铂的情况，铵合化合物例如可以是通式为 $Pt(NH_3)_6X_4$ 的六胺铂 IV
的盐、通式为 $PtX(NH_3)_5X_3$ 的卤代戊胺铂 IV 盐、通式为 $PtX_4(NH_3)_2X$ 的
四卤代二胺铂盐、通式为 $H(Pt(aca)_2X)$ 的铂与卤代多酮及卤素化合物的络
合物(其中 X 元素为选自包括氯、氟、溴及碘的一种卤素，优选为氯，aca
基团代表衍生于乙酰基丙酮的通式为 $C_5H_7O_2$ 的其余成分)。铂族贵金属的
引入，优选采用借助于上述列举的一种有机金属化合物的水成溶液或有机
溶液的浸渍方法来实现。在可以使用的有机溶剂中，可以列举的如石蜡
烃、环烷烃或芳香烃，以及例如每分子具有 1~12 个碳原子的有机卤代化

合物。可以列举的有正庚烷、甲基环己烷、甲苯及氯仿。也可以使用溶剂混合物。

在引入贵重金属后，优选地是进行干燥和在如温度 400~700 °C 下进行焙烧。

5 贵金属或铂族贵金属的沉积可以发生在催化剂制备过程中的任何时刻。它也可以单独地或同时地与其它组分如助剂金属一起进行沉积。在同时沉积时，可以使用一种含有同时引入了所有组分的溶液进行浸渍。

对于助剂金属的沉积，可以从这些金属的前体化合物诸如这些金属的卤化物、硝酸盐、醋酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐及草酸盐开始，
10 用传统的方法来完成。这些金属任何溶于水、酸或另一种合适溶剂的其它盐或氧化物也适宜作为一种前体化合物。作为这种前体的实例，可列举的有铼酸盐、铬酸盐、钼酸盐、及钨酸盐。可以通过它们的前体化合物水成溶液与氧化铝或氧化铝类的混合物，在成形之前，将助剂金属引入，接着于空气中 400~900 °C 之间进行焙烧。

15 也可以借助于所述金属的有机金属化合物在有机溶剂中的溶液引入助剂金属。在这时，这种沉积优选是在铂族贵金属引入及进行固体焙烧之后进行，接着若需要再用氢气在高温如 300~500 °C 下进行还原。有机金属化合物选自所述助剂金属的络合物，特别是聚酮络合物和烃基金属诸如烷基、环烷基、芳基、烷芳基及和芳烷基金属。有机卤代化合物也可以使用。
20 在助剂金属为锡时，特别可以列举的是四丁基锡；在助剂金属为铅时是四乙基铅；在助剂金属为锢时是三苯基锢。浸渍溶剂可以选自每分子含 6~12 个碳原子的石蜡烃、环烷烃或芳香烃和每分子含 1~12 个碳原子的卤素有机化合物。可以列举的实例有例如正庚烷、甲基环己烷和氯仿。上述的溶剂混合物也可以应用。

25 可以将卤素，例如氯，与另外的金属组分同时引入到催化剂中，如在使用卤化物作为铂族金属、碱或碱土金属的前体化合物时的情况。这种引入可以用含一种酸或一种卤化处理过的盐的水成溶液通过浸渍载体的方法来实现。例如，用盐酸溶液使氯沉积。也可以在含有卤素的有机化合物
30 诸如 CCl_4 、 CH_2Cl_2 及 CH_3Cl 等的存在下于温度 400~900 °C 之间通过焙烧催化剂的方法来引入氯。

自然，至少催化剂的两种组分可以同时引入，例如，从含有它们的前

体化合物的溶液开始。这些组分也可以以任何方式通过各个溶液顺序地引入。对于顺序引入的情况，可进行中间阶段的干燥及/或焙烧。

氧化铝基质的成形可以利用已知催化剂成形技术如挤压、滴注凝聚(drip coagulation)、涂敷、喷雾干燥法或造粒来实现。

5 在优选实施方案中，制备方法的特征在于，它包括下述连续的几个阶段：

a)、 γ 氧化铝或 η 氧化铝的基质或 γ 氧化铝与 η 氧化铝混合物的基质的成形，

b)、在这种基质上沉积硅，

10 c)、可能沉积至少一种掺杂金属，和

d)、同时或顺序地沉积，

- 至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、锑、铅、铼、锰、铬、钼及钨的助剂金属；

- 至少一种选自氟、氯、溴及碘的元素，以及

15 - 至少一种铂族贵金属。

在基质成形和所有组分沉积之后，就可在 300~1000 °C 下进行最后的热处理，它可仅包括优选在温度 400~900 °C 之间的含氧气氛中，优选在有游离氧或空气中进行的单一阶段。这种热处理一般相当于在最后组分沉积之后的干燥-焙烧过程。在基质成形和沉积所有组分之后，辅助热处理是在温度 300~1000 °C 之间，优选 400~700 °C，和含有蒸气及含如卤素氯(若需要)的气体气氛中进行。

这种处理可以在用气体气流穿过的床层中或处于静态气氛中的床层进行。优选为气体气氛含有水，和如需要至少含有一种卤素。水的摩尔含量为 0.05~100%，优选为 1~50%。卤素摩尔含量为 0~20%，和优选为 25 0~10%，再优选为 0~2%。处理时间各种不同，这取决于温度、水蒸气分压和催化剂的量。此时间在 1 分钟至 30 小时之间，优选 1~10 小时是有利的。所用气体气氛是以如空气、氧或诸如氩或氮等惰性气体为基础。

在有水存在下这种高温处理的作用是重要的。如下述实施例所述，硅的存在对在不同再生处理时有防止氧化铝基质比表面积损失的作用，未曾预料的是，对这种催化剂在水存在下实行苛刻热处理，不仅有防止其比表面积损失的效应，同时也改善了其催化性能。

在最后热处理之后，将催化剂置于高温如 300~550 °C 氢气氛下进行活化处理。

于氢气中进行处理的方法包括如在氢气流中缓慢升高温度直至达到最大还原温度，一般在 300~550 °C 之间，优选在 350~450 °C 之间，接着再保持此温度一段时期，一般持续 1~6 小时。

按照本发明，上述催化剂是用于烃类转化反应，尤其是用于汽油重整和生产芳烃。

重整过程使原油蒸馏及/或其它炼制方法的汽油馏份的辛烷值提高成为可能。

生产芳烃的方法提供了用于石油化学(苯、甲苯和二甲苯)的原料。这些方法还有另外一种意义，即可以生产大量的氢，这是炼油厂加氢处理过程必不可少的。

这两种方法在操作条件和进料组成选择上均有所不同。

这些过程所处理的典型进料包含每分子具有 5~12 个碳原子的石蜡烃、环烷烃和芳烃。对于这些进料尤其在密度和重量组成方面还是有限制的。

为了活化这些过程，使用移动床或固定床技术，使烃类进料在温度 400~700 °C 与本发明催化剂进行接触。

一般每单位质量催化剂处理的进料质量流速在 0.1~10 kg/kg•hr 范围。

操作压力可为大气压至 4 MPa。

产生的部分氢气是按照摩尔循环比 0.1~8 加以循环。此含量是以氢气循环量与进料质量流量的摩尔比计。

本发明的另一些特征和优点，在阅读下述实施例时会显得更加清楚，但要理解到的是，实施例所给出的数据是说明性的，而非限制性的。

实施例 1：

此实施例说明一种包括由 γ 氧化铝和 η 氧化铝混合物所形成的基质及其上沉积有硅、氯、锡和铂的催化剂的生产过程。

a) 氧化铝基质的成形

首先，将比表面积 $220\text{m}^2/\text{g}$ 的 γ 氧化铝粉和比表面积 $320\text{m}^2/\text{g}$ 的 η 氧化铝粉(由拜三铝石经焙烧制备)混合制备氧化铝基质。 η 氧化铝的比例为

10% (重). 接着再将此混合物通过挤压成型，再于干燥空气流中 520 °C 下焙烧 3 小时。

b)、硅沉积

经冷却后，将其与原硅酸四乙基酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的乙醇溶液进行接触，5 使硅沉积在焙烧过的基质上。此溶液的浓度为每升溶液 18.5 克硅。在环境温度下搅拌接触 2 小时。而后于负压下蒸发脱出溶剂。再于 120 °C 下干燥浸渍的挤条 15 小时，和在 530 °C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。从而得到一种符合本发明的载体。

c)、铂、锡及氯的沉积

10 下一步，就是在用水成氯化处理过的溶液浸渍的载体上同时沉积铂、锡和氯，水成氯化处理过的溶液每升含有：

0.81 克的 H_2PtCl_6 型的铂，和。

0.96 克的 SnCl_2 型的锡。

15 将此溶液与载体接触 2 小时。经离心分离及在 120 °C 下干燥 4 小时之后，再于 530 °C 下在干燥空气流中焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

d)水热处理

接着在有水及氯存在下进行水热处理。为此目的，在 510 °C 下以对每公斤固体送入流量 $2000 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 的空气处理催化剂 2 小时。此空气含有从固体床层上游预热区注入的水和氯。水与氯的摩尔浓度分别等于 1% 和 0.05%。

所得催化剂的性能数据列于表 1 中。

实施例 2：

25 按照与实施例 1 相同的模式制备一种包括相同组分的催化剂，但不实行水热处理的阶段 d)。所得催化剂的性能数据也列于表 1 中。

对照例： 1

在此对照例中，采用了与实施例 1 相同的操作模式，但在阶段 a)仅用 γ 氧化铝，和均不实施阶段 b)的沉积硅及阶段 d)的水热处理。所得催化剂 30 的性能数据也列于表 1 中。

表 1

催化剂	η 氧化铝的比例 (在基质中% (重))	比表面积 (m^2/g)	铂含量 (%重)	锡含量 (%重)	氯含量 (%重)	硅含量 (%重)
实施例 1	10	228	0.24	0.18	1.13	1.02
实施例 2	10	227	0.25	0.17	1.08	1.04
对照例 1	0	219	0.23	0.18	1.15	0

实施例 3:

在此实施例中，对实施例 1 和 2 及对照例 1 的催化剂按下述规范测试
5 进料烃类的转化率：

20	20 °C 时体积质量	0.736	kg/dm ³
	所要求的辛烷值	~38	
	石蜡烃含量	54.8%(重)	
	环烷烃含量	33.1%(重)	
10	芳烃含量	12.1%(重)	

采用了下述操作条件：

温度	500 °C
总压	1.0MPa
进料质量流率	1.8kg/kg 催化剂
持续时间	100hr

在运行期终止时，用控制焦炭燃烧和调节其氯含量至约 1.10%(重) 的方法，使失活催化剂再生。再生后测定载体比表面积。接着在高温下用氢气活化催化剂，再加入进料开始新的运行期。因此，各催化剂均进行了 5 个操作 - 再生的周期。对应于开始的第一个周期和最后一个周期的比表面积和这两次循环操作 15 小时后记录所得性能数据列于下表 2 中。

表 2

催化剂	周期	比表面积 (m ² /g)	重整产物收率 (%重)	要 求 辛烷值	芳烃收率 (%重)	C4 收率 (%重)
实施例 1	1	228	91.4	98.0	68.3	5.2
	5	225	91.9	97.2	67.2	4.3
实施例 2	1	227	91.2	97.4	67.7	5.2
	5	226	91.6	96.9	66.8	5.1
对照例 1	1	219	90.3	97.2	67.0	5.9
	5	197	91.7	94.8	64.8	5.1

若对实施例 1 及 2 的催化剂的性能与已有技术的催化剂(对照例 1)进行比较, 可以看出, 实施例 1 及 2 催化剂的芳烃收率高, 重整产物辛烷值高。而且也可注意到, 得到这些改进并没有使重整产物收率受到影响。

若考虑经过 5 个周期后的进行情况, 可以看出, 实施例 1 及 2 催化剂的比表面积比已有技术的催化剂的下降得少了许多。这种比表面积较少下降是与能维持较好的芳烃收率和辛烷值同时发生的。

因此, 经过几个周期循环, 本发明的催化剂还能在不改变重整产物的收率条件下稳定地得到较高的辛烷值。

实施例 4:

此实施例说明包括由 γ 氧化铝和 η 氧化铝的混合物形成基质, 其上沉积有硅、氯、钾、铼及铂的催化剂的生产。

15 a)、氧化铝基质的成形

首先, 基质的制备是采用对由拜三铝石焙烧制备的比表面积为 220 m²/g 的 γ 氧化铝粉末及比表面积为 320 m²/g 的 η 氧化铝粉末进行机械混合的方法。 η 氧化铝比例占 30%(重)。接着再对此混合物挤压成型, 和在 520 °C 下于空气流中焙烧 3 小时。

20 b)、硅的沉积

经冷却之后, 将其与原硅酸四乙基酯 $Si(O\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 的乙醇溶液中进行接触, 使硅沉积在焙烧过的基质之上。此溶液的浓度为每升溶液 2.5 克硅。在环境温度下搅拌接触 2 小时。而后于负压下蒸发达出溶剂。再于 120 °C

下对浸渍过的挤条进行干燥 15 小时，和在 530 °C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。

c)、钾的沉积

接着将挤条与含有每升 12.8 克钾的碳酸钾(K_2CO_3)的水溶液进行接触。这种接触在环境温度下进行 1 小时，再于 120 °C 下干燥 15 小时，和在 530 °C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。

d)、铂及氯的沉积

铂和部分氯是用氯化处理过的水成溶液通过浸渍方法同时沉积在此载体上的，每升氯化处理过的水成溶液含有：

10 8.20 克的 HCl 型的氯，和

1.00 克的 H_2PtCl_6 型的铂。

保留此溶液与载体接触 2 小时。经离心分离及在 120 °C 下干燥 4 小时之后，和于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

e)、铼及氯的沉积

15 铼及其余的氯是用氯化处理过的水成溶液通过浸渍的方法同时沉积的，每升氯化处理过的水成溶液含有：

4.20 克的 HCl 型的氯，和

1.50 克的 $ReCl_3$ 型的铼。

干燥之后，再于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 2 小时。

20 f)、水热处理

水热处理是在有水及氯存在下完成的。为此在 510 °C 下按每公斤固体产物通入流量 $2000dm^3/hr$ 的空气处理此催化剂 2 小时。此空气含有从固体床床层上游预热区注入的水及氯。水与氯的摩尔浓度分别为 1% 至 0.05%。

所得催化剂的性能数据列于表 3 之中。

25

实施例 5：

按照实施例 4 中的同样的操作模式制备包括相同组分的催化剂，但阶段 c)，浸渍溶液含有 6.4 克/升的钾和不实行水热处理阶段 e)。

所得催化剂的性能数据也列于表 3 中。

30

对照例 2

在此对照例中，采用与实施例 4 相同的操作模式，但在阶段 a) 中仅用

γ 氧化铝，和不实行在阶段 b) 及 c) 中的沉积硅和钾，以及不实行水热处理阶段 e).

所得催化剂的性能数据也列于表 3 中。

5 实施例 6：

此实施例说明包括由 γ 氧化铝和含有 8% η 氧化铝形成的混合物基质的催化剂生产，其上沉积有硅、氯、钾、锡、和铂。

10 其制备采用与实施例 4 中的相同操作模式，在阶段 a) 利用 8%(重) 的 η 氧化铝，不经过 d) 及 e) 阶段，采用以一种水成氯化处理过的溶液通过浸渍的方法同时沉积铂、锡及氯的单一阶段，每升水成氯化处理过的溶液含有：

0.81 克的 H_2PtCl_6 型的铂，和

0.96 克的 $SnCl_2$ 型的锡。

15 将此溶液与载体保留接触 2 小时。经离心分离及在 120 °C 下干燥 4 小时之后，再于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

接着在水及氯存在下按实施例 4 中的阶段 f) 进行水热处理。

所得催化剂的性能数据列于表 3 中。

6 实施例 7：

20 采用与实施例 6 中的相同操作模式制备包括相同组分的一种催化剂，但阶段 c)，浸渍溶液含有 6.4 克/升的钾，和不实行在有水及氯存在下的最后水热处理。

所得催化剂的性能数据列于表 3 中。

7 对照例 3：

在此对照例中，采纳与实施例 6 相同的操作模式，但在阶段 a) 中仅用 γ 氧化铝，和不实行在阶段 b) 及 c) 中的硅及钾的沉积，和不实行在最后阶段 f) 如实施例 1 中在有水及氯存在下的水热处理。

所得催化剂的性能数据也列于表 3 中。

表 3

催化剂 比例基质 %(重)	η 氧化铝 (m ² /g)	比表面积	铂含量 %(重)	锡含量 %(重)	铼含量 %(重)	氯含量 %(重)	硅含量 %(重)	钾含量 %(重)
实施例 4	30	237	0.25	0	0.47	1.17	0.045	0.23
实施例 5	30	238	0.24	0	0.50	1.07	0.045	0.12
对照例 2	0	216	0.23	0	0.48	1.12	0	0
实施例 6	8	227	0.22	0.18	0	1.14	0.13	0.76
实施例 7	8	225	0.25	0.16	0	1.06	0.15	0.34
对照例 3	0	219	0.23	0.18	0	1.15	0	0

实施例 8：

在此实施例中，采用下述规范对实施例 4 及 5 和对照例 2 的烃类进料的转化率进行检测：

5	20 °C 体积质量	0.742kg/dm ³
	要求的辛烷值	~41
	石蜡烃含量	52.2 %(重)
	环烷烃含量	32.4 %(重)
	芳烃含量	15.4 %(重).

10 采用的操作条件如下：

温度	500 °C
总压	1.5 MPa
进料质量流率	2.0 kg/kg 催化剂 · hr
持续时间	100 hr

15 催化剂的性能数据记录于下表 4 中，并以重整产物的重量收率和要求辛烷值数来表示。

表 4

催化剂	重整产物收率 %(重)	氢气收率 %(重)	芳烃收率 %(重)	C4 收率 %(重)	C4 / 芳烃比
实施例 4	85.1	3.2	60.2	11.7	0.19
实施例 5	84.7	3.3	60.8	12.0	0.20
对照例 2	83.9	3.0	60.0	13.1	0.22

若一方面，在实施例 4 催化剂和对照例 2 催化剂之间进行性能比较，另一方面又在实施例 5 与对照例 2 催化剂的性能之间进行比较，可以看出，实施例 4 及实施例 5 的催化剂性能比已有技术的催化剂(对照例 2)性能有明显的改善。

5 事实上，在对实施例 4 及 5 两种催化剂的测定中所得轻质裂化产物 C4 收率明显地低于对照例 2 的催化剂的结果。

因此，可以看出，裂化产物 C4 对芳烃收率比，在表中称为 C4/芳烃比，对于本发明的两种催化剂都是较低的。这个比例越低，催化剂对要求的芳烃产物选择性变得越高。

10 与实施例 2 进行比较，实施例 4 及 5 含有 η 氧化铝、硅和钾的催化剂性能比对照例 2 的有改进，值得注意的是，它对于裂化产物选择性较低，因此改善了芳烃产物的选择性。

实施例 9：

15 此实施例中，在下述规范下对实施例 6 及 7 和对照例 3 的催化剂进料烃类转化率进行检测：

20	20 °C 体积质量	0.736kg/dm ³
	要求的辛烷值	~38
	石蜡烃含量	54.8 %(重)
20	环烷烃含量	33.1 %(重)
	芳烃含量	12.1 %(重).

采用的操作条件如下：

25	温度	495 °C
	总压	0.75 MPa
	进料质量流率	1.8 kg/kg 催化剂
	持续时间	100 hr

运行期结束，通过控制焦炭燃烧和调节其氯含量至约 1.10%(重)的方法，使失活催化剂再生。再生后测定载体比表面积。催化剂在高温下用氢气活化后，注入进料开始新的周期。因此，各催化剂均进行了 5 个操作—再生周期。相应于开始的第一和最后的一个周期的比表面积及在这两个周期操作 15 小时后所得的性能数据记录于下表 5 中。

表 5

催化剂	周期	比表面积 (m ² /g)	重整产物收率(%重)	要求 辛烷值	芳烃收率 (%重)	C4 收率 (%重)
实施例 6	1	227	91.2	97.9	68.2	5.5
	5	220	92.1	96.8	67.3	4.7
实施例 7	1	225	91.2	97.6	67.9	5.4
	5	213	91.5	96.5	66.5	5.3
对照例 3	1	219	90.7	97.5	67.2	6.0
	5	198	91.6	95.4	65.1	5.2

若对实施例 6 及 7 的催化剂的性能与已有技术催化剂(对照例 3)进行比较可以看出，实施例 6 及 7 的催化剂的芳烃收率较高，重整产物辛烷值较高。而且也可注意到，得到这些性能的改进并没有使重整产物的收率受到影响。

现在若考虑 5 个周期后的变化，可以看出，实施例 6 及 7 催化剂的比表面积比已有技术的催化剂的下降少了许多。这种较少比表面积的下降是与能维持较好的芳烃收率和辛烷值同时发生的。

10 实施例 10：

此实施例说明包括由 γ 氧化铝和 η 氧化铝形成混合物基质的催化剂的生产，其上沉积有硅、氯、镧、铼和铂。

a) 氧化铝基质的成形

首先，基质的制备是采用对比表面积为 220 m²/g 的 γ 氧化铝粉末及由拜三铝石焙烧过的比表面积为 320 m²/g 的 η 氧化铝粉末进行机械混合的方法。 η 氧化铝占的比例为 40%(重)。接着再对此混合物通过挤压成型，和在 520 °C 下于空气流中焙烧 3 小时。

b) 硅的沉积

经冷却之后，将其与原硅酸四乙基酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的乙醇溶液进行接触，使硅沉积在焙烧过的基质之上。此溶液的浓度为每升溶液 2.5 克硅。在环境温度下搅拌接触 2 小时。而后于负压下蒸发脱出溶剂。再于 120 °C 下对浸渍过的挤条进行干燥 15 小时，和在 530 °C 下于干燥空气流中焙烧 2 小时。

97.1.1.1

c)、镧的沉积

接着将挤条与每升含有 42 克镧的硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)水溶液进行接触。此种接触在环境温度下进行 1 小时，再对挤条于 120°C 下干燥 15 小时，在 530°C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。

5 d)、铂及氯的沉积

铂和部分氯是通过氯化过的水成溶液同时沉积在此载体上的，每升氯化过的水成溶液含有：

8.20 克的 HCl 型的氯，和

1.00 克的 H_2PtCl_6 型的铂。

10 将此溶液与载体保留接触 2 小时。经离心分离及在 120°C 下干燥 4 小时之后，再于 530°C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

e)、铼及氯的沉积

铼及其余的氯是用氯化处理过的水成溶液通过浸渍的方法同时沉积的，每升氯化处理过的水成溶液含有：

15 4.20 克的 HCl 型的氯，和

1.50 克的 ReCl_3 型的铼。

干燥之后，再于 530°C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 2 小时。

f)、水热处理

接着，在有水及氯存在下进行水热处理。为此，在 510°C 下按每公斤 20 固体产物送入流量为 $2000 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 的空气处理此催化剂 2 小时。此空气含有从固定床层上游预热区注入的水及氯。水与氯的摩尔浓度分别为 1% 至 0.05%。

所得催化剂的性能数据列于表 6 之中。

25 实施例 11：

采用与实施例 10 中的相同操作模式制备包括相同组分的催化剂，但阶段 c)，浸渍溶液含有 21 克/升的镧，和不实行 f) 阶段的水热处理。

所得催化剂的性能数据也列于表 6 中。

30 实施例 12：

此实施例说明包括由 γ 氧化铝形成的基质和其上沉积有硅、氯、镧、

铼及铂的催化剂的生产。

其制备采用与实施例 10 中的相同操作模式，但不经过阶段 f)。在阶段 a)仅用 γ 氧化铝，和在阶段 b)按照与实施例 10 同样的条件进行，但硅溶液浓度为 3.2 g/l。阶段 c)、d)及 e)按实施例 10 一样实行。所得催化剂的 5 性能数据列于表 6 中。

实施例 13：

采用与实施例 12 中的相同操作模式制备包括同样组分的催化剂，但与实施例 10 中的(阶段 f)相同的条件下进行一次水热处理。

10 所得催化剂的氯含量为 1.08% (重)。

对照例 4：

在此对照例中，采用与实施例 10 相同的操作模式，但在阶段 a)中仅用 γ 氧化铝，和不实行在阶段 b)及 c)中硅及铼的沉积，和不实行在阶段 f)的水热处理。

15 所得催化剂的性能数据也列于表 6 中。

实施例 14：

此实施例说明包括由 γ 氧化铝和含有 12% 的 η 氧化铝混合物成形的基质和其上沉积有硅、氯、铼、锡和铂的催化剂的生产。

20 其制备采用与实施例 10 中的相同操作模式，在阶段 a)利用 12%(重)的 η 氧化铝和用水成氯化处理过的溶液通过浸渍的方法同时沉积铂、锡和氯的单一阶段，代替阶段 d)及 e)，每升水成氯化处理过的溶液含有：

0.81 克的 H_2PtCl_6 型的铂，和

0.96 克的 $SnCl_2$ 型的锡。

25 将此溶液与载体保持接触 2 小时。经离心分离及在 120 °C 下干燥 4 小时之后，再于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

接着在水及氯存在下按实施例 10 中的阶段 f)进行水热处理。但操作在 500 °C 下和所用水及氯的摩尔浓度分别为 1.5% 及 0.02%。

所得催化剂的性能数据列于表 6 中。

30

实施例 15：

采用与实施例 14 中的相同操作模式制备包括同样组分的催化剂，但在阶段 c)，浸渍溶液含有 21 克/升的镧，和不实行有水及氯存在下的最后水热处理阶段 f)。

所得催化剂的性能数据也列于表 6 中。

5 对照例 5：

在此对照例中，采用与实施例 14 相同的操作模式，但在阶段 a)中仅用 γ 氧化铝，和在阶段 b)及 c)硅及镧的沉积及在阶段 f)中如实施例 14 一样的有水及氯存在下的最后水热处理均不实行。

所得催化剂的性能数据也列于表 6 中。

10

表 6

催化剂	η 氧化铝基质的%(重)	比表面积 (m^2/g)	铂含量 %(重)	锡含量 %(重)	铼含量 %(重)	氯含量 %(重)	硅含量 %(重)	镧含量 %(重)
实施例 10	40		0.23	0	0.24	1.18	0.028	0.47
实施例 11	40		0.22	0	0.24	1.09	0.028	0.11
实施例 12	0		0.24		0.23	1.05	0.035	0.43
对照例 4	0		0.23	0	0.25	1.12	0	0
实施例 14	12	229	0.24	0.16	0	1.13	0.11	1.70
实施例 15	12	231	0.24	0.16	0	1.08	0.13	0.82
对照例 5	0	219	0.25	0.18	0	1.15	0	0

实施例 16：

此实施例中，对实施例 10 及 13 和对照例 4 的催化剂按下述规范下进行进料烃类转化率的检测：

20 °C 体积质量	0.742kg/dm ³
要求的辛烷值	~41
石蜡烃含量	52.2 %(重)
环烷烃含量	32.4 %(重)
芳烃含量	15.4 %(重)

采用的操作条件如下：

温度 490 °C

总压

1.4 MPa

进料质量流率

3.0 kg/kg 催化剂 · hr

催化剂的性能数据记录于下表 7 中，而且是以所要求的重整产物收率(重量)和辛烷值来表示。

5

表 7

催化剂	重整产物 收率(%重)	氢(%重)气 收率	芳烃收率 (%重)	C4 收率 (%重)	C4/芳烃比
实施例 10	86.0	3.2	58.9	10.8	0.18
实施例 11	85.2	3.2	59.2	11.6	0.20
实施例 12	84.8	3.1	58.7	12.1	0.20
实施例 13	85.7	3.2	58.8	11.1	0.19
对照例 4	84.4	3.0	58.4	12.6	0.22

若对实施例 10 的催化剂的性能与已有技术催化剂(对照例 4)进行比较，又对实施例 11 的催化剂与对照例 4 进行比较，可注意到的是，实施例 10 及 11 催化剂的性能比已有技术的催化剂(对照例 4)有了明显的改进。

10 事实上，对实施例 10 及 11 的两种催化剂检测所得的轻质裂化产物 C4 的收率非常明显地低于对照例 4 催化剂所得出的结果。

因此，可以看出，按照本发明两种催化剂的裂化产物 C4 收率对芳烃产物收率之比(在上表中称为 C4-芳烃比)是较低的。这个比值降低，所要求的催化剂对芳烃产物选择性升高。

15 除与对照例 4 的催化剂进行比较外，实施例 10 及 11 含有 η 氧化铝、硅和镧的催化剂性能比对照例 4 的有所改进，值得注意的是，它对于裂化产物选择性较低，因此对芳烃产物生产的选择性改善。

若对实施例 12 及 13 的催化剂的性能之间进行比较，可以看出，实施例 13 的催化剂比实施例 12 的催化剂的性能有所改进。

20 事实上，实施例 13 的催化剂的裂化产物 C4-的收率明显较低，而芳烃收率明显较高。裂化产物 C4-对芳烃产物收率之比(在上述表中称为 C4-芳烃比)对于实施例 13 的催化剂是较低的。这个比值降低，催化剂所要求的芳烃的选择性会升高。

实施例 12 及 13 的催化剂还含有硅和镧。此外，实施例 13 的催化剂还

受到过水热处理。这就使它比实施例 12 的催化剂的性能有所改进，尤其值得关注的是其裂化选择性较低的，因而对芳烃的选择性也有所改进。

实施例 17：

5 在此实施例中，按照下述规范对实施例 14 及 15 和对照例 5 的烃类进料的转化率进行检验：

20	℃ 体积质量	0.736kg/dm ³
	要求的辛烷值	~38
	石蜡烃含量	54.8 %(重)
10	环烷烃含量	33.1 %(重)
	芳烃含量	12.1 %(重).

采用的操作条件如下：

15	温度	500 ℃
	总压	0.4 MPa
	进料质量流率	2.0 kg/kg 催化剂
	持续时间	100 hr

运行期结束，通过控制焦炭燃烧和调节其氯含量至约 1.10%(重)的方法使失活催化剂再生。再生后，测定载体的比表面积。接着将催化剂在高温下用氢气加以活化后，注入进料开始新的周期。因此，各催化剂均进行了 5 个操作—再生周期。相应于开始的第一个和最后的一个周期的比表面积及在这两个周期操作 15 小时后所得的性能数据记录于下表 8 中。

表 8

催化剂	周期	比表面积 (m ² /g)	重整产物收率 %(重)	要求辛烷值	芳烃收率 %(重)	C4 收率 %(重)
实施例 14	1	229	90.0	101.0	71.7	6.5
	5	224	90.8	100.1	71.1	5.7
实施例 15	1	231	89.2	101.4	71.8	7.2
	5	222	90.2	100.3	70.8	6.4
对照例 5	1	219	88.2	100.9	70.5	8.5
	5	194	89.4	98.6	67.8	7.5

若对实施例 14 及 15 的催化剂的性能与已有技术的催化剂(对照例 5)

的进行比较，可以看出，实施例 14 及 15 的催化剂的芳烃收率较高，重整产物辛烷值较高。也可以看出，得到这些改进并没有使重整产物的收率受到影响。

现在考虑经过 5 个周期后的变化，可以看出，实施例 14 及 15 的催化剂的比表面积与已有技术的催化剂的相比下降得非常少。表面积下降较少是与能较好维持芳烃收率和辛烷值数同时发生的。

实施例 18：

此实施例说明包括由 γ 氧化铝和 η 氧化铝形成混合物基质的催化剂的生产，其上沉积有硅、氯、锆、铼和铂。

a) 氧化铝基质的成形

首先，基质的制备是采用对比表面积为 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 γ 氧化铝粉末及比表面积为 $320 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 η 氧化铝粉末(由拜三铝石焙烧过得到)进行机械混合的方法。 η 氧化铝的比例占 20%(重)。接着将此混合物通过挤压成型，和在 520°C 下干空气流中焙烧 3 小时。

b) 硅的沉积

经冷却之后，将其与原硅酸四乙基酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的乙醇溶液进行接触，使硅沉积在焙烧过的基质之上。此溶液的浓度为每升溶液 2.5 克硅。在环境温度下搅拌接触 2 小时。而后于负压下蒸发脱出溶剂。再于 120°C 下对浸渍过的挤条进行干燥 15 小时，和在 530°C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。

c) 锆的沉积

接着将挤条与含有 26.7 克锆/升的二氯化氧化锆($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)水溶液进行接触。此种接触在环境温度下进行 1 小时，再对此经过浸渍的基质于 120°C 下干燥 15 小时，于在 530°C 下干燥空气流中焙烧 2 小时。

d) 铂及氯的沉积

铂和部分氯是用氯化处理过的水成溶液通过浸渍同时沉积在此载体上的，每升氯化处理过的水成溶液含有：

8.20 克的 HCl 型的氯，和

30 1.00 克的 H_2PtCl_6 型的铂。

将此溶液与载体保持接触 2 小时。经离心分离及在 120°C 下干燥 4 小

时之后，再于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

e) 镍及氯的沉积

而后，通过氯化处理过的水成溶液浸渍的方法同时沉积镍及其余的氯，每升氯化处理过的水成溶液含有：

- 5 4.20 克的 HCl 型的氯，和
 1.50 克的 ReCl_3 型的镍。

干燥之后，再于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 2 小时。

f) 水热处理

接着在有水及氯存在下进行水热处理。为此按每公斤固体产物送入流量为 $2000 \text{ dm}^3/\text{hr}$ 的空气在 510 °C 下处理此催化剂 2 小时。此空气含有从固体床层上游预热区注入的水及氯。水与氯的摩尔浓度分别为 1% 至 0.05%。

所得催化剂的性能数据列于表 9 之中。

实施例 19：

15 按照实施例 18 中的相同操作方法制备包括相同组分的催化剂，但在阶段 c)，浸渍溶液含有 13.3 克/升的锆，和不实行阶段 f) 的水热处理。
 所得催化剂的性能数据也列于表 9 中。

对照例 6：

在此对照例中，采用与实施例 18 相同的操作模式，但在阶段 a) 中仅 20 用 γ 氧化铝，和不实行在阶段 b) 及 c) 硅及锆的沉积和不实行在阶段 f) 的水热处理。

所得催化剂的性能数据也列于表 9 中。

实施例 20：

25 此实施例说明包括由 γ 氧化铝和含有 8% 的 η 氧化铝的混合物成形的基质和其上沉积有硅、氯、锆、锡和铂的催化剂的生产。

其制备采用与实施例 18 中的相同操作模式，在阶段 a) 利用 8% (重) 的 η 氧化铝，采用以水成氯化处理过的溶液浸渍的方法同时沉积铂、锡及氯的单一阶段代替 d) 及 e) 阶段，每升水成氯化处理过的溶液含有：

- 30 0.81 克的 H_2PtCl_6 型的铂，和
 0.96 克的 SnCl_2 型的锡。

将此溶液与载体保持接触 2 小时。经离心分离及在 120 °C 下干燥 4 小时之后，于 530 °C 下用干燥空气流焙烧此浸渍过的载体 3 小时。

接着在水及氯存在下按实施例 18 中的阶段 f) 进行水热处理。
所得催化剂的性能数据列于表 9 中。

5

实施例 21：

采用与实施例 20 中的相同操作模式制备包括相同组分的催化剂，但在阶段 c)，浸渍溶液含有 13.3 克/升的锆，和不实行有水及氯存在下的最后水热处理。

10 所得催化剂的性能数据也列于表 9 中。

对照例 7：

在此对照例中，采纳与实施例 20 相同的操作模式，但在阶段 a) 中仅用 γ 氧化铝，和在阶段 b) 及 c) 不沉积硅及锆和在最后阶段不实行水热处理。

15 所得催化剂的性能数据也列于表 9 中。

表 9

催化剂	η 氧化 铝基质 的%(重)	比表面积 (m ² /g)	铂含量 %(重)	锡含量 %(重)	铼含量 %(重)	氯含量 %(重)	硅含量 %(重)	锆含量 %(重)
实施例 18	20		0.24	0	0.26	1.16	0.032	0.51
实施例 19	20		0.23	0	0.23	1.05	0.032	0.15
对照例 6	0		0.23	0	0.25	1.12	0	0
实施例 20	8	223	0.22	0.17	0	1.12	0.12	1.72
实施例 21	8	226	0.25	0.15	0	1.05	0.14	0.85
对照例 7	0	219	0.24	0.18	0	1.15	0	0

实施例 22：

20 在此实施例中，按照下述规范对实施例 18 及 19 和对照例 6 的烃类进
料的转化率进行检测：

20 °C 体积质量

0.742kg/dm³

要求的辛烷值	~41
石蜡烃含量	52.2%(重)
环烷烃含量	32.4 %(重)
芳烃含量	15.4%(重).

5 采用的操作条件如下:

温度	505 °C
总压	1.3MPa
进料质量流率	4.0 kg/kg 催化剂 · hr
持续时间	100 hr

10 催化剂性能数据记录于下表 10 中，并以所要求的重整产物的重量收率和辛烷值表示。

表 10

催化剂	重整产物 收率(%重)	氢气收率 (%重)	芳烃收率 (%重)	C4 收率 (%重)	C4/芳烃比
实施例 18	86.0	3.2	60.4	10.8	0.18
实施例 19	85.2	3.2	61.1	11.5	0.19
对照例 6	84.4	3.0	59.8	12.8	0.21

15 若对实施例 18 的催化剂的性能与对照例 6 已有技术的催化剂进行比较，又对实施例 19 的催化剂与对照例 6 进行比较，可注意到的是，实施例 18 及 19 催化剂的性能比已有技术的催化剂(对照例 6)有了明显的改进。

事实上，实施例 18 及 19 两种催化剂检测时所得轻质裂化产物 C4 的收率非常明显地低于对照例 6 催化剂所得出的结果。

因此，可以看出，实施例 18 及 19 两种催化剂的裂化产物 C4 收率对芳烃产物收率之比(在上表中称为 C4-/芳烃比)是较低的。这个比值降低，对催化剂所要求的芳烃产物选择性升高。

与对照例 6 的催化剂进行比较，实施例 18 及 19 还含有 η 氧化铝、硅和锆的催化剂性能比对照例 6 的有所改进，值得注意的是，它对于裂化产物选择性较低，因此改善了对芳烃产物的选择性。

25

实施例 23：

97.12.31

在此实施例中，按照下述规范对实施例 20 及 21 和对照例 7 的烃类进料的转化率进行检测：

20	℃ 体积质量	0.742kg/dm ³
	要求的辛烷值	~41
5	石蜡烃含量	44.2%(重)
	环烷烃含量	39.4 %(重)
	芳烃含量	16.4%(重).

采用的操作条件如下：

10	温度	505 ℃
	总压	0.75Mpa
	进料质量流率	2.5 kg/kg 催化剂
	持续时间	100 hr

运行期结束，通过控制焦炭燃烧和调节其氯含量至约 1.10%(重)的方法使失活催化剂再生。再生后测定载体比表面积。接着将催化剂在高温下用氢气加以活化后，注入进料开始新的周期。因此，各催化剂均进行了 5 个操作 - 再生周期。相应于开始的第一个和最后的一个周期的比表面积及在这两个周期操作 15 小时后所得的性能数据记录于下表 11 中。

表 11

催化剂	周期	比表面积 (m ² /g)	重整产物收率 %(重)	要求辛 烷值	芳烃收率 %(重)	C4 收率 %(重)
实施例 20	1	223	89.7	102.1	73.3	6.6
	5	212	90.7	100.7	71.9	5.8
实施例 21	1	226	90.4	101.9	73.6	5.9
	5	209	90.7	100.5	71.6	5.7
对照例 7	1	219	89.2	102.0	72.8	7.3
	5	196	90.2	100.2	70.7	6.4

若对实施例 20 及 21 的催化剂的性能和与已有技术的催化剂(对照例 7)的进行比较，可以看出，实施例 20 及 21 的催化剂的芳香烃收率较高，重整产物辛烷值较高。也可以看出，得到这些改进并没有使重整产物的收率受到影响。

现在考虑经过 5 个周期后的变化，可以看出，实施例 20 及 21 的催化剂比表面积与已有技术的催化剂的相比，下降得非常少。这种较小的下降是与能够维持较好芳烃收率和辛烷值同时发生的。

因此，在选择性和反应周期的稳定性方面，本发明方法能使烃类转化
5 为芳烃组分的结果有明显改善。