



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109569714 B

(45) 授权公告日 2021.11.16

(21) 申请号 201710901178.7

(22) 申请日 2017.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109569714 A

(43) 申请公布日 2019.04.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
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 王子健 于中伟 马爱增 孙义兰

(51) Int. Cl.
B01J 29/80 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C10G 35/095 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101747933 A, 2010.06.23
CN 106552663 A, 2017.04.05
CN 101376823 A, 2009.03.04
CN 101570698 A, 2009.11.04
CN 103623862 A, 2014.03.12
CN 1814712 A, 2006.08.09
CN 101314731 A, 2008.12.03
CN 101172250 A, 2008.05.07
CN 101538184 A, 2009.09.23
CN 106190297 A, 2016.12.07
WO 2009148773 A1, 2009.12.10
US 2003040426 A1, 2003.02.27

吕明智等. 稀土改性HZSM-5催化剂上石脑油
馏分非临氢芳构化制取高辛烷值汽油.《四川大
学学报(自然科学版)》.2011,第48卷(第2期),第
410-414页.

审查员 李爽

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种费托合成石脑油转化催化剂及其制备
方法

(57) 摘要

一种费托合成石脑油转化催化剂,包括载体
和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:VA
族元素氧化物0.5~15.0质量%,氧化镍0.5~
10.0质量%,稀土元素氧化物0.1~3.0质量%,
所述的载体包括10~60质量%的ZSM-5沸石、10
~60质量%的Beta沸石和5~40质量%的氧化
铝。该催化剂可将费托合成石脑油在非临氢状态
下转化为高辛烷值汽油组分和优质液化气,单程
反应周期长,再生性能好。

1. 一种费托合成石脑油转化催化剂,包括载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:

VA族元素氧化物 0.5~15.0质量%,
氧化镍 0.5~10.0质量%,
稀土元素氧化物 0.1~3.0质量%,

所述的载体包括10~60质量%的ZSM-5沸石、10~60质量%的Beta沸石和5~40质量%的氧化铝。

2. 按照权利要求1所述的催化剂,其特征在于所述的载体包括15~55质量%的ZSM-5沸石、15~55质量%的Beta沸石和8~35质量%的氧化铝。

3. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于催化剂的活性组分含量如下:

VA族元素氧化物 0.5~5.0质量%,
氧化镍 1.0~5.0质量%,
稀土元素氧化物 0.1~3.0质量%。

4. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的VA族元素为磷、铈或铋。

5. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的稀土元素氧化物选自镧、铈、镨和钕氧化物中的至少一种。

6. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的稀土元素氧化物为混合稀土氧化物。

7. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的ZSM-5沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20~150。

8. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的Beta沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为40~150。

9. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于所述的氧化铝为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

10. 按照权利要求1或2所述的催化剂,其特征在于费托合成石脑油中含15~90质量%的烯烃、1~20质量%的含氧化合物。

11. 一种权利要求1所述催化剂的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将氢型ZSM-5沸石、氢型Beta沸石和 Al_2O_3 的前身物混合,加入胶溶剂溶液搅拌、捏合,然后挤条成型,干燥、焙烧得到载体;

(2) 将载体在450~700℃进行水蒸汽处理,

(3) 将水蒸汽处理后的载体先用含VA族元素的化合物溶液浸渍,再用含镍化合物溶液浸渍,然后用含稀土元素的化合物的溶液浸渍,每次浸渍后所得固体均需干燥,最后一次浸渍后所得固体干燥后焙烧。

12. 按照权利要求11所述的方法,其特征在于(1)步所述的胶溶剂为硝酸和/或有机酸,所述的焙烧温度为500~650℃。

13. 按照权利要求11所述的方法,其特征在于(2)步水蒸汽处理后载体的 α 值为10~100。

14. 按照权利要求11所述的方法,其特征在于(3)步所用含VA族元素的化合物为磷酸、硝酸铈或乙酸铋,所述的含稀土元素的化合物为混合稀土的氯化物或硝酸盐,含镍化合物为硝酸镍或硫酸镍。

15. 按照权利要求11所述的方法,其特征在于(3)步所述的焙烧温度为500~600℃。

一种费托合成石脑油转化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明为一种催化剂及制备方法,具体地说,是一种费托合成石脑油转化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 中国是一个富煤贫油少气的国家,随着世界石油资源的日趋短缺和人们对环保要求的不断提高,由煤、天然气经费托(F-T)合成技术生产无硫、无氮、低芳的清洁液体燃料已成为业内广为关注的焦点。虽然F-T合成技术已实现工业化,在F-T合成粗油品加工催化剂和加工技术方面的研究报道甚少,究其原因主要有两方面:一方面虽然F-T合成粗产物与原油有很大差异,但许多现有成熟的石油加工技术仍可被借鉴,如:加氢技术、裂解技术、重整技术和分离技术等;另一方面F-T合成粗油品的许多特性仍不能被众多研究者所认知。

[0003] 由于低温F-T合成(LTFT)和高温F-T合成(HTFT)的工艺路线不同,其产物分布也有较大差别。高温法工艺的操作温度约为350℃,采用流化床反应器,合成的主要产物是石脑油,同时得到较多的低碳烯烃,可作为化工原料。低温法工艺的操作温度约为250℃,采用浆态床及固定床反应器,主要产物是柴油和蜡,同时副产少量的低碳烯烃及石脑油。随着各国对环境保护的日益重视,不仅对车用燃料中的硫、氮和芳烃含量提高了要求,油品中的烯烃也引起了研究者的关注。由于高温F-T合成与低温F-T合成石脑油馏分中均含有大量烯烃和含氧化合物,不易直接作为车用燃料,需要通过进一步处理得到高附加值化工产品或高品质汽油组分。

[0004] 目前,在F-T合成石脑油馏分中,除1-己烯、1-辛烯可以分离出来生产高价值的PAO产品之外,其他组分只能通过加氢精制处理后进入重整装置生产汽油,此方法氢耗很高,含氧化合物损失,烯烃饱和后大部分为直链烷烃,芳潜很低,经济效益很差。F-T合成石脑油含有大量的烯烃组分和少量含氧化合物,可以作为生产芳烃或汽油的原料。因此,可以考虑将F-T合成石脑油通过芳构化反应在液相损失较小的情况下生产汽油馏分,适当的降低汽油的烯烃含量、提高异构烷烃和芳烃含量,同时使含氧化合物反应生成汽油和水,从而改善汽油品质,可作为高辛烷值调和组分或汽油产品直接出厂。但是因为高烯烃含量汽油转化积碳量极高,需要催化剂具有很好的抗积碳性能,含氧化合物反应需要催化剂具有优良的水热稳定性,所以对于此原料芳构化反应催化剂应具有相应的特点和性能。

[0005] 《炼油技术与工程》2006年第36卷第1期报道了“费-托合成油品的加工利用”的研究论文,介绍了费-托合成油品的性质及其各馏分的加工利用途径。高温法F-T合成的主要产物是汽油,同时有较多的低碳烯烃;低温法F-T合成的主要产物是柴油和蜡,同时副产少量烯烃和化学品。F-T合成油品的石脑油馏分其烷烃含量高,杂质含量少,虽不适于作汽油馏分,但可作优质的乙烯厂原料。

[0006] 《燃料化学学报》2009年第37卷第6期报道了“F-T合成油品加工技术的研究进展”的研究论文,对近年F-T合成粗油品加工技术研究进行了综述。依据F-T合成产物的特点,F-T合成产品通过叠合、加氢、加氢裂解、氧化和羰基化等过程可生产诸多的高品质溶剂油、润

滑油、燃油和化学品,现有的石油加工技术和催化剂仍需针对F-T合成油品的特点进行改善和优化。

[0007] 《太原理工大学学报》2012年第43卷第3期报道了“高、低温费托合成联产中烯烃的加工利用”的研究论文。烯烃为高、低温F-T合成联产产品中增值潜力比较显著的一级产品,包括乙烯、丙烯、丁烯和直链 α -烯烃,以其为原料,优选以高品质润滑油、 $C_4\sim C_{10}$ 直链 α -烯烃生产PAO、聚丙烯为最终目标产品。

[0008] 针对F-T合成生成油已授权或公开的专利,主要是围绕费托合成生成油加氢处理方面的技术,包括费托合成石脑油、柴油、蜡等馏分的加氢饱和、脱除杂质等工艺或催化剂。目前没有单独以费托合成石脑油或部分柴油为原料不经过加氢处理,直接转化生成汽油或柴油馏分方面的技术工艺及相关的催化剂专利。

[0009] 以轻烃或常规石脑油为原料生产汽油或芳烃的专利较多,CN98101358.9公开了一种轻烃芳构化催化剂及其制备方法,催化剂中含有Zn、混合稀土和HZSM-5组分,催化剂组成为Zn 0.8~3.5重%,混合稀土氧化物0.2~1.5重%,载体95.0~99.0重%,载体由50~80重%的HZSM-5沸石和20~50重%的 γ -氧化铝组成,混合稀土中含有镧、铈、镨、钕等元素。

[0010] CN00122835.8公开了一种轻烃芳构化催化剂及其制法,催化剂包括了HZSM-5沸石、ZnO、粘结剂以及一种VA或VIB族金属氧化物,所述金属氧化物为铋、铋或钨的氧化物,粘结剂为氧化铝或氧化硅。

[0011] CN02143362.3公开了一种催化裂化汽油非临氢芳构化和脱硫的方法,采用的催化剂中分子筛可以为ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35、MCM-22、Y和Beta型的一种或几种,并含有稀土元素、第VIB、VIII族元素、卤族元素、Mg、Zn、P、Na的一种或几种,含量为0.01~20%。

发明内容

[0012] 本发明的目的是提供一种费托合成石脑油转化催化剂及其制备方法,该催化剂可将费托合成石脑油在非临氢状态下转化为高辛烷值汽油组分和优质液化气。

[0013] 本发明提供的费托合成石脑油转化催化剂,包括载体和以载体为基准计算的含量如下的活性组分:

[0014] VA族元素氧化物 0.5~15.0质量%,

[0015] 氧化镍 0.5~10.0质量%,

[0016] 稀土元素氧化物 0.1~3.0质量%,

[0017] 所述的载体包括10~60质量%的ZSM-5沸石、10~60质量%的Beta沸石和5~40质量%的氧化铝。

[0018] 本发明催化剂采用ZSM-5沸石和Beta沸石作为活性组分,与氧化铝混合制成载体,再在载体上负载活性组分制得催化剂,使催化剂用于费托合成石脑油转化反应,可生产高辛烷值汽油组分和副产优质液化气。该催化剂可适应高温多水环境,单程反应周期长,再生性能好。

具体实施方式

[0019] 本发明将ZSM-5沸石和Beta沸石作为催化剂转化主要成分,以使催化剂在具有大分子烯烃裂解及环化脱氢生产芳烃的功能的同时,还具有小分子聚合及烷烃异构化的功

能,因Beta沸石的引入给催化剂提供了更大的分子筛孔道,易于小分子烯烃的聚合反应发生,减少了裂解及脱烷基等生成液化气及干气的反应发生,在载体上负载的Ni调变了催化剂的酸性,有利于烯烃聚合反应的发生,与VA族元素和稀土元素相互作用,可明显提高芳构化反应的液体收率,使汽油中芳烃的含量提高,另外,可使催化剂在高温水热气氛下(费托合成石脑油中含有含氧化合物,芳构化会产生大量的水)稳定性增强,催化剂的积碳量降低,明显延长催化剂的单程反应寿命,并保持良好的再生性能。

[0020] 本发明催化剂解决了费托合成石脑油没有合理利用手段的问题,生产出较多的汽油和液化气等高价值的产品。使用本发明的催化剂,在一定的反应条件下,以费托合成石脑油为原料,可得到烯烃含量不大于20%、芳烃含量不大于40%、苯含量小于1%的高辛烷值汽油调合组分($\text{RON} \geq 90$),同时还副产少量优质液化气组分。

[0021] 本发明所述的载体优选包括15~55质量%的ZSM-5沸石、15~55质量%的Beta沸石和8~35质量%的氧化铝。

[0022] 本发明所述载体中,ZSM-5沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为20~150,优选30~100。所述的Beta沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为40~150、优选40~90。载体中的氧化铝优选为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。载体的形状可为条型、小球型、片型、颗粒或微球,以适用于固定床、移动床或流化床反应。

[0023] 优选地,本发明催化剂的活性组分含量如下:

[0024] VA族元素氧化物 0.5~5.0质量%,

[0025] 氧化镍 1.0~5.0质量%,

[0026] 稀土元素氧化物 0.1~3.0质量%。

[0027] 本发明催化剂中,所述的VA族元素为磷、铈或铋,所述的稀土元素氧化物可为镧、铈、镨和钕氧化物中的至少一种,优选为混合稀土氧化物。混合稀土氧化物中各金属的含量以氧化物计为:氧化镧20~60质量%、氧化铈40~80质量%、氧化镨0~10质量%、氧化钕0~10质量%,混合稀土氧化物中可不含氧化镨和氧化钕,若四种元素均含,则其含量可为氧化镧20~40质量%、氧化铈40~60质量%、氧化镨10~18质量%、氧化钕2~10质量%。

[0028] 本发明所述的费托合成石脑油中烯烃含量为15~90质量%、优选45~90质量%,含氧化合物含量为1~20质量%、优选5~30质量%,所述的氧化合物主要为醇或酮。

[0029] 本发明所述催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0030] (1) 将氢型ZSM-5沸石、氢型Beta沸石和 Al_2O_3 的前身物混合,加入胶溶剂搅拌、捏合,然后挤条成型,干燥、焙烧得到载体;

[0031] (2) 将载体在450~700℃进行水蒸汽处理,

[0032] (3) 将水蒸汽处理后的载体先用含VA族元素的化合物溶液浸渍,再用含镍化合物溶液浸渍,然后用含稀土元素的化合物的溶液浸渍,每次浸渍后所得固体均需干燥,最后一次浸渍后所得固体干燥后焙烧。

[0033] 上述方法中,(1)步为载体成型,先将氢型ZSM-5沸石、氢型Beta沸石与氧化铝的前身物混合后成型。所述的成型可为挤条成型,也可为滴球、滚球或压片成型。优选挤条成型,挤条成型时,优选在混合物中加入适量胶溶剂溶液捏合、挤条成型,所述胶溶剂优选硝酸和/或有机酸。所述的胶溶剂溶液浓度优选0.5~3.0质量%,成型后固体经干燥、焙烧即得载体。所述的焙烧温度为500~650℃、优选530~600℃,焙烧时间优选1~10小时、更优选3~5小时。

[0034] (2)步是对(1)步制得的载体进行水蒸汽处理,水蒸汽处理为用100%水蒸气对催化剂进行老化处理,以提高催化剂的稳定性和再生性能。水蒸汽处理温度优选500~600℃,水蒸汽处理时间为0.5~8小时,优选2~6小时。水蒸汽处理后载体的 α 值为10~100、优选为20~60。(α值的测定方法参照杨翠定等编著《石油化工分析方法(RIPP实验方法)》,科学出版社出版,P255“恒温法测定酸性催化剂的α值”)。

[0035] 所述的水蒸汽处理也可以在催化剂成型之前对氢型ZSM-5沸石和氢型Beta沸石进行,然后再将水蒸汽处理后的氢型ZSM-5沸石、氢型Beta沸石与氧化铝的前身物混合,成型,干燥、焙烧后制得载体,所述干燥、焙烧温度均与(1)步相同。将成型后载体按(3)步方法负载活性即得催化剂。

[0036] 本发明方法中,(3)步为在载体中浸渍引入镍、VA族元素和稀土元素,所述元素均以氧化物形式存在。(3)步所述含VA族元素的化合物优选磷酸、硝酸铋或乙酸铋,所述的含稀土元素的化合物优选混合稀土的氯化物或硝酸盐,含镍化合物优选硝酸镍或硫酸镍。所述的浸渍温度优选20~90℃。

[0037] 上述方法中,载体和浸渍后催化剂的干燥温度优选80~140℃、更优选90~120℃,干燥时间优选5~30小时、更优选8~24小时。(3)步浸渍后所得催化剂的焙烧温度优选500~650℃、更优选530~600℃,焙烧时间优选1~10小时、更优选3~5小时。

[0038] 本发明所述催化剂失活后,可通过再生反复使用。催化剂再生方法为:用含氧的惰性气体对催化剂进行处理,惰性气体中氧含量为0.5~5.0体积%,所述的惰性气体优选氮气。适宜的再生温度为350~500℃,压力为0.1~3.0MPa,气/剂体积比为250~1000。

[0039] 本发明催化剂适用于费托合成石脑油在非临氢条件下进行转化反应,费托合成石脑油在催化剂作用下发生叠合、氢转移、芳构化、烷基化和异构化等一系列复杂反应生成高辛烷值汽油组分和优质液化气。

[0040] 用本发明催化剂进行费托合成石脑油转化的方法包括:将费托合成石脑油在200~500℃、0.1~2.0MPa、进料质量空速0.1~20.0hr⁻¹的条件下与本发明提供的催化剂接触反应。所述的反应温度优选300~380℃,压力优选0.2~1.0MPa,进料质量空速优选0.1~3.0hr⁻¹。

[0041] 上述费托合成石脑油转化反应可采用固定床、移动床、提升管等反应器类型。原料无需预精制,优选采用单个固定床反应器进行反应。

[0042] 下面通过实例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于此。

[0043] 对比例1

[0044] 制备HZSM-5沸石催化剂

[0045] (1)制备载体

[0046] 取130克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的HZSM-5沸石粉(建厂分子筛厂生产),70克拟薄水铝石粉(德国Sasol公司生产,氧化铝含量75质量%)混合均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,捏合,挤成直径2毫米的条,110℃干燥8小时,切成长度2~3毫米颗粒,550℃焙烧4小时,得到载体,其中的氧化铝为 γ -Al₂O₃。

[0047] (2)水蒸汽处理

[0048] 将(1)步中制备的载体装入管式反应器内,0.1MPa、空气流中升温至550℃,在此温度下通入水蒸汽处理4小时,得到催化剂A,其组成及α值见表1。

[0049] 对比例2

[0050] 制备氢型Beta沸石催化剂

[0051] (1) 制备载体

[0052] 取130克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的Beta沸石粉(建长分子筛厂生产),70克拟薄水铝石粉(德国Sasol公司生产,氧化铝含量75质量%)混合均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,捏合,挤成直径2毫米的条,110℃干燥8小时,切成长度2~3毫米颗粒,550℃焙烧4小时,得到载体,其中的氧化铝为 γ - Al_2O_3 。

[0053] (2) 水蒸汽处理

[0054] 将(1)步中制备的载体装入管式反应器内,0.1MPa、空气流中升温至550℃,在此温度下通入水蒸汽处理4小时,得到催化剂B,其组成及 α 值见表1。

[0055] 实例1

[0056] 制备本发明催化剂

[0057] (1) 制备载体

[0058] 取氧化硅/氧化铝摩尔比为56的HZSM-5沸石粉65克、65克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的Beta沸石粉,70克拟薄水铝石粉混合均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,捏合,挤成直径2毫米的条,110℃干燥8小时,切成长度2~3毫米颗粒,550℃焙烧4小时,得到载体,其中的氧化铝为 γ - Al_2O_3 。

[0059] (2) 水蒸汽处理

[0060] 将(1)步制备的载体装入管式反应器内,0.1MPa、空气流中升温至550℃,在此温度下通入水蒸汽处理4小时。

[0061] (3) 制备催化剂

[0062] 取(2)步制备的水蒸汽处理后的载体100克,以50ml浓度为100mg/ml的磷酸溶液于80℃浸渍1小时,110℃干燥8小时,再用50ml浓度为60mg/ml硝酸镍溶液于80℃浸渍1小时,110℃干燥8小时,最后用50ml浓度为20mg/ml的混合稀土氯化物(含氧化镧40质量%、氧化铈60质量%)水溶液于80℃浸渍2小时,取浸渍后固体于110℃干燥8小时,550℃焙烧4小时,制得催化剂C,其组成及 α 值见表1。

[0063] 实例2

[0064] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(1)步中取93克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的HZSM-5沸石粉,37克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的Beta沸石粉和70克拟薄水铝石粉混合均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,经挤条、干燥、焙烧、水蒸汽处理和浸渍活性组分,制得催化剂D,其组成及 α 值见表1。

[0065] 实例3

[0066] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(1)步中取37克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的HZSM-5沸石粉,93克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的Beta沸石粉和70克拟薄水铝石粉混合均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,经挤条、干燥、焙烧、水蒸汽处理和浸渍活性组分,制得催化剂E,其组成及 α 值见表1。

[0067] 实例4

[0068] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(1)步中取88克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的HZSM-5沸石粉,88克氧化硅/氧化铝摩尔比为56的Beta沸石粉和24克拟薄水铝石粉混合

均匀,加入100g浓度为1.0质量%的硝酸水溶液胶溶,经挤条、干燥、焙烧、水蒸汽处理和浸渍活性组分,制得催化剂F,其组成及 α 值见表1。

[0069] 实例5

[0070] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用混合稀土氯化物水溶液的浓度为40mg/ml,制得的催化剂G的组成及 α 值见表1。

[0071] 实例6

[0072] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用的磷酸溶液的浓度为40mg/ml,制得的催化剂H的组成及 α 值见表1。

[0073] 实例7

[0074] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用的磷酸溶液的浓度为200mg/ml,制得的催化剂I的组成及 α 值见表1。

[0075] 实例8

[0076] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用的硝酸镍溶液的浓度为120mg/ml,制得的催化剂J的组成及 α 值见表1。

[0077] 实例9

[0078] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用的磷酸溶液用50ml浓度为40mg/ml的硝酸铈溶液代替,然后经过引镍和引入混合稀土,制得催化剂K,其组成及 α 值见表1。

[0079] 实例10

[0080] 按实例1的方法制备催化剂,不同的是(3)步中所用的磷酸溶液用50ml浓度为40mg/ml的乙酸铋溶液代替,然后经过引镍和引入混合稀土,制得催化剂L,其组成及 α 值见表1。

[0081] 实例11

[0082] 以表2所示组成的费托合成石脑油为原料,在小型固定床反应装置上对本发明催化剂和对比催化剂的性能进行评价。评价反应条件为:340℃、0.3MPa,原料进料质量空速0.5小时⁻¹,反应时间为48小时,结果见表3。

[0083] 由表3可知,本发明催化剂较之未改性的ZSM-5催化剂A,积碳量明显降低;本发明催化剂C、D、E、F与对比催化剂A、B相比,在催化剂中引入Beta沸石,液体收率有了明显提高。

[0084] 实例12

[0085] 本实例说明本发明催化剂具有良好的稳定性。

[0086] 在小型固定床反应装置的反应器装填催化剂G,以表2所示的费托合成石脑油为原料,在反应温度340℃、压力0.3MPa、原料进料质量空速1.0hr⁻¹的条件下连续反应800小时,反应结果见表4。

[0087] 由表4可知,汽油研究法辛烷值(RON)从开始的93.2,降至实验结束时的91.1,平均RON大于92.0,液体产品(C₅⁺)产率一直维持在较高水平,表明本发明催化剂具有良好的芳构化活性和稳定性。

[0088] 实例13

[0089] 本实例考察本发明催化剂的再生性能。

[0090] 在小型固定床反应装置的反应器装填催化剂G,以表2所示的费托合成石脑油为原

料,在340℃、反应压力0.3MPa、原料进料质量空速 1.0hr^{-1} 的条件下连续反应100小时,然后将催化剂再生。

[0091] 再生方法为:向催化剂床层中通入氧含量为0.5~2.0体积%的氮气,在400℃、0.8MPa、气/剂体积比为500的条件下使催化剂再生。再生后催化剂重新用于反应,时间为100小时,如此催化剂经多次再生,每次再生后均反应100小时,结果见表5,其中液化气(C_3+C_4)组成见表6。

[0092] 由表5可知,本发明催化剂G经过10次和20次再生后,活性与再生前十分接近,说明本发明催化剂具有很好的再生性能。

[0093] 由表6可知,本发明催化剂G经过10次和20次再生后进行反应,液化气产品中烯烃含量均较低,属于优质的车用液化气。

[0094] 表1

实例号	催化剂编号	载体组成, 质量%			负载活性组分含量*, 质量%			α 值
		ZSM-5	Beta	氧化铝	VA 族元素氧化物	氧化镍	稀土元素氧化物	
对比例 1	A	70	-	30	-	-	-	30
对比例 2	B	-	70	30	-	-	-	40
[0095] 1	C	35	35	30	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	33
2	D	50	20	30	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	30
3	E	20	50	30	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	36
4	F	45	45	10	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	42
5	G	35	35	30	P_2O_5 3.62	1.55	2.00	34
6	H	35	35	30	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	34
7	I	35	35	30	P_2O_5 3.62	1.55	1.00	32
8	J	35	35	30	P_2O_5 3.62	3.10	1.00	35
9	K	35	35	30	Sb_2O_5 1.05	1.55	1.00	32
10	L	35	35	30	Bi_2O_3 1.21	1.55	1.00	32

[0096] *以载体为基准计算。

[0097] 表2

碳数	正构烷烃, 质量%	异构烷烃, 质量%	烯烃, 质量%	环烷烃, 质量%	芳烃, 质量%	合计, 质量%
4	0.08	0	0.12	0	0	0.2
5	1.54	0.05	2.9	0	0	4.49
6	3.08	0.13	7.8	0	0	11.01
7	3.53	0.2	9.77	0	0.06	13.56
8	3.69	0.18	10.78	0.05	0	14.7
9	3.68	0.15	11.13	0.01	0.06	15.03
10	3.4	0.17	10.04	0	0.12	13.73
11	2.81	0.14	8.01	0	0.09	11.05
12	1.92	0.1	5.16	0	0	7.18
合计, 质量%	23.73	1.12	65.71	0.06	0.33	90.95

[0099] 注:其他9.05%为含氧化合物,以醇类为主。

[0100] 表3

催化剂编号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	J	L
(H ₂ +C ₁ +C ₂) 产率, 质量%	0.84	0.40	0.59	0.56	0.40	0.42	0.46	0.41	0.41	0.41	0.42	0.39
(C ₃ +C ₄) 产率, 质量%	27.79	24.35	22.80	22.38	23.82	24.08	22.69	23.96	23.46	23.31	23.64	23.69
C ₅ ⁺ 产率, 质量%	71.37	75.25	76.61	77.06	75.78	75.50	76.85	75.63	76.13	76.28	75.94	75.92
C ₅ ⁺ 中芳烃含量, 质量%	26.51	18.20	30.38	31.48	32.21	32.41	35.84	33.22	33.86	33.83	34.24	34.46
C ₅ ⁺ 中烯烃含量, 质量%	10.25	9.85	7.86	7.23	6.70	6.43	5.65	6.25	6.13	6.12	6.02	5.91
C ₅ ⁺ 中苯含量, 质量%	0.77	0.45	0.85	0.86	0.87	0.90	0.98	0.94	0.95	0.95	0.96	0.97
C ₅ ⁺ RON	86.5	87.0	90.1	90.7	91.2	92.9	93.3	92.1	92.5	92.1	92.6	92.8
反应后催化剂积炭量, 质量%	10.5	6.5	3.6	3.4	3.2	3.4	3.2	5.8	2.1	3.6	2.6	2.5

[0102] 表4

连续反应时间, 小时	C ₅ ⁺ 产率, 质量%	C ₅ ⁺ 中芳烃含量, 质量%	C ₅ ⁺ 中烯烃含量, 质量%	C ₅ ⁺ 中苯含量, 质量%	C ₅ ⁺ RON
50	76.85	35.84	5.65	0.98	93.3
100	76.96	35.25	5.68	0.98	93.1
300	76.82	34.98	5.73	0.97	92.9
500	76.95	33.69	5.75	0.96	92.6
600	77.18	32.86	5.79	0.94	92.1
700	77.35	32.05	5.81	0.93	91.6
800	77.66	31.26	5.86	0.89	91.1

[0104] 表5

[0105] 催化剂再生次数	0	10	20
----------------	---	----	----

(H ₂ +C ₁ +C ₂) 产率, 质量%	0.46	0.42	0.38
(C ₃ +C ₄) 产率, 质量%	22.69	22.43	21.90
C ₅ ⁺ 产率, 质量%	76.85	77.15	77.72
C ₅ ⁺ 中芳烃含量, 质量%	5.65	5.76	5.78
C ₅ ⁺ 中烯烃含量, 质量%	35.84	34.95	33.99
C ₅ ⁺ 中苯含量, 质量%	0.98	0.96	0.95
C ₅ ⁺ RON	93.3	92.9	92.5

[0106] 表6

催化剂再生次数		0	10	20
液化气组成, 质量%	丙烯	0.65	0.66	0.86
	丙烷	34.55	33.39	34.72
	丁烯	0.97	1.15	1.26
	异丁烷	39.06	41.11	39.73
	正丁烷	24.78	23.71	23.44

[0107]