



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102069008 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200910222394. 4

US 20030166453 A1, 2003. 09. 04, 实施例

(22) 申请日 2009. 11. 19

1-5.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 1660496 A, 2005. 08. 31, 说明书第 4 页第

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

1 段、第 3 段.

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

CN 101138740 A, 2008. 03. 12, 说明书第 4 页

第 1 段 - 第 6 段.

审查员 申强

(72) 发明人 臧高山 马爱增 张大庆 陈志祥  
张玉红 王嘉欣

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公  
司 72001

代理人 王景朝 庞立志

(51) Int. Cl.

B01J 29/80(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101429452 A, 2009. 05. 13, 实施例 1-8.

CN 1733362 A, 2006. 02. 15, 说明书第 1 页第  
3 段、第 2 页第 1-5 段.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂, 包括  
20 ~ 80 质量% 的 MCM 系列分子筛和 20 ~ 80  
质量的改性 REY 分子筛, 所述的改性 REY 分子  
筛为 DOSY 或 CDY, 所述的 DOSY 为含磷和无定形  
氧化硅的 REY, 其 <sup>31</sup>P MAS NMR 谱中, 化学位移  
为 -15 ± 2ppm 峰和 -23 ± 2ppm 峰的峰面积之和与  
总峰面积之比大于 85%, 所述的 CDY 为一种 REY,  
其中以氧化稀土计的稀土含量为 12 ~ 22 重量%,  
稀土离子全部位于分子筛小笼内, 且不存在非骨  
架铝。该催化剂用于脱除重整生成油中的烯烃, 具  
有较好的脱烯烃活性和稳定性。

1. 一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂,包括 20 ~ 80 质量%的 MCM 系列分子筛和 20 ~ 80 质量%的改性 REY 分子筛,所述的改性 REY 分子筛为 DOSY 或 CDY,所述的 DOSY 为含磷和无定形氧化硅的 REY,其  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 谱中,化学位移为  $-15 \pm 2\text{ppm}$  峰和  $-23 \pm 2\text{ppm}$  峰的峰面积之和与总峰面积之比大于 85%,所述的 CDY 为一种 REY,其中以氧化稀土计的稀土含量为 12 ~ 22 重量%,稀土离子全部位于分子筛小笼内,且不存在非骨架铝。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的催化剂包括 30 ~ 80 质量%的 MCM 系列分子筛和 20 ~ 70 质量%的改性 REY 分子筛。

3. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述的催化剂包括 30 ~ 60 质量%的 MCM 系列分子筛、30 ~ 60 质量%的改性 REY 分子筛以及 10 ~ 40 质量%的氧化铝和 / 或海泡石。

4. 按照权利要求 3 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂中海泡石与氧化铝的质量比为 0.1 ~ 10 : 1。

5. 按照权利要求 1 ~ 4 所述的任意一种催化剂,其特征在于所述的 MCM 系列分子筛选自 MCM-22、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56。

6. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法,包括将 MCM 系列分子筛和改性 REY 分子筛充分混合后加入田菁粉和稀酸溶液混捏,或者是加入羧甲基纤维素或甲基纤维素溶液混捏,然后挤条成型,干燥、焙烧。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的酸选自硝酸、乙酸、柠檬酸或者它们中任意两者或三者的混合物。

8. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于将氢氧化铝粉和 / 或海泡石加入 MCM 系列分子筛和改性 REY 分子筛中混匀。

9. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的田菁粉与混合体系中其它固体物质的质量比为 0.01 ~ 0.1 : 1,稀酸溶液与混合体系中固体物质的质量比为 0.1 ~ 0.5 : 1。

10. 按照权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的羧甲基纤维素溶液与混合体系中固体物质的质量比为 0.1 ~ 0.5 : 1。

## 一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明为一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂及其制备方法,具体地说,是一种含有分子筛的脱烯烃催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 催化重整生成油中富含芳烃,还含有少量的烯烃。要生产合格的芳烃,必须脱除其中的烯烃,否则芳烃产品的溴指数、腐蚀和酸洗颜色不合格。烯烃对下游的设备、吸附剂和催化剂的性能也会有影响。另外,烯烃容易形成胶质和其它副产品,污染操作设备的传热面,从而降低其使用效率。因此,开发重整混合芳烃中微量烯烃的脱除技术具有重要的现实意义。

[0003] 重整生成油中的烯烃一般用以下方法脱除:重整生成油通过选择性加氢使烯烃转化成烷烃;加氢后的重整生成油经芳烃抽提,将抽余油中的烯烃加氢后作为溶剂油,抽提得到的混合芳烃经白土吸附除去烯烃,再进行精馏。另外,在采用将重整生成油分馏切割成苯、甲苯和  $C_8^+$  混合芳烃和工艺中,在各馏分进入精馏塔之前,用白土将其中的微量烯烃吸附除去。

[0004] 目前,绝大多数工业装置采用活化颗粒白土脱除重整混合芳烃中的烯烃,在非临氢反应条件下,反应器并联或串联操作。一般原料在进入苯、甲苯、二甲苯(或异构化装置的循环二甲苯)塔之前均需要经过白土处理。颗粒白土对脱除从苯到二甲苯馏分中的烯烃有较好的效果,缺点是失活快,使用周期短,一般 2~3 个月就需要更换新的白土,频繁更换增加了芳烃的损失和工作量。另外,白土失活后不能有效再生,因此大量的废白土需要填埋处理,既不利于环境保护,又需要大量额外的填埋费用。

[0005] 脱除重整混合芳烃中烯烃的另一种方法是进行催化加氢精制。工业上常使用非贵金属催化剂如 Co-Mo 或 Ni-Mo/ $Al_2O_3$  来脱除烯烃。USP6500996B<sub>1</sub> 公开了一种净化 BTX 的方法,先将重整产物与加氢处理催化剂接触,使其中含有的二烯烃转化为齐聚物,再将齐聚物分离出来,然后再将加氢处理的重整产物与分子筛接触,将其中的烯烃转化为烷基芳烃。所述的分子筛选自 REY、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56 或  $\beta$  沸石,所述的加氢处理催化剂为镍-钼/氧化铝催化剂。

[0006] CN02109413.6 公开了一种重整生成油选择性加氢脱烯烃催化剂,以氧化铝为载体,Pt 或 Pd 为活性组份,K、Na 或 Mg 为助剂。在高压(1.8~2.8MPa)、临氢( $H_2/HC$  体积比=100~500)、空速高(液时体积空速 2.0~4.0h<sup>-1</sup>)的条件下,可将溴指数较高的重整芳烃的溴指数降至 100mgBr/100g 以下。催化剂含贵金属组分,对于脱除苯中烯烃的效果比较好,但对  $C_6 \sim C_8$  的芳烃产品,加氢反应深度难以全面兼顾,芳烃损失较显著。另外,由于反应压力和温度相对较高,还需要临氢,因此对设备的要求较高。开工时催化剂还需要硫化,操作过程比较繁琐。

[0007] CN200510114239.2 公开了一种石油溶剂油的精制吸附剂及其制备方法,使用硝酸盐溶液浸渍 X 沸石制成吸附剂,所述的硝酸盐选自硝酸铜或硝酸锌。该吸附剂用于石油溶

剂油脱烯烃和芳烃,芳烃脱除率可达 90%以上,溴指数可降至 300 ~ 400mgBr/100g 以下。

[0008] CN200410046820.0 公开了一种重整芳烃油的制备方法,以氧化铝或高岭土为载体, $\beta$  分子筛为活性组份制得催化剂,使芳烃油经过催化剂床层,在非临氢、100 ~ 300℃、0.5 ~ 2.0MPa、空速 0.5 ~ 40hr<sup>-1</sup> 的条件下发生脱烯烃反应,可降低重整芳烃油的溴指数和胶质,并且不损失重整油中的芳烃。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种脱除重整芳烃中烯烃的催化剂及制备方法,该催化剂具有较好的脱烯烃活性和稳定性。

[0010] 本发明提供的脱除重整芳烃中烯烃的催化剂,包括 20 ~ 80 质量%的 MCM 系列分子筛和 20 ~ 80 质量的改性 REY 分子筛,所述的改性 REY 分子筛为 DOSY 或 CDY,所述的 DOSY 为含磷和无定形氧化硅的 REY,其 <sup>31</sup>P MAS NMR 谱中,化学位移为 -15±2ppm 峰和 -23±2ppm 峰的峰面积之和与总峰面积之比大于 85%,所述的 CDY 为一种 REY,其中以氧化稀土计的稀土含量为 12 ~ 22 重量%,稀土离子全部位于分子筛小笼内,且不存在非骨架铝。

[0011] 本发明将改性的 REY 分子筛和 MCM 系列分子筛复合制成催化剂,在重整芳烃脱烯烃的反应中较之工业上使用的白土催化剂,具有良好的反应性能,并且可以再生,催化剂具有较长的使用寿命,能够延长装置的操作周期。

### 具体实施方式

[0012] 本发明将改性的 REY 分子筛和 MCM 系列分子筛复合制成催化剂,两者的复合不仅对烯烃具有好的吸附功能,而且还具有适当的酸性,使烯烃发生聚合和烷基化反应,从而进一步降低烯烃含量。在复合分子筛中加入海泡石可更好地调变分子筛的酸性,使催化剂具有更好的降烯烃效果。

[0013] 本发明催化剂优选包括 30 ~ 80 质量%的 MCM 系列分子筛和 20 ~ 70 质量%的改性 Y 分子筛。

[0014] 为发挥分子筛的性能,优选在复合分子筛中加入粘结剂,优选的粘结剂为氧化铝和 / 或海泡石。在加入粘结剂的情况下,本发明催化剂优选包括 40 ~ 80 质量%的 MCM 系列分子筛、20 ~ 60 质量%的改性 Y 分子筛以及 10 ~ 50 质量%的氧化铝和 / 或海泡石,更优选包括 40 ~ 60 质量%的 MCM 系列分子筛、20 ~ 50 质量%的改性 Y 分子筛以及 10 ~ 40 质量%的氧化铝和 / 或海泡石。当所述的粘结剂为氧化铝和海泡石时,海泡石与氧化铝的质量比为 0.1 ~ 10 : 1、优选 0.5 ~ 5.0 : 1。

[0015] 所述的 DOSY 和 CDY 的详细制备方法分别参见 CN1660496A 和 CN1733362A。DOSY 和 CDY 分子筛的氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 0.5 ~ 100、优选 2 ~ 50。

[0016] 所述的 MCM 系列分子筛优选 MCM-22、MCM-36、MCM-49 或 MCM-56。所用 MCM 系列分子筛的氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 20 ~ 100、优选 30 ~ 60。

[0017] 本发明催化剂所用分子筛的钠含量应不大于 1.0 质量%,优选不大于 0.5 质量%,分子筛的结晶度应不小于 90%。

[0018] 本发明催化剂中加入的海泡石是一种富镁纤维状硅酸盐粘土矿物,属于层状硅酸盐,由硅氧四面体和按八面体配位的镁离子组成,具有链状和层状的过渡型结构特征。这种

结构使得海泡石粒子具有微纤维结构。由于海泡石具有的特殊构造,使其保留着一系列晶道,因而具有极大的比表面积和极强的吸附性、脱色性和分散性,热稳定性能极高,耐高温性能可达 1500 ~ 1700℃。

[0019] 本发明催化剂的制备方法包括将 MCM 系列分子筛和改性 Y 分子筛充分混合后加入田菁粉和稀酸溶液混捏,或者是加入羧甲基纤维素或甲基纤维素溶液混捏,然后挤条成型,干燥、焙烧。

[0020] 上述方法中分子筛成型需加入助挤剂,所述的助挤剂可为田菁粉和稀酸溶液,也可以是羧甲基纤维素或甲基纤维素溶液。所述的酸优选硝酸、乙酸、柠檬酸或者它们中任意两者或三者的混合物。

[0021] 若制备含氧化铝和 / 或海泡石的催化剂,则需将氢氧化铝粉和 / 或海泡石加入 MCM 系列分子筛和改性 Y 分子筛中混匀,然后再混捏、挤条成型。

[0022] 当使用田菁粉和稀酸溶液成型时,所用田菁粉与混合体系中其它固体物质的质量比为 0.01 ~ 0.2 : 1、优选 0.01 ~ 0.1 : 1,稀酸溶液与混合体系中固体物质的质量比为 0.01 ~ 0.5 : 1、优选 0.1 ~ 0.3 : 1。

[0023] 当使用羧甲基纤维素溶液或甲基纤维素溶液成型时,所用羧甲基纤维素溶液或甲基纤维素溶液与混合体系中固体物质的质量比为 0.01 ~ 0.5 : 1、优选 0.5 ~ 0.4 : 1。

[0024] 上述方法中所述的干燥温度为 30 ~ 150℃、优选 60 ~ 120℃,焙烧温度为 400 ~ 750℃、优选 450 ~ 650℃。

[0025] 本发明催化剂适用于脱除重整芳烃中的烯烃,脱烯烃在非临氢条件下进行,反应温度为 70 ~ 300℃、优选 100 ~ 200℃,压力 0.1 ~ 5.0MPa、优选 1.0 ~ 2.5MPa,反应的液体质量空速为 0.1 ~ 200 时<sup>-1</sup>、优选 0.5 ~ 50 时<sup>-1</sup>。

[0026] 脱烯烃催化剂的活性以烯烃转化率或溴值,如溴价或溴指数 BI 来量化。溴价或溴指数的测定方法按国标 SH/T 0630-1996(2006) 方法进行。烯烃转化率越高,或者溴价或溴指数越低,说明催化剂活性越好。催化剂稳定性的高低是通过在一定反应的条件下烯烃转化率降低或者溴值升高的快慢,或者在一定的反应压力和空速下要维持相同的溴值,反应温度提高的快慢来衡量。催化剂的选择性是指脱烯烃反应过程中没有芳烃损失或者芳烃损失程度较低。本发明催化剂使用的分子筛以及氧化铝和 / 或海泡石均具有较好的水热稳定性,因此催化剂可多次再生使用。

[0027] 下面通过实例进一步说明本发明,但本发明并不限于此。

[0028] 实例 1

[0029] 制备本发明催化剂。

[0030] 取 50 克 DOSY 分子筛(长岭催化剂分公司生产,含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>21.3 质量%、SiO<sub>2</sub>57.3 质量%、氧化镧 4.5 质量%、氧化铈 8.5 质量%、Na<sub>2</sub>O 0.06 质量%)与 50 克 MCM-22 分子筛(上海卓越化工科技有限公司生产,氧化硅 / 氧化铝摩尔比为 45, Na<sub>2</sub>O 含量为 0.08 质量%)充分混合,按照混合分子筛粉体:田菁粉:硝酸:乙酸:柠檬酸:水 = 50 : 1 : 2 : 3 : 3 : 40 的质量比混捏均匀,然后挤条、切粒,120℃干燥 12 小时,550℃焙烧 4 小时制得条形催化剂 DOC-1,其中含 DOSY 分子筛 50 质量%,MCM-22 分子筛 50 质量%。

[0031] 实例 2

[0032] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是将混合分子筛粉体与 5 质量%的羧甲基纤

维生素钠溶液按 5 : 3 的质量比混捏均匀,然后挤条、切粒,120℃干燥 12 小时,550℃焙烧 4 小时制得条形催化剂 DOC-2,其中含 DOSY 分子筛 50 质量%,MCM-22 分子筛 50 质量%。

[0033] 实例 3

[0034] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是将 30 克 DOSY 分子筛与 70 克 MCM-22 分子筛混合,制得的催化剂 DOC-3 中含 DOSY 分子筛 30 质量%,MCM-22 分子筛 70 质量%。

[0035] 实例 4

[0036] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是用 CDY(长岭催化剂分公司生产,其中含  $Al_2O_3$  21.7 质量%, $SiO_2$  58.0 质量%,氧化镧 10.9 质量%, $Na_2O$  0.08 质量%)代替 DOSY,制得的催化剂 DOC-4 中含 CDY 分子筛 50 质量%,MCM-22 分子筛 50 质量%。

[0037] 实例 5

[0038] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是用 MCM-56 分子筛(上海卓越化工科技有限公司生产,氧化硅/氧化铝摩尔比为 30,含  $Na_2O$  0.04 质量%)代替 MCM-22 分子筛,制得的催化剂 DOC-5 中含 DOSY 分子筛 50 质量%,MCM-56 分子筛 50 质量%。

[0039] 实例 6

[0040] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是向混合分子筛中加入 50 克氢氧化铝粉(Sasol 公司生产,牌号 SB),制得的催化剂 DOC-6 中含 36.4 质量%的 DOSY 分子筛、36.4 质量%的 MCM-22 分子筛和 27.2 质量%的氧化铝。

[0041] 实例 7

[0042] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是向混合分子筛中加入 20 克海泡石(湖南鸿雁海泡石有限公司生产,其中含  $MgO$  22.4 质量%、 $SiO_2$  64.2 质量%、 $Al_2O_3$  6.84 质量%)和 10 克 SB 粉,制得的催化剂 DOC-7 中含 39.2 质量%的 DOSY 分子筛、39.2 质量%的 MCM-22 分子筛、15.7 质量%的海泡石和 5.9 质量%的氧化铝。

[0043] 实例 8

[0044] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是向混合分子筛中加入 30 克海泡石,制得的催化剂 DOC-8 中含 38.5 质量%的 DOSY 分子筛、38.5 质量%的 MCM-22 分子筛和 23 质量%的海泡石。

[0045] 实例 9

[0046] 按实例 8 的方法制备催化剂,不同的是加入的海泡石为 50 克,制得的催化剂 DOC-9 中含 33.3 质量%的 DOSY 分子筛、33.3 质量%的 MCM-22 分子筛和 33.4 质量%的海泡石。

[0047] 对比例 1

[0048] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是不加入 DOSY 分子筛,制得催化剂 DB-1。

[0049] 对比例 2

[0050] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是不加入 MCM-22 分子筛,制得催化剂 DB-2。

[0051] 对比例 3

[0052] 按实例 1 的方法制备催化剂,不同的是仅用 CDY 分子筛挤条成型,制得催化剂 DB-3。

[0053] 实例 7 ~ 18

[0054] 以下实例评价本发明催化剂的脱烯烃性能。

[0055] 在 10mL 反应装置上,以溴指数为 2.6mgBr/100 克的重整生成油为原料对催化剂进

行评价,评价条件为:170℃、1.5MPa、进料质量空速 12 时<sup>-1</sup>,结果见表 1。

[0056] 由表 1 可知,本发明催化剂较之对比催化剂,反应产物的溴指数较低,催化剂失活速率较慢,说明本发明催化剂具有较高的活性和稳定性。

[0057] 实例 19 ~ 30

[0058] 在 10mL 反应装置上,以溴指数为 440mgBr/100 克的 C<sub>8</sub><sup>+</sup> 混合芳烃为原料对催化剂进行评价,评价条件为:200℃、1.5MPa、进料质量空速 20 时<sup>-1</sup>,结果见表 2。

[0059] 由表 2 可知,本发明催化剂较之对比催化剂,产物的溴指数增加较慢,说明本发明催化剂的失活速率较慢,具有较高的活性和稳定性。

[0060] 表 1

[0061]

实例号	催化剂 编号	反应产物溴指数, mgBr/100g					
		2 小时	3 小时	5 小时	6 小时	8 小时	10 小时
7	DOC-1	0.02	0.06	0.36	0.81	1.23	1.61
8	DOC-2	0.02	0.07	0.40	0.83	1.32	1.73
9	DOC-3	0.01	0.05	0.26	0.67	0.85	1.35
10	DOC-4	0.02	0.08	0.51	0.96	1.35	1.72
11	DOC-5	0.03	0.09	0.72	1.12	1.56	1.78
12	DOC-6	0.01	0.05	0.33	0.80	0.92	1.65
13	DOC-7	0.01	0.04	0.31	0.68	0.76	1.52
14	DOC-8	0.01	0.03	0.25	0.52	0.61	1.27
15	DOC-9	0.01	0.03	0.27	0.57	0.72	1.36
16	DB-1	0.02	0.26	0.76	1.23	1.73	2.25
17	DB-2	0.03	0.34	0.83	1.45	1.89	2.53
18	DB-3	0.03	0.37	0.90	1.56	1.94	2.55

[0062] 表 2

[0063]

实例号	催化剂 编号	反应产物溴指数, mgBr/100g					
		8 小时	36 小时	72 小时	108 小时	132 小时	180 小时
19	DOC-1	16	53	98	123	153	183
20	DOC-2	17	56	100	126	160	187
21	DOC-3	12	36	73	91	115	138
22	DOC-4	17	60	94	132	157	189
23	DOC-5	18	63	97	124	161	193
24	DOC-6	15	56	100	121	160	186
25	DOC-7	13	35	76	89	110	132
26	DOC-8	12	36	70	81	99	126
27	DOC-9	14	36	72	83	105	130
28	DB-1	17	75	137	169	197	239
29	DB-2	19	77	146	172	203	245
30	DB-3	22	83	159	181	212	256