



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301835 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201210055961. 3

(22) 申请日 2012. 03. 06

(71) 申请人 卓润生

地址 266500 山东省青岛市青岛经济技术开发区江山路江山瑞成花园4号楼1单元401室

(72) 发明人 卓润生

(51) Int. Cl.

B01J 23/42 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

C07C 5/27 (2006. 01)

C07C 9/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用,所述催化剂包括复合大孔氧化铝载体和以载体为基准计算的含量为0.01~2.0质量%的铂,所述复合大孔氧化铝载体包括以氧化铝计的5~45质量%的铝溶胶、50~90质量%的大孔氧化铝以及按大孔氧化铝中 Al_2O_3/HCl 为15~200的质量比例加入的盐酸,经混捏、挤条成型和干燥后,在400~700℃下焙烧0.5~6小时,再按所述的铂负载量以氯铂酸浸渍1~30小时,干燥后在400~700℃下焙烧0.5~6小时制成;其中所述铝溶胶的 Al/Cl 摩尔比为0.9~1.4,所述大孔氧化铝的孔体积为1.0~1.8毫升/克;该催化剂适合于直链轻质烷烃的低温异构化反应,具有较好的机械强度和催化活性,产物液收高和多支链烷烃选择性高,可用于提高了轻烃组分的辛烷值。

1. 一种直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用,其特征为所述催化剂包括复合大孔氧化铝载体和以载体为基准计算的含量为 0.01 ~ 2.0 质量%的铂,所述复合大孔氧化铝载体包括以氧化铝计的 5 ~ 45 质量%的铝溶胶、50 ~ 90 质量%的大孔氧化铝以及按大孔氧化铝中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$ 为 15 ~ 200 的质量比例加入的盐酸,经混捏、挤条成型和干燥后,在 400 ~ 700°C 下焙烧 0.5 ~ 6 小时,再按所述的铂负载量以氯铂酸浸渍 1 ~ 30 小时,干燥后在 400 ~ 700°C 下焙烧 0.5 ~ 6 小时制成;其中所述铝溶胶的 Al/Cl 摩尔比为 0.9 ~ 1.4,所述大孔氧化铝的孔体积为 1.0 ~ 1.8 毫升/克;该催化剂适合于直链轻质烷烃的低温异构化反应。

2. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂,其特征在于所述的异构化催化剂以载体为基准计算的铂含量为 0.2 ~ 0.8 质量%。

3. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法,其特征在于所述的复合大孔氧化铝载体包括以氧化铝计的 10 ~ 28 质量%的铝溶胶、70 ~ 88 质量%的大孔氧化铝以及按大孔氧化铝中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HCl}$ 为 40 ~ 90 的质量比例加入的盐酸。

4. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于所述的复合大孔氧化铝载体成型干燥后,在 450 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 4 小时。

5. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于所述的浸渍氯铂酸后的催化剂,干燥后在 450 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 4 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于所述的铝溶胶的 Al/Cl 摩尔比为 1.0 ~ 1.3。

7. 根据权利要求 1 所述的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法,其特征在于所述的大孔氧化铝的孔体积为 1.1 ~ 1.5 毫升/克。

8. 一种直链轻质烷烃低温异构化方法,其特征为在氢气存在下使直链轻质烷烃原料与权利要求 1 所述的催化剂在温度 130 ~ 170°C、压力 1.5 ~ 2.0MPa、进料重量空速 0.6 ~ 2.0 小时⁻¹和氢/烃摩尔比 0.5 ~ 3.0 的条件下接触反应。

9. 根据权利要求 8 所述的一种直链轻质烷烃低温异构化方法,其特征为所述的直链轻质烷烃原料为 $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$ 轻烃,其中正构烷烃含量为 20 ~ 80 质量%。

一种直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种异构化催化剂及其制备方法和应用,更具体地说涉及一种含铂族贵金属和复合大孔氧化铝载体的直链轻质烷烃低温异构化催化剂,及其制备方法和应用方法。

背景技术

[0002] 在原油的一次和二次加工过程中,会产生以 $C_5 \sim C_6$ 为主要组成的轻烃馏分,一般作为汽油的调和组分,但其中所含的正构烷烃辛烷值较低,大量调入汽油中会降低汽油的前端辛烷值从而影响汽油的质量,异构烷烃具有较高的辛烷值,将调和汽油中所含的小分子量 $C_5 \sim C_6$ 正构烷烃转化成异构烷烃,可以有效提高汽油的前端辛烷值,如 CN1037111C、CN1345914A、CN1521240A、CN1660973A、CN101397230A 中所述,随着对车用汽油中芳烃含量的严格限制,异构化工艺对改善汽油的质量和清洁燃料的生产都具有十分重要的意义。在已有技术中对轻烃异构化工艺方法以及改进后的工艺技术都有着大量的报道,如 USP4804803、USP4831209、USP5003118、USP5082989、USP5233120、USP5602291、EP256604A2 中所述。

[0003] 临氢异构化反应所用的催化剂主要为含沸石型、固体超强酸型和含卤素的氧化铝型三种载体上负载有贵金属的催化剂。而在工业上得到成功应用的还主要是沸石型和含卤素氧化铝负载贵金属的催化剂。早期的正构烷烃异构化催化剂主要是弗瑞德-克莱福特(Friedel-Crafts)型催化剂,如 $AlCl_3/HCl$ 、 $AlBr_3/HBr$ 等体系,催化剂的反应活性高,反应温度低,这样有利于提高异构烷烃平衡组成的浓度,其缺点是有较强的毒性和腐蚀性,难以满足环保要求,而且对原料中水分、硫化物、烯烃等要求严格。近些年逐渐被双功能型催化剂所淘汰,双功能型异构化催化剂主要是以酸性载体负载 VIII 族金属制成,由载体提供反应所需要的酸性活性中心,由 VIII 族金属提供加氢脱氢活性中心,共同作用来促进烷烃异构化反应。

[0004] 含沸石型的双功能催化剂,由于工艺流程简单,对原料中的杂质含量要求相对较宽,在工业上已经得到了广泛应用,其一般在 $250^\circ C$ 以上进行临氢异构化反应,以结晶硅酸盐如丝光沸石、Beta 沸石、八面沸石等为载体,氧化铝或其他耐高温氧化物为粘结剂,负载铂族金属,主要是铂或钯,制备出具有酸性功能的异构化催化剂,如 USP4232181、GB1039246、GB1189850、USP4665272、EP0552069、CN1011695B 等所述。沸石型催化剂的缺点是活性较低,应用温度较高,而高温下异构产物的平衡浓度会较低,会直接影响反应产物的辛烷值。因此现有技术中对沸石进行了各种改性,以期提高催化剂的异构选择性,如 USP3527835、USP5095169、CN87103444A、CN1270990A、CN1345913A、CN1022420C 等所述,但这些单纯改善沸石酸性的方法并不能使催化剂的异构选择性得到较大提高。采用沸石并结合对载体改进的研究工作也有报道,如 CN1304793A、CN1305871A、CN1672217A 所述,由于不能降低催化剂的使用温度,反应产物的异构选择性也难有大的提高,因此现有技术中还报道了采用在载体中引入氯或氟来提高催化剂酸性的报道,如 USP4789655 通过气相氧氯化

反应向载铂的丝光沸石催化剂中引入氯, USP3932554 则采用含氟的卤化烃与载铂或钯的丝光沸石催化剂接触, 使其具有良好的异构化性能, 但在催化剂使用过程中, 氯或氟会随着反应的进行逐渐流失, 造成催化剂活性下降和装置腐蚀。

[0005] 固体超强酸由于具有较强的酸性, 异构化活性高, 因而可在较低温度下进行异构化反应, 获得较高的异构化率, 特别适合于作为烷烃异构化的催化剂, 因而受到重视。目前用于轻烃异构化反应的固体超强酸主要是采用含硫酸根的二氧化锆载体, 并负载铂族贵金属构成的催化剂, 如 USP3032599、CN1324392A、CN1840513A、CN1314935A、CN1100613C、CN1185325C、CN100556544C 等所述。由于固体超强酸需在近乎无水环境中使用, 在使用中还需用 A 型分子筛等将原料中的水分含量降至 5 微克 / 克以下, 以免影响催化剂的活性和选择性。CN101172248A 中公开了采用含有硫酸根、二氧化锆并复合了 L 沸石的催化剂, 可以在更高的反应温度 300 ~ 430°C 下, 对较长碳链的 $C_7 \sim C_{20}$ 进行异构化反应, 以提高液体收率。CN102107142A 公开了对 $C_7 \sim C_{10}$ 正构烷烃异构的含有铂、磷钨杂多酸和 MCM-41 分子筛的异构化催化剂制备方法。CN02132476. X 则公开了不含铂贵金属, 采用磷钨、硅钨杂多酸催化剂对 $C_4 \sim C_{12}$ 正构烷烃进行异构化反应的技术。其他如 USP5510309、USP5719097、USP5648589、USP5422327、CN101052465A、CN1254308C 等现有技术中也都公开了使用钨酸氧化锆等载体的含贵金属异构化催化剂。由于这些含多酸类载体的异构化催化剂的缺点是对异构化的催化选择性不足, 如 USP5510309、USP5780328、USP5854170、USP6080904, 因此现有技术中还报道了采用硅铝等对含钨酸盐化氧化锆载体进行促进改性技术, 如 USP5422327、USP5648589、USP5837641、USP6767859、USP6326328、CN100528344C 中所述, 其一般应用于长链烷烃的异构化反应中, 并且还需要随着反应过程的进行不断补充卤素类助剂来维持稳定的催化活性, 如 CN100425583C 中所公开的那样, 但这样做会对装置设备造成一定的腐蚀。就目前而言, 固体超强酸型异构化催化剂还只是具有良好应用前景的催化剂, 尚没能得到很好的实际应用。

[0006] 在现有技术中与本发明较为接近的是传统型的低温异构化催化剂, 如 USP4804803、USP5082989 中所公开的, 采用了含氯 2 ~ 10%、含铂 0.01 ~ 25% 氧化铝为载体的由氯化氢促进的氧化铝型催化剂。而在 CN1244570A 在其所提供的降低汽油苯含量和链烷烃异构化方法中, 采用了含 4 ~ 15% 卤素如氯和 VIII 族金属, 并由 η 氧化铝和 γ 氧化铝作载体组成的催化剂, 其缺点是负载的氯随着反应过程的进行极易流失, 一方面容易腐蚀设备, 另一方面并不能够使载体提供稳定的酸性, 影响了催化剂催化性能的发挥, 从而限制了其在实际中的应用。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术中的不足, 提供一种含铂族贵金属和复合大孔氧化铝载体的直链轻质烷烃低温异构化催化剂, 及其制备和应用方法。

[0008] 纵观现有技术, 采用以沸石为载体的中温异构化催化剂, 虽有对原料油中的水和硫等杂质含量的要求不高, 且对反应设备无腐蚀的优点, 但由于沸石材料的酸性较低, 异构化反应需在较高的温度下进行, 但异构化反应是放热反应, 且受热力学平衡的限制, 温度升高会降低异构烷烃的平衡收率, 因此而达到化学平衡时的异构烷烃收率也低。卤化的氧化铝类催化剂以及固体超强酸催化剂虽具有很强的酸性, 进行异构化的反应温度较低, 异构

烷烃的收率较高等突出优点,但此类催化剂的缺点是对原料油中的杂质含量有严格要求,对原料油中的水和硫的含量有严格限制,同时卤化的氧化铝类催化剂在反应过程中随着氯流失还需不断注氯以维持催化剂的酸性功能,因而要求反应装置有较强的耐腐蚀性。如何提供一种酸形稳定性好、原料适应范围宽、对设备装置腐蚀性小,直链轻质烷烃低温异构化反应活性高的催化剂就成为了技术难点。为此本发明提供了一种适合于轻质直链烷烃低温异构化反应的催化剂,采用了一种对原料中水分适应范围宽,能够良好固化含卤素类酸性组元,并提供稳定酸性功能的复合大孔氧化铝载体,通过浸渍负载 VIII 族贵金属铂制成的低温异构化催化剂。

[0009] 具体地说,本发明所提供的一种直链轻质烷烃异构化催化剂及其制备方法和应用,其特征为所述催化剂包括复合大孔氧化铝载体和以载体为基准计算的含量为 0.01 ~ 2.0 质量%的铂,优选情况下的铂含量为 0.2 ~ 0.8 质量%,采用氯铂酸为原料在载体上浸渍负载铂,氯铂酸可以通过商购方便获得。

[0010] 本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂中所述的复合大孔氧化铝载体,包括以氧化铝计的 5 ~ 45 质量%的铝溶胶、50 ~ 90 质量%的大孔氧化铝,优选情况下是以氧化铝计的 10 ~ 28 质量%的铝溶胶、70 ~ 88 质量%的大孔氧化铝。铝溶胶和大孔氧化铝都可以通过商购获得,其中所述的铝溶胶的 Al/Cl 摩尔比为 0.9 ~ 1.4,优选情况下的 Al/Cl 摩尔比为 1.0 ~ 1.3;所述的大孔氧化铝的孔体积为 1.0 ~ 1.8 毫升/克,优选情况下的孔体积为 1.1 ~ 1.5 毫升/克。

[0011] 本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法中按大孔氧化铝中 Al_2O_3/HCl 为 15 ~ 200 的质量比例加入盐酸,优选的情况下按 Al_2O_3/HCl 为 40 ~ 90 的质量比例加入盐酸,盐酸可以通过商购获得。稀释盐酸所用的水量是根据催化剂挤条时的水/氧化铝粉比例所需进行调节控制的,根据本领域技术人员的经验,一般控制催化剂挤条时的水/氧化铝粉比例在 0.5 : 1 ~ 1.5 : 1 不等,大部分添加的水会在干燥过程中挥发掉,不会影响催化剂的催化性能。

[0012] 本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法中混捏、挤条成型、干燥和焙烧方法属于化工领域一般性操作,为本领域技术人员所熟知。成型干燥后的载体在 400 ~ 700°C 下焙烧 0.5 ~ 6 小时,优选情况下在 450 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 4 小时。所述的制备过程中的成型方法也可以采用滚球法、滴球法、压片法等其他成型方法进行,以制成不同形状的复合氧化铝载体,这些成型方法为本领域一般技术人员所熟知。

[0013] 本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法中所述的贵金属铂负载是以氯铂酸按上述催化剂中铂的负载量,将复合大孔氧化铝载体在氯铂酸溶液中浸渍 1 ~ 30 小时,载体与浸渍液的体积比最好为 1 : 1.2 ~ 3,其操作过程为本领域一般技术人员所熟知。

[0014] 本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂的制备方法中所述的浸渍氯铂酸并干燥后的催化剂,在 400 ~ 700°C 下焙烧 0.5 ~ 6 小时制成,优选情况下在 450 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 4 小时。

[0015] 本发明还提供了一种直链轻质烷烃低温异构化方法,其特征为所述的直链轻质烷烃原料为 $C_5 \sim C_6$ 轻烃,其中正构烷烃含量为 20 ~ 80 质量%;适用于本发明的原料包括轻凝析油、轻直馏石脑油、瓦斯凝析油、轻筹余油、轻重整油及终馏点为 77°C 的直馏拔头油或

加氢汽油。

[0016] 在氢气存在下使直链轻质烷烃原料与本发明所述的催化剂在温度 130 ~ 170℃、压力 1.5 ~ 2.0MPa、进料重量空速 0.6 ~ 2.0 小时⁻¹和氢 / 烃摩尔比 0.5 ~ 3.0 的条件下接触反应。

[0017] 本发明提供的直链轻质烷烃异构化催化剂,所采用的复合大孔氧化铝载体成本上要远低于现有技术中常用的由昂贵的低碳烷基铝水解所获得的高纯氧化铝,从而降低了催化剂制作成本,并且其酸性不易随着反应的进行而流失,对设备腐蚀性小,适合于直链轻质烷烃在低温下的异构化反应,有利于原料中的正构烷烃生成更多的异构化产物。反应使用过程中具有机械强度高、催化活性和稳定性好,产物液收和多支链烷烃的选择性高等诸多优点,能有效提高轻烃组分的辛烷值。

具体实施方式

[0018] 下面的实施例将对本发明作进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

[0019] 在各实施例中,样品孔体积采用 GB/T5816-1995 方法测定;组成含量测定采用 X 射线荧光仪根据 GB/T12690.5-90 测定;压碎强度采用颗粒强度测定仪检测。

[0020] 其它检测参见(《石油和石油产品试验方法国家标准》中国标准出版社出版 1989 年)。

[0021] 实施例 1

[0022] 将 100 克大孔氧化铝(工业品,四川润和催化材料公司,固含量 63 质量%,孔体积 1.5 毫升/克)和 100 毫升铝溶胶(工业品,四川润和催化材料公司,Al/Cl 摩尔比 1.2,氧化铝 20 质量%)混合,将 2 毫升盐酸(化学纯,北京化工试剂公司)用 30 毫升蒸馏水稀释后,加入物料中捏合并挤条成型,120 度干燥 2 小时,550 度焙烧 4 小时后制得复合大孔氧化铝载体。

[0023] 取按干基计的复合大孔氧化铝载体 100 克,用 45 毫升 8.6 摩尔/升的氯铂酸(化学纯,北京化工试剂公司试剂配制)溶液浸渍 24 小时,120 度干燥 4 小时,550 度空气中焙烧 4 小时,制得本发明实施例 1 的催化剂,所得催化剂中铂含量为 0.35 质量%、堆比重 0.72 克/毫升、压碎强度 75 牛顿/厘米。

[0024] 对比例 1

[0025] 按 CN1244570A 实施例 1 所公开的内容制备,得对比例 1 的催化剂,所得催化剂中铂含量为 0.35 质量%、堆比重 0.70 克/毫升、压碎强度 40 牛顿/厘米。

[0026] 实施例 2

[0027] 将 100 克大孔氧化铝(同上,固含量 65 质量%,孔体积 1.2 毫升/克)和 100 毫升铝溶胶(同上,Al/Cl 摩尔比 1.3,氧化铝 24 质量%)混合,将 3 毫升盐酸(同上)用 30 毫升蒸馏水稀释后,加入物料中捏合并挤条成型,110 度干燥 4 小时,600 度焙烧 2 小时后制得复合大孔氧化铝载体。

[0028] 取按干基计的复合大孔氧化铝载体 100 克,用 50 毫升 7.5 摩尔/升的氯铂酸(同上)溶液浸渍 20 小时,120 度干燥 3 小时,500 度空气中焙烧 6 小时,制得本发明实施例 2 的催化剂,所得催化剂中铂含量为 0.35 质量%、堆比重 0.73 克/毫升、压碎强度 80 牛顿/厘米。

[0029] 实施例 3

[0030] 将 150 克大孔氧化铝（同上，固含量 67 质量%，孔体积 1.4 毫升 / 克）和 100 毫升铝溶胶（同上，Al/Cl 摩尔比 1.1，氧化铝 21 质量%）混合，将 4 毫升盐酸（同上）用 50 毫升蒸馏水稀释后，加入物料中捏合并挤条成型，110 度干燥 4 小时，500 度焙烧 6 小时后制得复合大孔氧化铝载体。

[0031] 取按干基计的复合大孔氧化铝载体 100 克，用 50 毫升 7.0 摩尔 / 升的氯铂酸（同上）溶液浸渍 16 小时，120 度干燥 2 小时，580 度空气中焙烧 3 小时，制得本发明实施例 3 的催化剂，所得催化剂中铂含量为 0.34 质量%、堆比重 0.71 克 / 毫升、压碎强度 70 牛顿 / 厘米。

[0032] 实施例 4

[0033] 实施例 1 ~ 3 和对比例 1 催化剂的异构化活性评价在小型连续微反 - 色谱装置上进行，毛细管色谱柱柱长 60 米，OV-101 固定相，氮气作为载气，产物由氢焰离子检测器检测。催化剂在反应前于 450℃ 流动的空气氛中活化 3 小时，降温至 250℃ 于流动的氢气氛下还原 2 小时。

[0034] 反应条件为：反应原料为正己烷、反应温度 170℃、反应压力 2.0MPa、空速 2.0 小时⁻¹、氢 / 正己烷摩尔比 3.0、催化剂装样量 1.0 克，连续反应 12 小时后分析反应结果。

[0035] 转化率 = [反应中转化的正己烷质量 / 反应起始正己烷质量] × 100%

[0036] 选择性 = [生成的异构烷烃质量 / 反应中已转化的正己烷质量] × 100%

[0037] 异构烷烃产率 = [生成的异构烷烃质量 / 反应起始正己烷质量] × 100%

[0038] 表 1、实施例 1 ~ 3 和对比例 1 的异构化反应评价结果：

[0039]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
转化率%	83.9	84.6	84.0	78.4
选择性%	97.6	95.4	96.8	82.2
异构烷烃产率%	81.9	80.7	81.3	64.4

[0040] 从表 1 的正己烷低温异构化反应评价结果说明，取连续 12 小时反应后的稳定产物分布结果来看，本发明所提供的直链轻质烷烃异构化催化剂能够获得更好的稳定催化活性和异构产物选择性。

[0041] 最后需要说明的是，以上实施例仅用于说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而未脱离本发明技术方案的精神和范围。