

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194730.6

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1081221C

[22] 申请日 1996.6.14 [24] 颁证日 2002.3.20

[21] 申请号 96194730.6

[30] 优先权

[32] 1995.6.16 [33] FR [31] 95/07193

[86] 国际申请 PCT/FR96/00915 1996.6.14

[87] 国际公布 WO97/00303 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

[72] 发明人 费比欧·阿拉里奥 让-玛丽·德维斯

帕特里克·尤曾

[56] 参考文献

EP0020240	1980.12.10	B01J2362
EP0317103	1989.5.24	B01J2362
EP0407117	1991.1.9	
EP0623384	1994.11.9	

US4966880 1990.10.30 B01J2108

审查员 张建国

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元

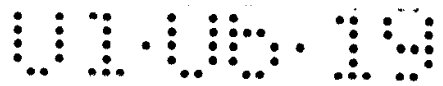
权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用含碱金属或碱土金属的催化剂的重整方法

[57] 摘要

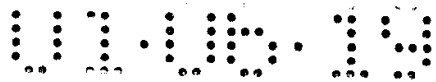
本发明涉及一种把烃转化为芳香化合物的方法,特别是用于汽油催化重整和从链烷烃、环烷烃生产芳香烃,在该方法中把待处理的进料与催化剂接触,该催化剂含有由 0 - 100% 重量  $\eta$  过渡氧化铝、余量补齐到 100% 的  $\gamma$  过渡氧化铝组成的基质,和至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属,至少一种选自氟、氯、溴和碘的卤素,至少一种铂族的贵金属,和至少一种选自锡、锆、铪、镓、铊、铟、铋、铊、铋、铋、铋和铋的助催化剂金属,所说催化剂在含有蒸汽的气体中 300 - 1000℃ 温度下进行另外的水热法处理。

ISSN 1008-4274

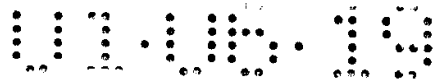


## 权 利 要 求 书

1. 把烃转化为芳香化合物的方法,该方法包括在适宜于所说转化的温度和压力条件下把所说的烃的进料和催化剂接触,其中该烃的进料包括具有 5-12 个碳原子的链烷烃、环烷烃和芳香烃,该方法的特征在于该催化剂包括:
- 一种由 0-100%(重量) $\gamma$  过渡氧化铝、基质的其余重量百分数补齐到 100% 的  $\gamma$  过渡氧化铝组成的基质, 和
  - 至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属,
  - 至少一种选自氟、氯、溴和碘的卤素,
  - 至少一种铂族的贵金属,
  - 至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、铋、铅、铟、镉、锰、铬、钼和钨的助催化剂金属,所说的催化剂在含有蒸汽的气体中 300-1000°C 温度下进行另外的水热法处理。
2. 权利要求 1 的方法,其中该催化剂的基质含 3-70 重量%的  $\gamma$  过渡氧化铝。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括,相对于该催化剂用重量百分率表示:
- 0.001-8% 的至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属,
  - 0.10-15% 的至少一种选自氟、氯、溴和碘的卤素,
  - 0.01-2.00% 的至少一种铂族贵金属, 和
  - 0.005-10.00% 的至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、铋、铅、铟、镉、锰、铬、钼和钨的助催化剂金属。
4. 权利要求 1-3 中任何一项的方法,其中该催化剂的卤素含量为 0.2-10 重量%。
5. 权利要求 1-3 中任何一项的方法,其中该催化剂的卤素为氟。
6. 权利要求 4 的方法,其中该催化剂的卤素为氟。
7. 权利要求 1-3 中任何一项的方法,其中该催化剂中贵金属的总量为 0.1-0.8 重量%。
8. 权利要求 1-3 中任何一项的方法,其中该催化剂中贵金属是铂。
9. 权利要求 7 的方法,其中该催化剂中贵金属是铂。



10. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其中该催化剂中助催化剂金属是选自锡、锗、铟、铋、铅、铊和镓。
11. 权利要求 8 的方法, 其中该催化剂中助催化剂金属是选自锡、锗、铟、铋、铅、铊和镓。
- 5 12. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其中该催化剂中助催化剂金属是锡。
13. 权利要求 11 的方法, 其中该催化剂中助催化剂金属是锡。
14. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其中该催化剂中的助催化剂金属选自镱、锰、铬、钼、钨、铪和铌。
- 10 15. 权利要求 8 的方法, 其中该催化剂中的助催化剂金属选自镱、锰、铬、钼、钨、铪和铌。
16. 权利要求 14 的方法, 其中该催化剂的助催化剂金属是镱。
17. 权利要求 15 的方法, 其中该催化剂的助催化剂金属是镱。
18. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其中该催化剂的掺杂金属是钾和  
15 /或镁。
19. 权利要求 16 的方法, 其中该催化剂的掺杂金属是钾和/或镁。
20. 权利要求 17 的方法, 其中该催化剂的掺杂金属是钾和/或镁。
21. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其特征在于在 400-700°C 的温度下进行水热法处理。
- 20 22. 权利要求 19 的方法, 其特征在于在 400-700°C 的温度下进行水热法处理。
23. 权利要求 20 的方法, 其特征在于在 400-700°C 的温度下进行水热法处理。
24. 权利要求 1-3 中任何一项的方法, 其特征在于此水热处理进行 1  
25 分钟至 30 小时。
25. 权利要求 19 的方法, 其特征在于此水热处理进行 1 分钟至 30 小时。
26. 权利要求 20 的方法, 其特征在于此水热处理进行 1 分钟至 30 小时。
27. 权利要求 24 的方法, 其中所述水热处理的时间为 1 至 10 小时。
28. 权利要求 25 的方法, 其中所述水热处理的时间为 1 至 10 小时。
- 30 29. 权利要求 26 的方法, 其中所述水热处理的时间为 1 至 10 小时。
30. 权利要求 1-3 的方法, 其特征在于所述水热处理在水的摩尔含量为



0.05 - 100% 的气体中进行。

31. 权利要求 1-3 的方法,其特征在于所述水热处理在水的摩尔含量为 0.05 - 100% 的气体中进行。

5 32. 权利要求 19 的方法,其特征在于所述水热处理在水的摩尔含量为 0.05 - 100% 的气体中进行。

33. 权利要求 20 的方法,其特征在于所述水热处理在水的摩尔含量为 0.05 - 100% 的气体中进行。

34. 权利要求 31 的方法,其特征在于所述气体还含有至少一种摩尔含量不超过 20% 的卤素。

10 35. 权利要求 32 的方法,其特征在于所述气体还含有至少一种摩尔含量不超过 20% 的卤素。

36. 权利要求 33 的方法,其特征在于所述气体还含有至少一种摩尔含量不超过 20% 的卤素。

37. 权利要求 34 的方法,其特征在于该卤素是氯。

15 38. 权利要求 35 的方法,其特征在于该卤素是氯。

39. 权利要求 36 的方法,其特征在于该卤素是氯。

40. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中在 400 - 700°C 温度、压力为大气压至 4MPa 下把这种进料和该催化剂接触。

20 41. 权利要求 37 的方法,其中在 400 - 700°C 温度、压力为大气压至 4MPa 下把这种进料和该催化剂接触。

42. 权利要求 38 的方法,其中在 400 - 700°C 温度、压力为大气压至 4MPa 下把这种进料和该催化剂接触。

43. 权利要求 39 的方法,其中在 400 - 700°C 温度、压力为大气压至 4MPa 下把这种进料和该催化剂接触。

25 44. 权利要求 3 的方法,其中在固定床压力为 1 - 2MPa 下进行该反应。

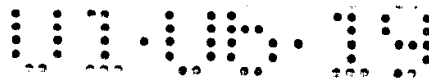
45. 权利要求 14 的方法,其中在固定床压力为 1 - 2MPa 下进行该反应。

46. 权利要求 40 的方法,其中在固定床压力为 1 - 2MPa 下进行该反应。

47. 权利要求 3 的方法,其中在流动床压力为 0.1 - 0.9MPa 进行该反应。

30 48. 权利要求 10 的方法,其中在流动床压力为 0.1 - 0.9MPa 进行该反 应。

49. 权利要求 40 的方法,其中在流动床压力为 0.1 - 0.9MPa 进行该反



应。

50. 权利要求 44 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

51. 权利要求 45 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 5 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

52. 权利要求 46 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

53. 权利要求 47 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

10 54. 权利要求 48 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

55. 权利要求 49 的方法, 其特征在于以每 kg 催化剂每小时有 0.1 - 10kg 进料的质量流速下把该烃进料和该催化剂接触。

56. 权利要求 1 - 3 中任一项的方法, 其中烃的转化反应为重整反应。

15 57. 权利要求 50 的方法, 其中烃的转化反应为重整反应。

58. 权利要求 51 的方法, 其中烃的转化反应为重整反应。

59. 权利要求 52 的方法, 其中烃的转化反应为重整反应。

60. 权利要求 55 的方法, 其中烃的转化反应为重整反应。



## 说明书

### 用含碱金属或碱土金属的催化剂 的重整方法

5

本发明涉及一种把烃催化转化为用于汽油重整和芳香烃的生产的芳香化合物的方法。

10 更具体地，本发明涉及一种使用一种催化剂的方法，该催化剂包括由  $\eta$  过渡氧化铝或  $\gamma$  过渡氧化铝或这两种氧化铝的混合物组成的基质、至少一种选自碱金属和碱土金属的加入(掺杂)金属、至少一种卤素、至少一种贵金属和至少一种助催化剂金属。

催化重整是一种通过把正构烷烃和环烷烃转化成芳烃就可以获得提高了的辛烷值的石油馏分，特别是重蒸馏汽的方法。

15 因此催化重整首先使  $C_7 - C_{10}$  正构烷烃转化成芳烃和轻烷烃，其次使  $C_7 - C_{10}$  环烷烃转化成芳烃和轻烷烃。这类反应可以特别用以下的转化加以说明：环己烷类脱氢以及烷基环戊烷脱氢异构转化来生成芳烃，如甲基环己烷生成甲苯，以及正构链烷烃环化转化生成芳烃，如正庚烷生成甲苯。

20 在催化重整过程中，高沸点正构烷烃裂解成低沸点烷烃的反应也发生了，从而尤其得到了  $C_1 - C_4$  的产物，主要是丙烷和异丁烷：这类反应对重整产物的收率是不利的。

最后，芳烃核缩合生成高碳含量的固体物的焦炭生成反应也发生了，这种产物沉积在催化剂上。

25 这类重整催化剂除了对焦炭特别敏感以外，对各种毒物也极敏感，这些毒物特别是硫、氮、金属和水也会降低它们的活性。

当焦炭沉积在催化剂表面时，活性会随时间而下降，在较高的操作温度下，产生较低收率的重整产物和较高产率的气体。

30 因此，并考虑到催化剂的再生，催化重整过程可以用两种不同的方式进行：半再生或循环式和连续式。第一种在固定床中进行，第二种在流动床中进行。

在半再生过程中，为了补偿催化剂的失活，逐步升高温度，然后停止装



置运转，通过除去焦炭，使该催化剂再生。在实际上是半再生过程的一种变化形式的循环重整过程中，装置包括串联的几个反应器，每一个都依次停止运转，把未循环的催化剂上的焦炭沉积物除去使催化剂再生，而这时其它的反应器仍在运转。

5 在连续重整过程中，所用的反应器是在低压下(低于 15 巴)操作的流动床反应器。这种过程促使芳构化反应而不利于裂解反应，因而显著地提高了重整产物和氢的收率，另一方面焦炭的生成也显著加速了。催化剂通过反应器后又通过一个再生段。

10 由于重整过程中所发生的化学反应，一定要采用综合了两种活性的双功能催化剂：即一种金属的加氢-脱氢活性，特别是贵金属如铂，可能还伴有被称为助催化剂金属的铈或锡，该金属沉积在一种多孔基质的表面。这种氧化铝基质含有一种卤素，优选是氟，它提供异构化、环化和裂解反应所必要的酸性功能。

15 所用的基质通常选自元素周期表中 II、III 和 IV 族元素的耐火的金属氧化物。通式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的氧化铝是最常应用的。它的比表面积在 150 和  $400\text{m}^2/\text{g}$  之间。通过  $1 < n < 3$  的氢氧化物控制脱水可以方便地得到  $n$  在 0 和 0.6 之间的这种氧化物。这类非晶氢氧化物是用碱金属盐在含水介质中沉淀铝盐而制得。沉淀和熟化条件决定氢氧化物的几种形式，最常见的是勃姆石( $n = 1$ )、三水铝矿和三羟铝石( $n = 3$ )。根据水热处理的条件，这些氢氧化物生成几种氧化物或过渡氧化铝。它们的形式有  $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $x$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$  和  $\alpha$ ，其主要区别是结晶结构的组织。热处理时，这些不同的形式很可能取决于操作条件的一个复杂的分离系统而彼此离析。具有比表面积和该区域内酸度为零的  $\alpha$  型，在高温下最稳定。用做催化剂，特别是用做重整催化剂， $\gamma$  型过渡氧化铝是最常用的，因为它在其酸性和热稳定性之间能提供了综合  
25 平衡。

如上所述，加氢-脱氢的功能优选由周期表第 VIII 族的贵金属提供。

众多的研究工作考察了这些催化剂的脱氢功能，并特别注意加至铂上的助催化剂金属的类型和加入方法。该第二金属的主要作用是提高铂的脱氢活性。在某些情况下，此第二金属或助催化剂还具有限制铂原子在载体表面上  
30 分散损失的作用。此分散损失是催化剂失活的部分原因。

在所有已考察过的助催化剂金属中，两种金属占首位：铈和锡。正是这

两种金属可能具有对铂的最佳助催化作用。

所以，与通过焦炭沉积而使催化剂失活相比较，采用铈特别有助于提高催化剂的稳定性。这种类型的催化剂常用于固定床装置中。由于催化剂稳定性提高了，也有可能增加两次再生之间的反应时间周期的持续。

5 锡可能改进催化剂在低压下应用时的性能。这种改进以及它们低的裂解活性可以提高重整产物的收率，特别是当连续再生过程在低压下运转时。这种含铈、锡或甚至铅类型的催化剂，在美国专利 US - A - 3700588 和 3415737 中已描述过。

10 用于烃类转化时，催化剂必须提供最大活性，此外还必须使该转化具有最大可能的选择性。特别是，必须限制生成含 1 - 4 个碳原子的低沸物时烃类的损失。酸功能对生产芳烃和提高辛烷值的反应是必要的。不幸地是，这种功能也能促进裂解反应而生成低沸点产物。因而，为了进一步改进催化剂的选择性，同时又不降低其活性，优化这种酸的功能特性就很重要。

必须使催化剂具有更高的稳定性，即能抗焦炭的毒害。

15 已看到，催化剂用于固定床过程或用于流动床过程。在后者，催化剂经受了多次的再生。这种处理作用包括在高温和蒸汽存在下烧掉沉积在催化剂上的焦炭。不幸，这种条件会使催化剂失活。因此，寻找增加抗这种条件的催化剂是很重要的工作。

20 此外，这类催化剂是挤出物或颗粒状，其大小可以使反应物和气体产物相当容易地穿过。这类催化剂的磨损，特别是在流动床装置中的磨擦，生成灰尘和更细的颗粒。这些更细的颗粒妨碍气体的流出，并必须增加反应物入口的压力，甚至在某些情况下要使装置停止运转。此外，在流动床装置中，这种逐步磨损的结果是妨碍催化剂的循环，因而需要经常加入新催化剂。

25 因此，一种催化剂如重整催化剂必须满足很多要求，而其中某些可能是矛盾的。这种催化剂首先必须有最高可能的活性，用这种催化剂可以得到高收率，但是这种活性必须与最大可能的选择性结合起来，这就是说必须限制生成含 1 至 4 个碳原子的低沸物的裂解反应。

30 还有，催化剂必须对焦炭沉积失活有很大的稳定性；当催化剂受到必须经历的反复再生的操作中必须承受极端的条件时，催化剂应有非常好的抗失活能力。

在连续重整过程的流动床反应器中，如上所述，催化剂也要在磨擦中经





受强烈的逐步磨耗，它们的比表面积将显著降低并生成对装置的正常运转有害的“细颗粒”。目前可以得到的催化剂尽管可以满足一种或多种这些条件，却不能满足上述所有的要求。

因此，本发明的目的是提供一种用具有上述所有性能的催化剂来转化烃的方法，在这些性能中特别是具有改善的催化剂性能以及重整反应和芳香烃生产中寿命更长。

根据本发明，通过把烃转化为芳香化合物的方法实现了这些和其它的目的，该方法包括在适宜于所说转化的温度和压力下把所说的烃的进料和催化剂接触，该方法的特征在于该催化剂包括：

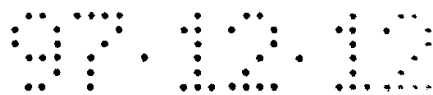
- 10        - 一种由 0-100%(重量)  $\eta$  过渡氧化铝、其余量由  $\gamma$  过渡氧化铝补齐到 100% 的组成的基质，和
  - 至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属，
  - 至少一种选自氟、氯、溴和碘的卤素，
  - 至少一种选自铂族的贵金属，
- 15        - 和至少一种选自锡、锆、铟、镓、铊、铋、铅、铍、锰、铬、钼和钨的助催化剂金属；所说的催化剂在含有蒸汽的气体中 300-1000°C 温度下进行另外的水热法处理。

已知在催化剂领域，特别是在重整催化剂领域中， $\gamma$  过渡氧化铝是最常用的形式(见上文)。根据本发明，催化剂的基质以令人吃惊的方式由  $\eta$  过渡氧化铝或由  $\eta$  氧化铝  $\gamma$  氧化铝的混合物组成的。

根据本发明， $\gamma$  过渡氧化铝和  $\eta$  过渡氧化铝的混合物可以包含 0.1 - 99%，优选 1 - 84(重量)% 的  $\eta$  氧化铝，更优选地，这种混合物含由 3 - 70(重量)%，或更好地在 5 - 50(重量)% 的  $\eta$  过渡氧化铝，该混合物中剩下的重量百分数补齐至 100% 的  $\gamma$  过渡氧化铝。

25        干燥空气和大气压力下，温度在 250 和 500 °C 之间，优选地 300 和 450 °C 之间焙烧三羟铝石可以得到  $\eta$  过渡氧化铝。所得氧化铝的比表面积与最后焙烧温度有关，在 300 和 500m<sup>2</sup>/g 之间。在空气中和 450 - 600 °C 温度下焙烧勃姆石可以得到  $\gamma$  氧化铝。 $\gamma$  氧化铝的比表面积在 100 m<sup>2</sup>/g 和 300m<sup>2</sup>/g 之间。

30        这类过渡氧化铝的结构是相似的但能通过 X - 射线衍射加以区分。这类结构结晶成尖晶石的等轴晶系。 $\eta$  型的晶体参数为  $a = 7.90\text{\AA}$ ， $c = 7.79\text{\AA}$ 。



令人惊异的是，这样制得的催化剂能满足上述对催化剂的所有要求。

首先，当催化剂经受不同的再生处理时，在氧化铝基质上存在至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属，产生了保护氧化铝或两种以上氧化铝的基质不丧失比表面积的作用。

- 5           其次，在水存在下的高温水热处理有重要作用。出乎意料地，在水和可能一种卤素存在下苛刻地水热法处理这种含至少一种选自碱金属和碱金属的催化剂，和用现有技术中的方法生产芳香化合物相比，该现有技术的方法没有在水和至少一种卤素，优选是氯存在下 300-1000°C 下的水热处理步骤，该水热处理不仅可以使其比表面积损失最低，还能在本发明的过程中特别是重  
10 整反应和芳烃的生产中显著地提高催化性能。

本发明的一种优选的催化剂包含：

- 由 0-100%(重量)  $\eta$  过渡氧化铝、其余重量百分数补齐到 100 % 的  $\gamma$  过渡氧化铝组成的基质，和
- 相对于该催化剂，
- 15           - 0.001 ~ 8(重量)% 至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属，
- 0.10 ~ 15.0(重量)% 至少一种选自氟、氯、溴、碘的卤素，
- 0.01 ~ 2.00(重量)% 的至少一种选自铂族的贵金属，
- 0.005 ~ 10(重量)% 的至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、铋、铅、铟、锰、铬、钼和钨的助催化金属。

20           本发明的另一种优选催化剂包含：

- 一种由  $\gamma$  氧化铝、 $\eta$  氧化铝、或  $\gamma$  氧化铝和  $\eta$  氧化铝的混合物的基质、一种或多种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属组成的载体，
- 至少一种卤素，
- 一种提供催化剂的脱氢功能的催化金属，由一种或多种铂族贵金属组
- 25           成，和
- 至少一种选自上述金属的助化剂金属。

根据本发明，氧化铝基质至少用一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属加以改性。碱金属和碱土金属包括元素周期表第 1a 族元素(如锂、钠、钾、铷、铯)和第 2a 族元素(铍、镁、钙、锶和钡)。

30           根据本发明，催化剂可以包含一种或数种这些掺杂金属，它们在催化剂中的总量，用相对该催化剂的重量百分数表示，在 0.001 - 8(重量)% 之间，



优选在 0.005 - 3.0(重量)% 之间, 更优选在 0.01 - 0.3(重量)% 之间。

掺杂金属的含量的选择特别与实施该方法所用的反应器有关, 当使用流动床时, 掺杂金属的量要高一些。

优选的掺杂金属是碱金属和/或碱土金属。

- 5 酸化载体所用的一种或多种卤素的总量为催化剂的 0.1 - 15 % (重量), 优选是 0.2 - 10(重量)%。优选用一种卤素, 特别是氯。

催化剂还包含一种或数种助催化剂金属, 其作用是增进铂族贵金属的脱氢活性并限制在基质表面上的贵金属原子的分散损失, 这是造成催化剂失活的部分原因。

- 10 助催化剂金属的选择与催化剂的使用方法有关。

因此, 当一种催化剂准备用于固定床过程时, 助催化剂金属优选选自铈、锰、铬、钼、钨、铟和铊。

当催化剂准备用于流动床过程时, 助催化剂金属优选选自锡、锗、铟、铋、铅、铊和镓。

- 15 在这些金属中, 铈也优选用于固定床过程中, 锡则优选地用于流动床过程中, 因为它们最佳地提高了催化剂的活性。

一种或数种助催化剂金属相对催化剂的总量为 0.005 - 10.00(重量)%, 优选为 0.01 - 3.00(重量)%, 更优选为 0.01 - 1(重量)%。

- 20 当催化剂只含一种助催化剂金属时, 如铈或锡, 相对于催化剂后者的重量百分数优选是 0.005 - 0.09 %, 较好地是 0.01 - 0.8 %。

本发明的催化剂还含有至少一种铂族的贵金属, 其含量为 0.01 - 2.00(重量)%, 优选为 0.10 - 0.80(重量)%。

可用的贵金属是铂、钯、铱, 铂是优选的。

- 25 本发明的催化剂可以通过把它的不同组分沉积在氧化铝基质上而制成。每个组分可以是全部地或部分地沉积在基质的一种或两种氧化铝上, 可以在基质成形前或以后。组分的沉积以任何次序可以是分别地或同时地进行。

- 30 因此, 当氧化铝的混合物用作基质时, 催化剂组分可以沉积在两种氧化铝或其中之一上, 优选在  $\eta$  氧化铝上, 在两种氧化铝混合之前, 并在它们成形之前。

也可以全部或部分地把一个或某些组分在它们混合以前沉积在两种氧

化铝或在其中之一上，两种氧化铝混合后再进行其余的沉积，可以在混合物成形之前也可以在之后。当两种氧化铝混合前沉积一种或多种组分时，掺杂金属优选地沉积在 $\eta$ 过渡氧化铝上。

5 但是，根据本发明，通常优选先把两种氧化铝混合起来再把金属组分以及一种或多种卤素沉积在其上。

因此，本发明催化剂可以根据一种方法制备，它包括以下步骤：

a)可能通过混合并成形来制备出由 $\gamma$ 过渡氧化铝、 $\eta$ 过渡氧化铝或 $\eta$ 过渡氧化铝和 $\gamma$ 过渡氧化铝的混合物组成的基质，

10 b)至少在 $\gamma$ 和 $\eta$ 之一的过渡氧化铝上沉积下列组分，其数量以催化剂总重量的重量百分数表示，

- 0.001 - 8 %，优选 0.005 - 3.0 %，或更优选 0.01 - 3.0(重量)% 至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属，

- 0.1 - 15 %，优选 0.2 - 10(重量)% 至少一种选自氟、氯、溴、碘的卤素，

15 - 0.01 - 2 %，优选 0.10 - 0.80(重量)% 至少一种铂族的贵金属，和

- 0.005 - 10 %，优选 0.01 - 3.00(重量)% 至少一种选自锡、锗、铟、镓、铊、铋、铅、铍、锰、铬、钼和钨的助催化剂金属；

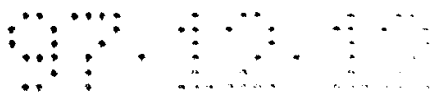
20 步骤 a)和 b)可以按任何次序进行，但是优选步骤 a)在步骤 b)之前先进行，而步骤 b)的沉积只能在步骤 a)之前进行一部分，它们可以按任何次序进行。

根据本方法的一个优选实施方案，首先制备由氧化铝的基质和至少一种掺杂金属组成的载体，然后在其上沉积一种或多种助催化剂金属、一种或多种卤素和铂族的一种或多种贵金属。

25 在这种情况下，掺杂的一种或多种金属可以在氧化铝混合物成形前或之后沉积在其上面。

优选地，掺杂的一种或多种金属是在氧化铝的基质成形后才沉积上去的。

30 催化剂不同组分的沉积可以用常规的方法进行，在液相或气相中，用合适的前体化合物。当在已成形后的氧化铝基质上沉积时，所用的方法可以是例如干浸渍、过量溶液浸渍或离子交换。如果必要，在这个操作以后接着进行干燥并在 300 至 900 °C 之间焙烧，优选焙烧是在氧气存在下进行。



沉积选自碱金属和碱土金属的一种或多种掺杂金属可以采用任何方法进行，如干浸渍、过量溶液浸渍或离子交换，并可以在催化剂制备的任何阶段中进行。当该沉积是在氧化铝基质成形后进行时，优选采用在含水介质中用过量溶液浸渍，然后干燥来除去浸渍溶剂，并在 300 - 900 °C 下空气中焙烧。

掺杂金属的浸渍可以用其中间化合物，如所述元素的氧化物、卤化物、卤氧化物、硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、硫酸盐、氰化物或草酸盐。当沉积铬时，可以用它的醇化物和乙酰丙酮化物。

也可以用常规的方法沉积铂族的一种或多种贵金属，特别是用溶液浸渍，可以是水溶液或非水溶液，该溶液含贵金属的化合物或盐。用做说明，可以用的化合物或盐有氯铂酸、含氮化合物、氯铂酸铵、二羰基铂二氯化物、六羟基铂酸、氯化钯和硝酸钯。

谈到铂，含氮的化合物可以例如是化学式  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$  的铂 IV 的六氮盐、化学式  $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$  的铂 IV 的卤代五氮盐、化学式  $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2\text{X}$  的铂的四卤代二氮盐、卤素多酮的铂络合物以及化学式  $\text{H}(\text{Pt}(\text{aca})_2\text{X})$  的卤代化合物，其中 X 元素是选自氯、氟、溴、碘的卤素，优选的是氯，aca 基代表来自乙酰丙酮的化学式  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$  的其余部分。引入铂族的贵金属优选上述一种有机金属化合物的含水或有机溶液沉积。可以用的有机溶剂有链烷烃、环烷烃或芳香烃类，以及每个分子有 1 至 12 个碳原子的卤代有机物，如正庚烷、甲基环己烷、甲苯和氯仿。也可以采用溶剂混合物。

贵金属引入后，优选进行干燥和焙烧，例如温度为 400 至 700 °C。

可以在催化剂制备过程的任何时间沉积一种或多种铂族贵金属。可以单独进行或与沉积其它组分，例如和一种或多种助催化剂金属同时进行。在后面的情况下，可以用含所有待引入组分的溶液同时进行浸渍。

一种或多种助催化剂金属的沉积可以用通常的方法，用前体化合物如这类金属的氯化物、硝酸盐、醋酸盐、酒石酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐和草酸盐。任何其它溶于水、酸或其它合适的溶剂的这类金属的盐或氧化物都适于用做前体。这类前体的例子有铈酸盐、铬酸盐、钼酸盐和钨酸盐。一种或多种助催化剂金属的引入也可以在基质成形前，把它们的前体化合物的水溶液和氧化铝混合起来而实现，然后在空气和 400 至 900 °C 下焙烧。

还可以用所述金属的一种有机金属化合物在有机溶剂中的溶液来把助

催化剂金属引入。在这种情况下，优选在铂族贵金属沉积完毕，固含物焙烧完毕后再进行沉积，然后可能在高温下用氢还原，如 300 - 500 °C。有机金属化合物选自所述的助催化剂金属的配合物，特别是多酮络合物和烃基金属，如烷基、环烷基、芳基、烷基芳基、芳基烷基金属。也可以采用有机卤代化合物。特别需要提出的是如果助催化剂金属是锡可以用四丁基锡，如果助催化剂金属是铅则可以用四乙基铅，如果助催化剂金属是铟就可以用三苯基铟。浸渍溶剂可选自每个分子含 6 至 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃或芳烃和每个分子含 1 至 12 个碳原子的卤代有机化合物。可以给出的例子有正庚烷、甲基环己烷和氯仿。也可以使用上述溶剂的混合物。

5 卤素，如氯，可以随另一种金属组分同时引入到催化剂中，如当一种卤化物用做铂族金属、助催化剂金属或碱金属或碱土金属的产物前体化合物时。用含酸或卤化盐的水溶液浸渍的方法也可以引入卤素。例如，用盐酸的溶液可以沉积氯。在一种含卤素的有机化合物如  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  的存在下，把催化剂在 400 - 900 °C 下焙烧也可以引入氯。

10 明显地，至少两个催化剂的组分可以同时引入，如用一种含后者的前体化合物的溶液。可以用单独的溶液相继以任何顺序引入各组分。在后者情况下，可以进行中间干燥/或焙烧。

氧化铝或氧化铝的混合物的基质可以用本领域熟练技术人员已知的催化剂成形的技术成形，例如：挤出、液滴凝聚、压片造粒、喷雾干燥或錠剂成形。

20 本发明优选的制备方法，包括以下顺序的步骤：

a) 把由  $\gamma$  氧化铝、 $\eta$  氧化铝或  $\gamma$  氧化铝和  $\eta$  氧化铝的混合物组成的基质成形，

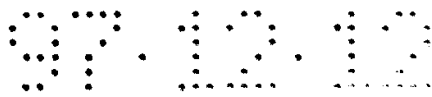
b) 在基质上沉积至少一种选自碱金属和碱土金属的掺杂金属，

25 c) 沉积至少一种选自锡、锆、铟、镓、铊、铋、铅、铼、锰、铬、钼和钨的助催化剂金属，

d) 引入至少一种选自氟、氯、溴和碘的元素，和

e) 沉积至少一种铂族的贵金属。

30 在把基质成形并沉积所有组分之后，在 300 - 1000 °C 下进行最后的热处理，热处理温度优选地在 400 - 900 °C 下并可能只有一个步骤，在含氧气体，优选地在游离氧或空气中进行。这种处理通常相当于最后组分沉积后的



干燥-焙烧步骤。

根据本发明，在基质成形并沉积上所有组分后，优选地进行一次温度在 300 - 1000 °C 下的另外热处理，优选地在 400 - 700 °C 下，在含有蒸汽并可能还有卤素如氯的气体中进行。

5 这种处理可在通入气流的床层中或在静态气体中进行。气体优选含水并可能至少含一种卤素。水的摩尔含量为 0.05 - 100 %，优选地是 1 - 50 %。卤素的摩尔含量为 0 - 20 %，优选地是 0 - 10 %，更优选地是 0 - 2 %。该处理的时间随温度条件、水汽分压和催化剂的数量而变化。有利的时间是在 1 分钟至 30 小时之间，优选地在 1 - 10 小时之间。所用的气体有例如空  
10 气、氧气或惰性气体如氩或氮。

在按本发明的方法制备后，已焙烧过的催化剂可以优选地在高温如 300 至 550 °C 在氢气中进行活化处理。在氢气中的处理步骤如下，例如，在氢气流中缓慢升温直至达到最高还原温度，一般为 300 - 550 °C，优选地是 350 - 450 °C，然后在此温度下通常保持 1 至 6 小时。

15 本发明的催化剂可以用于烃转换反应，尤其是汽油重整过程和生产芳烃。

重整过程可以提高原油蒸馏和/或其它炼制过程的汽油馏分的辛烷值。

芳烃的生产过程为石油化工提供了基本原料(苯、甲苯、二甲苯)。这种过程使人们产生了更多的兴趣，因为它们还能生产出相当多的炼油厂加氢处  
20 理过程所必须的氢。

这两类过程的区别在于不同的操作条件和进料组合物的选择。

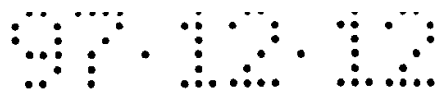
这类过程所处理的有代表性的进料包括每个分子含 5 至 12 个碳原子的链烷烃、环烷烃和芳烃。其中进料由其密度和重量组成来决定。

在实施这类过程中，烃类进料和本发明的催化剂相接触，温度为 400 -  
25 700 °C，压力是从大气压至 4MPa，采用流动床或固定床方法。

通常进料处理的质量流量为每单位催化剂质量每小时有 0.1 - 10kg/kg · 小时。操作压力为大气压力到 4MPa。当采用固定床时，压力为 1 - 2MPa；当采用流动床时，压力优选为 0.1 - 0.9MPa。

一部分产生出来的氢气按摩尔循环速度 0.1 - 8 进行再循环。该速度是  
30 循环氢流速和进料流速的比值。

在阅读以下实施例后，就能更清楚地理解本发明的其它特征和有利之



处。但这些实施例明显地是说明性的而不是限制性的。

本发明用以下非限制性说明的实施方案的实施例来描述。

### 实施例 1

按照本发明制备的一种催化剂，含一种由  $\gamma$  氧化铝和  $\eta$  氧化铝的混合物  
5 组成的基质，在基质上沉积了钾、铂、铼和氯。

#### a)制成氧化铝基质

把比表面积为  $220\text{m}^2/\text{g}$  的  $\gamma$  氧化铝粉末和比表面积为  $320\text{m}^2/\text{g}$  的  $\eta$  氧化铝  
粉末机械混合来制备基质， $\eta$  氧化铝是焙烧三羟铝石而预先制得的。 $\eta$  氧化铝  
10 的比例是 30(重量)%。混合物用挤出法成形。挤出的基质在干燥的空气流  
中和  $520^\circ\text{C}$  下焙烧 3 小时。

#### b)钾的沉积

冷却后，在将步骤 a)中得到的基质和碳酸钾  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的水溶液相接触。此  
溶液的浓度是每升 12.8g 钾。接触温度是室温，时间为 1 小时。浸渍过的挤  
15 出物在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 15 小时，并在干燥的空气流中和  $530^\circ\text{C}$  下焙烧 20 小时。

#### c)d)e)铂、铼和氯的沉积

在步骤 b)得到的部分载体上沉积铂、铼和氯。

铂是在载体的初始浸渍中沉积在载体上的，所用的水溶液每升含：

8.20g 以  $\text{HCl}$  形式存在的氯，

1.00g 以  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  形式存在的铂。

20 溶液和载体接触 2 小时。在排水和  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时后，浸渍过的载  
体在干燥空气流中和  $530^\circ\text{C}$  下焙烧 3 小时。然后铼在第二次浸渍中沉积，所  
用的水溶液每升含：

4.20g 以  $\text{HCl}$  形式存在的氯，

1.50g 以  $\text{ReCl}_3$  形式存在的铼。

25 干燥后，浸渍过的载体在干燥的空气流中和  $530^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时。

#### f)在水和氯的存在下的热处理

将步骤 c)d)e)所得的产物在每  $\text{kg}$  固体  $2000\text{dm}^3/\text{h}$  的空气流中和  $510^\circ\text{C}$  下  
处理 2 小时。所用的空气含有注入位于固体床层上部的预热区域上的水和  
30 氯。水和氯的摩尔浓度分别为 1 % 和 0.05 %。

### 实施例 2

按照本发明制备一种催化剂，该催化剂含  $\gamma$  氧化铝和  $\eta$  氧化铝的基质，





在该基质上沉积了镁、铂、铼和氯。

a) 形成基质

氧化铝基质的制备和实施例 1 中的步骤 a) 相同，机械混合  $\gamma$  氧化铝粉末和  $\eta$  氧化铝粉末，挤出并焙烧。

5 b) 镁的沉积

将步骤 a) 中得到的基质和六水合硝酸镁  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  的水溶液相接触。此溶液的浓度为每升 8.0g 镁。在室温下接触 2 小时。然后挤出物在 120 °C 下干燥 15 小时，在干燥空气流中和 530 °C 下焙烧 2 小时。

c)d)e) 铂、铼和氯的沉积

10 铂、铼和氯沉积在步骤 b) 得到的产物上的方法和实施例 1 步骤 c) 的方式完全一样。

f) 在水和氯存在下的热处理

步骤 c)d)e) 所得到的产物的处理方法和实施例 2 中的完全一样。

实施例 3(比较例)

15 在本实施例中，操作方法和实施例 1 中的完全一样，但在步骤 a) 中只用了  $\gamma$  氧化铝，没有沉积钾或镁，也未进行最终的水热法处理。

a) 制成基质

把比表面积为  $220m^2/g$  的  $\gamma$  氧化铝粉末挤出来制备基质。然后将挤出的基质在干燥的空气流中和 520 °C 下焙烧 3 小时。

20 b) 铂、铼和氯的沉积

在步骤 a) 中得到的基质上沉积铂、铼及氯。沉积方法和实施例 1 及 2 的步骤 c)d)e) 中的方法完全相同。

用这样的方法制得的催化剂的性质列于下表 I 中。

表 I

25

催化剂	$\eta$ 氧化铝比率 (重量%)	铂含量 (重量%)	铼含量 (重量%)	氯含量 (重量%)	钾含量 (重量%)	镁含量 (重量%)	比表面 ( $m^2/g$ )
实施例 3	0	0.23	0.25	1.12	0	0	216
实施例 1	30	0.24	0.26	1.16	0.071	0	245
实施例 2	30	0.21	0.22	1.11	0	0.032	243

## 实施例 4

### 催化剂的性能

测试实施例 1、2 和 3 中制备的催化剂对如下特性的进料的转化:

20 °C 下的体积质量 0.742kg/dm<sup>3</sup>

- 5 研究辛烷值 ≈ 41
- 链烷烃含量 52.2 重量%
- 环烷烃含量 32.4 重量%
- 芳香烃含量 15.4 重量%

采用了以下的操作条件:

- 10 温度 485 °C
- 总压力 1.5MPa
- 每公斤催化剂进料的质量流速(kg · h<sup>-1</sup>)
- 1.5h<sup>-1</sup>

15 示。催化剂的性能列于下表 IIB 中, 用重整产物的重量收率和研究辛烷值表

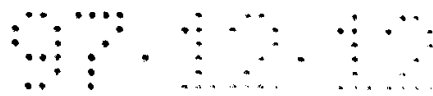
表 II

催化剂	重整产物收率 (重量%)	氢的收率 (重量%)	芳烃的收率 (重量%)	C <sub>4</sub> 的收率 (重量%)	C <sub>4</sub> /芳烃
实施例 3	85.3	3.0	59.3	11.7	0.20
实施例 1	86.1	3.2	59.9	10.7	0.18
实施例 2	86.8	3.3	59.7	9.9	0.17

20 如果把实施例 1 和 3 中的催化剂的性能以及实施例 2 和 3 中催化剂的性能进行比较, 可以发现用于本发明的方法中的实施例 1 和 2 的催化剂比代表现有技术的实施例 3 的催化剂有明显的改进。

本发明的实施例 1 和 2 的两种催化剂在实验中产生的 C<sub>4</sub> 裂解的低沸点产物的收率要明显地低于实施例 3 中比较催化剂所得的结果。

25 可以看出, 用于本发明的方法中的实施例 1 和 2 的两种催化剂的 C<sub>4</sub> 裂解产物的收率和芳烃化合物收率比值(在表中叫做 C<sub>4</sub>/芳烃)较低。这个比值越低则催化剂对目的芳烃产物的选择性就增加。



和实施例 3 的比较催化剂相比较, 本发明的方法中用的实施例 1 和 2 的催化剂还分别含有  $\eta$  氧化铝、钾和镁, 这两种催化剂曾有利地在水和氯的存在下受过热处理, 和实施例 3 的比较催化剂相比性能提高了, 特别是裂解产物的选择性降低了, 因而芳烃产物的选择性提高了。