



(21) 申請案號：105123317

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 22 日

(51) Int. Cl. : **B01J23/63 (2006.01)****B01J32/00 (2006.01)****B01J37/08 (2006.01)****B01J37/02 (2006.01)****C10G35/085 (2006.01)**

(30) 優先權：2015/07/24 法國

1557055

(71) 申請人：I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

(72) 發明人：艾維尼爾 普瑞史席拉 AVENIER, PRISCILLA (FR)；戴爾 費布里斯 DIEHL, FABRICE (FR)；古更 卡琳 GUEGAN, CARINE (FR)；桑契斯 艾瑞克 SANCHEZ, ERIC (FR)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 27 頁

(54) 名稱

以磷和鏷系元素摻雜之多金屬催化劑

MULTI-METALLIC CATALYST DOPED WITH PHOSPHORUS AND A LANTHANIDE

(57) 摘要

本發明係關於一種催化劑，其包含載體、至少一種貴金屬 M、錫、磷及至少一種鏷系元素，相對於該催化劑之重量，磷元素含量係介於 0.4 與 1 重量%之間，且鏷系元素含量係低於 1 重量%。本發明亦關於用於製備該催化劑之方法及其在重組中之用途。

The invention relates to a catalyst comprising a support, at least one noble metal M, tin, phosphorus and at least one lanthanide group element, the content of phosphorus element being comprised between 0.4 and 1% by weight, and the content of lanthanide group element(s) being less than 1% by weight with respect to the weight of the catalyst. The invention also relates to the process for the preparation of the catalyst and the use thereof in reforming.

指定代表圖：

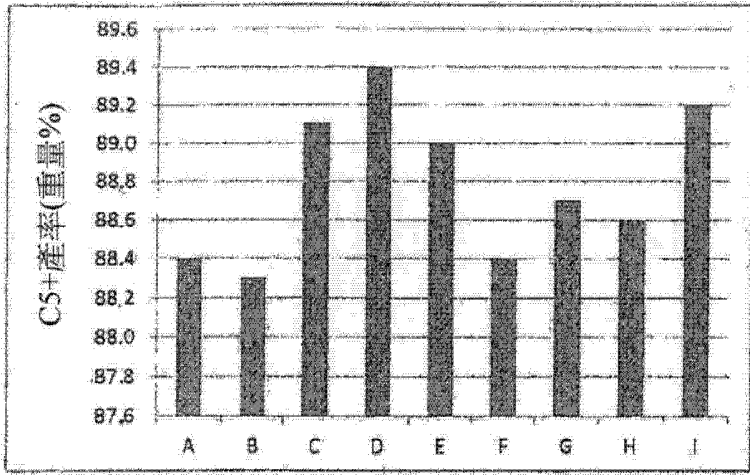


圖 1

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

以磷和鑰系元素摻雜之多金屬催化劑

MULTI-METALLIC CATALYST DOPED WITH PHOSPHORUS  
AND A LANTHANIDE

本發明係關於轉化烴、且更具體言之在用於產生汽油餾份及芳族化合物之催化劑存在下重組含烴進料之領域。更明確而言，本發明係關於基於至少一種貴金屬、錫、磷及鑰系元素之改良催化劑、用於其製備之方法及其在重組方法中之用途。

催化重組方法使其能夠顯著增加汽油餾份之辛烷值，該餾分係源自原油直接蒸餾及/或源自其他諸如催化裂解或例如熱裂解之精煉方法。煉製者極廣泛地使用催化重組方法來提昇藉由蒸餾所獲得之重汽油的品質。在此方法期間，大致每分子含有5至12個碳原子之重汽油進料烴(詳言之烷烴及環烷)經轉化為芳族烴及分支鏈烷烴。在高溫(平均在480至520°C之範圍內)下、在低至中等壓力(0.2至2.5 MPa)下及在催化劑存在下獲得此轉化。催化重組產生重組物(使其能夠顯著提昇石油餾份之辛烷值)及氫氣。重組物主要由C5+化合物(含有至少5個碳原子)組成。

重組催化劑為多金屬催化劑。存在具有不同特性之兩種主要重組催化劑類別：鉑-錫催化劑，其通常在稱作CCR(連續催化重組，Continuous Catalytic Reforming)之方法中以珠粒形式用於移動床反應器中，及鉑-銻催化劑，其通常以擠出物形式用於固定床中。

對於此等兩種類型之催化劑，大量專利描述添加促進劑以改良

其在含烴進料之重組中的效能。

關於以鑷系元素(且詳言之鈾)摻雜，專利US 2,814,599描述將諸如鎳、銻、釷、鈾、鑷、鉍或鈾之促進劑添加至基於鉑或鈾之催化劑中。文獻US2013/0015103描述具有Ce (PtSnCe)之催化劑。文獻US2013/0256194描述與極低含量之鹼性化合物組合的該同一類型催化劑。文獻EP1390140描述以Ce及/或Eu摻雜之催化劑。文獻CN103372454或US6,239,063描述在同一催化劑上包含除Ce之外的其他鑷系元素之催化劑。

此外，已知磷增加嚴格具有多於4個碳原子(C5+)之含烴化合物及詳言之芳族產物之產量。此特性係主張於專利US 2,890,167、US 3,706,815、US 4,367,137、US 4,416,804、US 4,426,279及US 4,463,104中。

文獻US2012/122665描述一種催化劑，其包含鉑、錫、磷及至少一種選自由鎳、銻、鉍、砷、銻及鈾構成之群的促進劑。

文獻EP1656991描述一種催化劑，其包含鉑及錫(Pt/Sn比率低於0.9)，且視情況包含另一元素，其選自鎳、鎳、鈾、鑷、鎢、銻、磷、鎳、鐵、鎢、鉍、鋅或鎳，其呈單獨或混合物形式，相對於催化劑之重量，元素含量在0.1與10重量%之間，但不將特定效應與促進劑相聯繫。

在文獻US2007/0215523中亦描述添加稀釋量(低於0.4重量%)之磷(當其用於催化重組方法中時)可穩定載體，給予比表面積及氮之更佳保持力。本文揭示基於鉑及磷且視情況包含另一元素(其選自錫、鎳、鎳、鉛、銻、鎳、鈾、鑷、鈾、硼、鈷、鎳及鐵)之催化劑，其呈單獨或呈混合物形式，相對於催化劑之重量，元素含量在0.01與5重量%之間。

在此上下文中，本發明目標之一為提出在重組方法中具有改善

之選擇性及穩定性且活性不退化之催化劑。

選擇性意謂C5+化合物之產量，其表示為在指定活性水準下(通常在指定辛烷值含量下)相對於流出物之重量百分比。

活性通常表徵為C5+化合物之嚴格含量的指定辛烷值，或相反地由達到指定辛烷值(亦稱作RON或研究法辛烷值)之所要求的溫度來表示。

穩定性意謂活性之穩定性，其通常藉由用於在指定辛烷值下保持效能之在單元中每單位時間或單位進料在操作中所施加之熱增量來量測。

本發明係關於一種催化劑，其包含載體、至少一種貴金屬M、錫、磷及至少一種鏷系元素，相對於該催化劑之重量，磷元素含量係介於0.4與1重量%之間，且鏷系元素含量係低於1重量%。

已顯示，磷促進劑及至少一種鏷系元素(且詳言之鈾)同時存在，各促進劑以特定量存在於基於貴金屬及錫之催化劑上，可賦予最終催化劑以選擇性及穩定性，其遠勝過僅含有此等促進劑之一者的現有技術水平之催化劑或遠勝過以不足或過度量含有兩種促進劑之現有技術水平的催化劑。在不受任何理論束縛的情況下，其顯示相對於催化劑之重量，同時存在一定量的磷促進劑(介於0.4與1重量%之間)及一定量的至少一種鏷系元素(低於1重量%)出人意料地顯示出改良選擇性及穩定性之協同效應，且無法藉由簡單增加已知促進劑之改良效應來預見此協同效應。

根據一變體，相對於催化劑之重量，貴金屬M之含量介於0.02與2重量%之間。

根據一變體，金屬M為鉑或鈀。

根據一變體，相對於催化劑之重量，元素錫之含量介於0.005與10重量%之間。

根據一變體，相對於催化劑之重量，鑰系元素含量介於0.01與0.5重量%之間。

根據一變體，鑰系元素為鈰。

根據一變體，Sn/M原子比率介於0.5與4.0之間，P/M比率介於0.2與30.0之間，且鑰系元素/M比率介於0.1與5.0之間。

根據一變體，載體包含二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁。

根據一變體，催化劑另外含有鹵化化合物。

根據此變體，相對於催化劑之重量，鹵化化合物之含量介於0.1與8重量%之間。

本發明亦關於用於製備本發明之催化劑的方法，其包含以下連續階段：

a)製備包含錫、磷及貴金屬之載體，

b)在低於200°C之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段a)中所獲得之前驅體，且在介於350與650°C之間的溫度下進行煨燒，

c)用包含至少一種鑰系元素前驅體的浸漬溶液浸漬在階段b)中所獲得之乾燥及煨燒前驅體，

d)在低於200°C之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段c)中所獲得之前驅體，且在介於350與650°C之間的溫度下進行煨燒。

根據一變體，階段a)包含以下階段：

a1)藉由在形成載體期間引入錫前驅體來製備含錫載體，

a2)用包含至少一種貴金屬及磷前驅體之前驅體的浸漬溶液浸漬在階段a1)中所獲得之含錫載體。

根據另一變體，階段a)包含以下階段：

a1')藉由在形成載體期間引入錫前驅體及磷前驅體來製備包含錫

及磷之載體，

a2')用包含至少一種貴金屬前驅體的浸漬溶液浸漬在階段a1')中所獲得之含有錫及磷的載體。

根據另一變體，在氫氣下對在階段d)後所獲得之催化劑進行處理。

本發明亦關於本發明之催化劑或根據製備方法所製備之催化劑在重組方法中的用途。

在下文中，根據CAS分類(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 出版商CRC Press, 主編D.R. Lide, 第81版, 2000-2001)給出化學元素族。舉例而言，根據CAS分類之族VIII相當於根據新IUPAC分類之8、9及10行金屬。

除非明確說明，否則相對於元素表示催化劑各種組分的所有含量，且詳言之貴金屬、錫、磷、鏷系元素及鹵化化合物之含量。

#### 【圖式簡單說明】

圖1顯示選擇性。

圖2係關於活性：極具活性之催化劑係由為了達到RON之中間溫度來表示。

圖3顯示穩定性：穩定催化劑係由較小熱增量來表示。

#### 【實施方式】

##### 催化劑

本發明係關於一種催化劑，其包含載體、至少一種貴金屬M、錫、磷及至少一種鏷系元素，相對於該催化劑之重量，磷元素含量係介於0.4與1重量%之間，且鏷系元素含量係低於1重量%。

載體通常包含至少一種選自由以下構成之群的氧化物：氧化鎂、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁及氧化矽。較佳地，載體包含二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁，且極佳包含氧化鋁。較佳地，載體

包含氧化鋁，且較佳地，氧化鋁為 $\gamma$ 氧化鋁。

有利地，載體具有介於0.1與1.5  $\text{cm}^3/\text{g}$ 之間的總孔隙體積，更佳地介於0.4與0.8  $\text{cm}^3/\text{g}$ 之間。如Rouquerol F., Rouquerol J., Singh K.之作品中所描述(「Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications」, Academic Press, 1999), 例如使用由Micromeritics™ 製造之模型 Autopore III™ 裝置，藉由標準 ASTM D4284之汞壓孔率測定法以140°潤濕角來量測總孔隙體積。

氧化鋁載體之比表面積有利地介於50與600  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，較佳在100與400  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間，更佳在150與300  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 之間。在本發明中，藉由標準ASTM D3663之BET方法來測定比表面積；此方法係描述於上文所引用之相同作品中。

有利地，載體具有在0.4與0.8  $\text{g}/\text{mL}$ 之間、較佳在0.5與0.7  $\text{g}/\text{mL}$ 之間的敲緊容積密度(TBD)值。TBD量測由以下組成：將載體引入至試管(通常具有100  $\text{mL}$ 體積)中，已預先測定其體積，隨後藉由振盪、沈降直至獲得恆定體積。藉由比較所引入之塊狀物及沈降後所佔用之體積來計算沈降產物之表觀密度。量測之不確定性通常約為 $\pm 0.01 \text{ g}/\text{mL}$ 。

由此，當載體用作重組催化劑之載體時，使其能夠符合所謂的密集型載體(例如約0.6至0.7  $\text{g}/\text{mL}$ 之敲緊容積密度)之要求，以及符合所謂的輕質載體(例如約0.5至0.6  $\text{g}/\text{mL}$ 之敲緊容積密度)之要求。

較佳地，該載體之敲緊容積密度(TBD)值介於0.5與0.7  $\text{g}/\text{mL}$ 之間。

載體有利地呈珠粒、擠出物、球粒或粉末形式。較佳地，載體呈珠粒形式。可藉由熟習此項技術者已知之任何技術來獲得載體。可例如藉由擠製、藉由造粒、藉由油滴法、藉由用旋轉板造粒或藉由熟習此項技術者所熟悉之任何其他方法來進行形成。

當載體呈珠粒形式時，其直徑通常在0.5與5 mm之間。可藉由油滴法製造此種珠粒。根據此方法且當載體為氧化鋁時，製備含有氧化鋁膠(諸如水鋁礦(結晶氫氧化鋁)或假軟水鋁石)、乳化劑、視情況含有金屬前驅體及水之懸浮液，且將懸浮液轉移至配備有噴嘴(其噴孔經校準以形成液滴)之滴加罐中。隨後在含有有機相之塔中藉由重力在上部(石油相)及下部鹼性水相(氨溶液)中形成懸浮液之液滴，以便在鹼性水相底部收集球狀粒子。在液滴通過有機相期間出現珠粒之形成，而在水相中出現膠化(或凝結)。隨後乾燥及煅燒珠粒。

當載體呈擠出物形式時，可藉由視情況在金屬前驅體存在下，將氧化鋁膠與水及合適膠溶劑(諸如鹽酸或硝酸)混合，直至已形成可擠出之糊狀物來製備後者(剪切酸式混合)。可將所獲得之糊狀物擠出通過合適尺寸之模以形成擠出物，隨後對其進行乾燥及煅燒。擠製之前，有時可有必要添加諸如氨溶液之pH值中和劑。一般而言，擠出物之直徑介於0.5與5 mm之間，較佳具有1:1至5:1之長度直徑比。

本發明之催化劑的基本組分為貴金屬M，較佳為鉑或鈀，極佳為鉑。此貴金屬可作為氧化物、硫化物、鹵化物、鹵氧化物、呈與催化劑之其他組分中之一或多者的化學組合形式或呈元素態金屬形式存在於最終催化劑中。

相對於催化劑之重量，本發明之催化劑中之貴金屬M的含量在0.02與2重量%之間，較佳在0.05與1.5重量%之間，甚至更佳在0.1與0.8重量%之間。

本發明之催化劑的另一基本組分為錫。此元素可作為氧化物、硫化物、鹵化物、鹵氧化物、呈與催化劑之其他組分中之一或多者的化學組合形式或呈元素態金屬形式存在於最終催化劑中。

本發明之催化劑的錫含量介於0.005與10重量%之間，更佳在0.01與5重量%之間，且極佳在0.1與1重量%之間。

本發明之催化劑的另一基本組分為磷。此元素可作為氧化物或混合氧化物、磷酸鹽、多磷酸鹽、硫化物、鹵化物、鹵氧化物、氫化物或呈與催化劑之其他組分中之一或多者的化學組合形式存在於最終催化劑中。

本發明之催化劑中的磷元素含量介於0.4與1重量%之間，且較佳在0.4與0.8重量%之間。

本發明之催化劑的另一基本組分為至少一種選自鑰系元素之促進劑。鑰系意謂具有介於57與71之間的原子質量之週期表元素，且詳言之為鑰、銻、鐳、釷、鈾、釷、鎳、鈷、鈷、鉍、鎢、鈷、鉍、鉍、鎢、鎢及鎢。較佳地，鑰系元素元素為銻、鑰、釷、鎢或鐳。尤佳地，鑰系元素為銻。此鑰系元素組分可作為氧化物、硫化物、鹵化物、鹵氧化物、呈與催化劑之其他組分中之一或多者的化學組合形式或呈元素態金屬形式存在於最終催化劑中。

相對於催化劑之重量，本發明之催化劑中的一或多種鑰系元素促進劑之(總)含量低於1重量%，較佳介於0.01與0.5重量%之間，且尤佳在0.02與0.3重量%之間。

相對於催化劑之重量，同時存在一定量的磷(介於0.4與1重量%之間)及一定量的至少一種鑰系元素(低於1重量%)顯示尤其對催化劑基本作用(即選擇性及穩定性)出人意料之協同效應，且無任何活性退化。

Sn/M原子比率通常介於0.5與4.0之間，更佳在1.0與3.5之間，且極佳在1.3與3.2之間。

P/M比率通常介於0.2與30.0之間，更佳在0.5與20.0之間，且極佳在1.0與15.0之間。

鑰系元素/M比率通常介於0.1與5.0之間，更佳在0.2與3.0之間，且極佳在0.4與2.2之間。

本發明之催化劑亦可較佳包含鹵化化合物，其選自由氟、氯、溴及碘構成之群。煅燒後，鹵化化合物含量以催化劑計通常介於0.1與8重量%之間，較佳在0.2與3重量%之間。較佳地，鹵化化合物為氯。

本發明之催化劑亦可視情況包括其他促進劑，其係選自週期表之族IA、IIA、IIIA(詳言之銻)、IVA(詳言之鍺)及Va、鈷、鎳、鐵、鎢、鉬、鉻、鈹、銻、鋅、鎳及銅。當此等元素存在於催化劑中時，相對於催化劑之重量，作為氧化物所表示之含量通常包含在0.01至2重量%之間，較佳在0.05與1重量%之間。

然而，催化劑較佳由載體、至少一種貴金屬M、錫、磷及至少一種選自鑼系元素之促進劑構成，且其尤佳由載體、鉑、錫、磷及鈾(磷及鈾呈上文所示之特定量)構成。

所有元素較佳均勻地分佈於載體中。

### 催化劑之製備方法

可藉由熟習此項技術者已知之任何製備方法來製備本發明之催化劑。

可以任何合適方式(諸如共沈澱、離子交換或浸漬)將貴金屬併入至載體中。較佳地，藉由浸漬預先形成之載體引入貴金屬，例如藉由過度浸漬或藉由乾式浸漬(含有待引入元素之溶液的體積相當於載體之孔隙體積)，且較佳藉由過度浸漬。為此，用至少包含貴金屬之浸漬溶液浸漬載體。

一般而言，亦可將氯化氫或另一類似酸添加至浸漬溶液中，以進一步促進貴金屬組分之併入或促進其固定於載體之表面上及促進金屬組分均勻分佈於整個載體材料中。

此外，通常較佳在煅燒載體後浸漬載體，以使貴金屬之浸出風險降至最低。

當貴金屬為鉑時，鉑前驅體形成下群之一部分(此清單為非窮盡性的)：六氯鉑酸、六溴鉑酸、氯鉑酸銨、氯化鉑、二氯羰基二氯化鉑、氯化鉑四胺或二羥鉑-二胺。亦可使用諸如二乙醯基丙酮酸鉑(II)之有機鉑錯合物。所用之前驅體較佳為六氯鉑酸。

可以任何合適方式(諸如共沈澱、離子交換或浸漬)在用於製備催化劑之方法的任何階段中，將錫併入至載體中。

根據第一變體，可例如在合成載體期間或在形成載體期間，將其引入至載體中。在為非窮盡性的情況下，在合成載體期間在溶解載體之氧化物前驅體之前或期間(熟化或不熟化)添加之技術可為合適的。因此，可在混合載體之前驅體的同時或在其之後進行引入。可在合成載體期間藉由溶膠-凝膠型技術引入錫，或可將其添加至氧化鋁溶膠中。亦可在載體實施期間根據用於形成載體之先前技術的技術(諸如藉由擠製或藉由油滴法之形成程序)引入錫。

根據第二變體，例如可藉由浸漬預先形成之載體來將錫引入至載體上。可用含有一或多種錫前驅體之溶液(使用過量溶液)對載體進行浸漬或藉由乾式浸漬來進行。可在作用於錫前驅體及載體之間的互動之物質的存在下進行浸漬。如(例如)專利US 6,872,300及US 6,291,394中所描述，此等物質可(例如)為且非限制於：無機酸(HCl、HNO<sub>3</sub>)或有機酸(諸如羧酸或多元羧酸)及錯合型有機化合物。較佳地，藉由熟習此項技術者已知之任何技術來進行浸漬，使其能夠在催化劑中獲得錫之均質分佈。

錫前驅體可為礦物或為有機金屬型，視情況為水溶性有機金屬型。錫前驅體可選自由以下形成之群：鹵化化合物、氫氧化物、碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、酒石酸鹽及硝酸鹽。當此等形式之錫在原地或在原地產生時，可將其引入至用於製備催化劑之媒質中(例如藉由引入錫及羧酸)。錫基有機金屬型前驅體可(例如)為SnR<sub>4</sub>(其中R代表例如

丁基之烷基)、 $\text{Me}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Et}_3\text{SnCl}$ 、 $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{EtSnCl}_3$ 、 $\text{iPrSnCl}_2$  及 氫 氧 化 物  $\text{Me}_3\text{SnOH}$ 、 $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Et}_3\text{SnOH}$ 、 $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、氧化物 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ 及醋酸鹽 $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{Me}$ 。較佳地，將使用鹵化錫物質，詳言之氯化錫。詳言之，將有利地使用 $\text{SnCl}_2$ 或 $\text{SnCl}_4$ 。

根據第三變體，亦可部分在合成或形成載體期間且部分藉由在所形成之載體上沈積來引入錫。

較佳地，亦即在合成載體期間或在形成載體期間，將錫引入至載體中。就藉由油滴技術來製備呈珠粒形式之氧化鋁基載體而言，將錫前驅體引入至滴加懸浮液中。

可以任何合適方式(諸如共沈澱、離子交換或浸漬)且在用於製備催化劑之方法的任何階段中，將磷併入至載體中。詳言之可根據描述於錫之情況中的三種變體將其引入。

根據一變體，亦即在其形成期間，例如與錫同時將磷引入至載體中。

根據另一變體，藉由浸漬引入磷，且尤佳藉由與貴金屬同時之浸漬來將其引入。在該種狀況下，浸漬溶液含有貴金屬前驅體及磷前驅體。

磷前驅體可為酸或鹽，例如 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

可以任何合適方式(諸如共沈澱、離子交換或浸漬)且在用於製備催化劑之方法的任何階段中，將鑰系元素併入至載體中。詳言之可根據描述於錫之情況中的三種變體將其引入。較佳地，藉由浸漬將其引入，且尤佳遵循如上文所描述之貴金屬的引入來將其引入。

鑰系元素前驅體可選自包含以下之群：鹵化化合物、氫氧化物、碳酸鹽、羧酸鹽、硫酸鹽、酒石酸鹽及硝酸鹽。當此等形成之鑰

系元素在原位或在原位產生時，可將其引入至用於製備催化劑之媒質中(例如藉由引入鑰系元素及羧酸)。較佳地，將使用鑰系元素之鹵化、詳言之氯化物質。在銻之較佳情況中，例如將使用氯化銻或硝酸銻。

當存在其他促進劑時，可以任何合適方式(諸如共沈澱、離子交換或浸漬)且在用於製備催化劑之方法的任何階段中，將其併入至載體中。詳言之可根據描述於錫之情況中的三種變體將其引入。

當將若干催化劑組分引入至載體中時，亦即在合成載體期間或在形成載體期間，引入可同時或可分開發生。

在將組分引入至載體中後，在沈積貴金屬且視情況其他組分之前，用於製備本發明之催化劑的流程通常需要乾燥及煅燒。通常在空氣下或在惰性氛圍下，在介於50°C與250°C之間、更佳在70°C與200°C之間的溫度下進行乾燥。較佳在介於350與650°C之間、且較佳在400與600°C之間、且甚至更佳在450與550°C之間的溫度下進行煅燒。溫度上升可為規律的或可包括中間溫度平穩期，以溫度提高之固定或可變速率達到此等平穩期。因此，此等溫度提高之速率(以每分鐘或每小時之度數為單位)可為相同的或可為不同的。

當將若干催化劑組分引入至藉由浸漬形成之載體上時，組分之引入可與單種浸漬溶液同時發生，或可按任何次序與若干含有組分之一或多者的浸漬溶液分開發生。

描述於本發明中之任何浸漬溶液可包含熟習此項技術者已知之任何極性溶劑。所使用之該極性溶劑有利地選自包含以下之群：甲醇、乙醇、水、酚、環己醇，單獨使用或以混合物形式使用該極性溶劑。該極性溶劑亦可有利地選自包含以下之群：碳酸伸丙酯、DMSO(二甲亞砜)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)或環丁砜，單獨使用或以混合物形式使用該極性溶劑。較佳地，使用極性質子溶劑。在書「Solvents

and Solvent Effects in Organic Chemistry」, C. Reichardt, Wiley-VCH, 第3版, 2003, 第472-474頁中可發現一系列常見極性溶劑以及其介電常數。極佳地, 所使用之溶劑為水或乙醇, 且尤佳地, 溶劑為水。

在各浸漬後, 通常較佳在介於 $50^{\circ}\text{C}$ 與 $250^{\circ}\text{C}$ 之間、更佳在 $70^{\circ}\text{C}$ 與 $200^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下, 乾燥浸漬催化劑來移除所有或一部分在浸漬期間所引入之溶劑。較佳地, 進行乾燥達在1與24小時之間、較佳在1與20小時之間的一段時間。在空氣下或在惰性氛圍(例如氮氣)下進行乾燥。

在乾燥之後, 通常煅燒催化劑(通常在空氣下)。煅燒溫度通常介於 $350$ 與 $650^{\circ}\text{C}$ 之間, 且較佳在 $400$ 與 $650^{\circ}\text{C}$ 之間, 且甚至更佳在 $450$ 與 $550^{\circ}\text{C}$ 之間。溫度線性變化可視情況含有溫度平穩期。

煅燒時間通常介於0.5小時與16小時之間, 較佳在1小時與5小時之間。

更明確而言, 可藉由包含以下連續階段之製備方法來製備本發明之催化劑:

a) 製備包含錫、磷及貴金屬之載體,

b) 在低於 $200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段a)中所獲得之前驅體, 且在介於 $350$ 與 $650^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下進行煅燒,

c) 用包含至少一種鏷系元素前驅體的浸漬溶液浸漬在階段b)中所獲得之乾燥及煅燒前驅體,

d) 在低於 $200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段c)中所獲得之前驅體, 且在介於 $350$ 與 $650^{\circ}\text{C}$ 之間的溫度下進行煅燒。

較佳將鏷系元素(且詳言之鈾)引入至用貴金屬浸漬之預先乾燥及煅燒的固體(詳言之鉑)上。實際上, 在鉑後引入鏷系元素使其可能在

貴金屬浸漬期間避免鏽系元素浸出之可能效應。

在階段a)中，製備包含錫、磷及貴金屬之載體，

可在載體製備中之任何時刻，且較佳在形成期間引入錫，或藉由在已經形成之載體上浸漬來引入錫。較佳地，在形成載體期間引入錫。

上述情況適用於磷。可在載體製備中之任何時刻，且較佳在形成期間引入磷，或藉由在已經形成之載體上浸漬來引入磷。根據一變體，亦即在形成載體期間，較佳與錫化合物一起，將磷引入至載體中。根據另一變體，藉由浸漬引入磷，且尤佳藉由與貴金屬同時之浸漬來將其引入。

使用含有貴金屬前驅體且較佳含有磷前驅體(當載體不含磷或部分含磷時)之溶液(較佳水溶液)，藉由在載體上進行一或多種溶液過度浸漬，或藉由一或多種乾式浸漬，且較佳藉由該載體之單種過度浸漬(較佳含有錫化合物且視情況含有磷)，可有利地進行貴金屬之引入。

由此，根據第一變體，階段a)包含以下連續階段：

a1)藉由在形成載體期間引入錫前驅體來製備含錫載體，

a2)用包含至少一種貴金屬及磷前驅體之前驅體的浸漬溶液浸漬在階段a1)中所獲得之含錫載體。

根據第二變體，階段a)包含以下連續階段：

a1')藉由在形成載體期間引入錫前驅體及磷前驅體來製備包含錫及磷之載體，

a2')用包含至少一種貴金屬前驅體的浸漬溶液浸漬在階段a1')中所獲得之含有錫及磷的載體。

在階段b)中，在上述條件下乾燥及煅燒在階段a)中所獲得之前驅體。

在階段c)中，用包含至少一種鏽系元素前驅體之浸漬溶液浸漬在

階段b)中所獲得之乾燥及煨燒前驅體。使用含有鑰系元素前驅體及較佳含有銻前驅體之溶液(較佳水溶液)，藉由在載體上進行一或多種溶液過度浸漬，或較佳藉由一或多種乾式浸漬，且較佳藉由該前驅體之單種乾式浸漬，可有利地進行鑰系元素之引入。

在階段d)中，在上述條件下乾燥及煨燒在階段c)中所獲得之前驅體。

根據另一變體，可藉由以下製備本發明之催化劑：單獨或以混合物形式使用含有貴金屬前驅體、磷前驅體及鑰系元素前驅體且較佳含有銻前驅體之溶液(較佳水溶液)，藉由在形成載體期間引入錫前驅體，隨後在載體上進行一或多種溶液過度浸漬，或藉由一或多種乾式浸漬，且較佳藉由該前驅體之單種過度浸漬來製備含錫載體，隨後在上述條件下對其進行乾燥及煨燒。

當在製備本發明之催化劑中所用之各種前驅體不含鹵素或含有不足量鹵素時，可有必要在製備期間添加鹵化化合物。可使用熟習此項技術者已知之任何化合物，且將其併入至製備本發明之催化劑中的階段之任一者中。詳言之，有可能使用諸如甲基或乙基鹵化物之有機化合物，例如二氯甲烷、氯仿、二氯乙烷、甲基氯仿或四氯化碳。

亦可在製備中之任何時刻，藉由用相應酸之水溶液(例如鹽酸)浸漬來添加鹵素。典型流程由浸漬固體組成，以便引入所要量之鹵素。使催化劑保持與水溶液接觸達足夠長時間，以沈積此量之鹵素。

亦可借助氧氯化處理將氯添加至本發明之催化劑中。可例如在含有所要量之氯且視情況含有水之空氣流下在350與550°C之間進行此處理達數小時。

在使用之前，在氫氣下對催化劑進行處理以獲得活性金屬相。此處理之程序(例如)由以下組成：在純或稀釋氫氣流下，溫度緩慢提高直至最大還原溫度，例如介於100與600°C之間，且較佳在200與580°C之

間，隨後保持在此溫度例如達30分鐘至6小時。可在煅燒後立即、或稍晚在使用者處進行此還原。亦有可能在使用者處直接還原乾燥產物。

### 催化重組方法

本發明亦關於一種用於在本發明之催化劑存在下對含烴進料進行催化重組之方法。實際上，本發明之催化劑可用於重組汽油及產生芳族化合物之方法中。

重組方法使其能夠增加汽油餾份之辛烷值，該餾分係源自原油蒸餾及/或其他諸如(例如)催化裂解或熱裂解之精煉方法。用於產生芳族物之方法提供可用於石油化學中之基本產物(苯、甲苯、二甲苯)。此等方法受到額外關注，此係因為其促使大量氫氣之產生，其對精煉廠中之加氫及加氫處理方法而言為必不可少的。

重組方法之進料通常含有鏈烷烴、環烷烴及芳族烴，其每分子含有5至12個碳原子。其中，藉由其密度及其重量組成來界定此進料。此等進料可具有介於40°C與70°C之間的初沸點及介於160°C與220°C之間的終沸點。其亦可由具有介於40°C與220°C之間的初沸點及終沸點之汽油餾份或汽油餾份的混合物構成。由此進料可亦由具有介於160°C與200°C之間的沸點之重石腦油組成。

通常，將重組催化劑饋入至已預先經受如上文所描述之還原處理的單元中。

隨後在氫氣存在下引入進料，且進料之氫氣/烴莫耳比通常介於0.1與10之間，較佳在1與8之間。重組之操作條件通常如下：溫度較佳介於400°C與600°C之間，更佳在450°C與540°C之間，且壓力較佳介於0.1 MPa與4 MPa之間，且更佳在0.25 MPa與3.0 MPa之間。所有或部分所產生之氫氣可再循環至重組反應器之入口處。

實例：

以下實例說明本發明。

### 實例1：製備催化劑A：Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P-Cl (比較例)

藉由在環境溫度下及控制在約10之pH下，用1 mol.L<sup>-1</sup>氫氧化鈉溶液鹼化0.1 mol.L<sup>-1</sup>硝酸鋁溶液來合成水鋁礦。隨後在95°C下在烘箱中熟化懸浮液達一週，無攪拌。熟化後，懸浮液之pH改變；最終pH等於11.5。藉由過濾回收固體且隨後在體積大致等於起始體積之水中洗滌。將固體再懸浮於水中且在150°C下進行熱壓處理達4小時。在環境溫度下，離心懸浮液且隨後在空氣流下進行乾燥。

使用如此合成之水鋁礦製備實例1之載體。藉由在含有15重量% HNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之酸化水溶液中混合γ氧化鋁進料及水鋁礦粉末來製備含有25%礦物質(用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%表示)之懸浮液。同時將二氯化錫及磷酸添加至此懸浮液中，以便獲得0.3重量%之錫及0.4重量%之最終固體。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固體部分中88重量%由水鋁礦供應，且12重量%由γ氧化鋁進料供應。此懸浮液另外含有造孔劑及界面活性劑。造孔劑為包含含有10個與12個之間的碳原子之烷烴的混合物的有機相，具有大致290°C之沸點及0.75 g/cm<sup>3</sup>之密度。界面活性劑為Galoryl。以如下比例引入此等化合物：造孔劑/水之重量分率= 1.4%且界面活性劑/造孔劑之重量分率= 6%。

在600 rpm下攪拌系統，直至獲得具有適於滴加之流變性(黏度250MPa.s)的懸浮液。

藉由油滴法進行形成。將28 g/L之濃度的氨溶液及由與在乳液製備中用作造孔劑之彼者相同之石油餾份構成的有機溶液饋入滴加塔。借助經校準之噴嘴滴加懸浮液。在塔底部回收珠粒且在每公斤乾燥空氣含有200公克水之潮濕空氣下在120°C下將其置於通風烘箱中達12小時。隨後在乾燥空氣下在650°C下煅燒其達3小時。所獲得之珠粒具有1.9 mm之直徑。

以在最終催化劑上沈積0.3重量%之鉑及1重量%之氯為目標，在此載體上製備催化劑A。將400 cm<sup>3</sup>六氯鉑酸及鹽酸水溶液添加至100 g含錫氧化鋁載體中。使其接觸靜置達4小時且隨後將其瀝乾。在120°C下乾燥15小時，隨後在500°C下在每小時100公升之空氣流下煨燒3小時，其溫度提高之速率為每分鐘7°C。

在乾式空氣下在520°C下，藉由部分脫氯之熱處理來將煨燒後高於1重量%之氯含量調節至1重量%，且在2.5小時之時間間隔中添加8000 ppmv水。

脫氯後所獲得之催化劑A含有0.29重量%之鉑、0.28重量%之錫、0.40重量%之磷及1.01重量%之氯。

#### 實例2：製備催化劑B：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-Cl (比較例)

以最終固體中0.3重量%之錫為目標，除了僅將二氯化錫添加至水鋁礦懸浮液中外，以類似實例1之方式製備實例2中之載體。

以實例1中所描述之相同方式，以在最終催化劑上沈積0.3重量%之鉑及1重量%之氯為目標，在此載體上用鉑進行過度浸漬。

以最終催化劑上之0.15重量%為目標，在煨燒後進行硝酸銻乾式浸漬。在環境溫度下在水飽和大氣中整夜靜置催化劑，隨後用Ce浸漬。將42 cm<sup>3</sup>硝酸銻水溶液添加至70 g含錫氧化鋁載體中。使其接觸靜置達30分鐘。浸漬後，再次在水飽和大氣中在環境溫度下整夜靜置固體來使其熟化。在120°C下乾燥15小時，且隨後在500°C下在每小時100公升之氣流下煨燒3小時，其溫度提高之速率為每分鐘7°C。如實例1中所描述，在2小時之時間間隔中調節氯含量。

脫氯後所獲得之催化劑B含有0.28重量%之鉑、0.29重量%之錫、0.16重量%之銻及0.99重量%之氯。

#### 實例3：製備催化劑C：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>0.4</sub>-Cl (根據本發明)

如實例2中所描述藉由用鉑浸漬且隨後用銻浸漬，自實例1中之

載體製備含有0.3重量%之錫及0.4重量%之磷的催化劑C。

脫氯後所獲得之催化劑C含有0.30重量%之鉑、0.14重量%之鈾、0.28重量%之錫、0.39重量%之磷及1.02重量%之氯。

**實例4：製備催化劑D：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>0.8</sub>-Cl (根據本發明)**

除了最終催化劑上之目標磷含量為0.8重量%外，以類似實例1之方式製備實例4中之載體。

接著，如實例2中所描述浸漬鉑且隨後浸漬鈾。

脫氯後所獲得之催化劑D含有0.28重量%之鉑、0.15重量%之鈾、0.30重量%之錫、0.76重量%之磷及1.04重量%之氯。

**實例5：製備催化劑E：PtCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>0.4</sub>-Cl (根據本發明)**

藉由用鈾浸漬且隨後用鉑浸漬(其在浸漬之引入元素的順序上不同於實例2)，自實例1中之載體製備含有0.3重量%之錫及0.4重量%之磷的催化劑E。0.15重量%之鈾及0.30重量%之鉑的目標含量為相同的。

脫氯後所獲得之催化劑E含有0.30重量%之鉑、0.09重量%之鈾、0.29重量%之錫、0.39重量%之磷及0.99重量%之氯。

**實例6：製備催化劑F：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>0.3</sub>-Cl (比較例)**

除了最終催化劑上之目標磷含量為0.3重量%外，以類似實例1之方式製備實例6中之載體。

接著，如實例2中所描述浸漬鉑且隨後浸漬鈾。

脫氯後所獲得之催化劑F含有0.28重量%之鉑、0.16重量%之鈾、0.29重量%之錫、0.28重量%之磷及1.01重量%之氯。

**實例7：製備催化劑G：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>1.15</sub>-Cl (比較例)**

除了最終催化劑上之目標磷含量為1.15重量%外，以類似實例1之方式製備實例6中之載體。

接著，如實例2中所描述浸漬鉑且隨後浸漬鈾。

脫氯後所獲得之催化劑G含有0.28重量%之鉑、0.15重量%之銻、0.30重量%之錫、1.12重量%之磷及0.98重量%之氯。

**實例8：製備催化劑H：CePt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-P<sub>0.4</sub>-Cl (比較例)**

除了目標銻含量為1.1重量%外，如實例2中所描述藉由用鉑浸漬且隨後用銻浸漬，自實例1之載體製備含有0.3重量%之錫及0.4重量%之磷的催化劑H。

脫氯後所獲得之催化劑H含有0.29重量%之鉑、1.12重量%之銻、0.31重量%之錫、0.38重量%之磷及1.03重量%之氯。

**實例9：製備催化劑I：CePtP<sub>0.4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sn-Cl (根據本發明)**

以最終固體中0.3重量%為目標，除了僅將二氯化錫添加至水鋁礦懸浮液中外，以類似實例1之方式製備實例2之載體。

以最終催化劑上之0.4重量%的含量為目標，除了將磷酸添加至六氯鉑酸溶液中外，根據實例1用鉑進行過度浸漬。用銻進行乾式浸漬為如實例2中所描述。熱處理與實例2相同。

脫氯後所獲得之催化劑I含有0.31重量%之鉑、0.14重量%之銻、0.30重量%之錫、0.40重量%之磷及1.00重量%之氯。

**實例10：評估催化劑A至I在催化重組中之效能**

在適於轉化源自石油蒸餾之石腦油型含烴進料的反應床中使用催化劑樣品(其製備描述於實例1至9中)。此石腦油具有以下組成：

49.6重量%之鏈烷烴化合物，

35.3重量%之環烷，

15.1重量%之芳族化合物，

其總密度為0.7539 g/cm<sup>3</sup>。在166°C下進行95%蒸餾時，此進料之初始及最終蒸餾點分別為101及175°C。

研究法辛烷值接近55。

在載入反應器中後，藉由在490°C下在純氫氛圍下進行熱處理達

2小時之時間來活化催化劑。

如上述在氫及石腦油存在下在重組反應之條件下評估催化效能。使用催化劑之條件如下：

- 反應器壓力：0.76 MPa (7.6巴)
- 每公斤催化劑之饋入速率：1.8 kg/h
- 進料中之氫/烴莫耳比：3

在產生於進料催化轉化之液態流出物(重組物)之研究法辛烷值(RON)的國際標準化組織質量管理(iso quality)下進行催化劑之比較。在RON為100下進行比較。

選擇性表示為C<sub>5+</sub>化合物之產量，其表示為在指定活性水準下相對於流出物之重量百分比。在測試期間，產量經過第一階段，在此期間其隨著時間在負荷下提高，其相當於通過焦化之催化劑的去活化。隨後，在可變持續時間之平穩期後，產量值隨著時間降低。此為催化劑去活化之時間。基於在該平穩期內所量測之產量值，將在選擇性方面進行催化劑之比較。此量測之精確度為+/-0.3點。

活性係由達到指定辛烷值(亦稱作RON或研究法辛烷值)之所要求的溫度來表示。本文中將在測試24小時處獲取溫度。此量測之精確度為+/-2°C。

穩定性意謂活性之穩定性，其通常藉由用於保持恆定100之RON每單位時間所施加之熱增量來量測。

測試結果顯示於下文表中及圖1至3中。圖1顯示選擇性。圖2係關於活性：極具活性之催化劑係由為了達到RON之中間溫度來表示。圖3顯示穩定性：穩定催化劑係由較小熱增量來表示。

催化劑	C5+產量 (重量%)	24小時處之溫度 (°C)	歷時24小時之熱增量 (°C/h)
A	88.4	481	0.10
B	88.3	485	0.13

## 發明摘要

※ 申請案號： 105123317

※ 申請日： 105.7.22

※IPC 分類：

B01J23/63(2006.01)  
B01J32/00(2006.01)  
B01J37/08(2006.01)  
B01J37/02(2006.01)  
C10G35/085(2006.01)

## 【發明名稱】

以磷和鑰系元素摻雜之多金屬催化劑

MULTI-METALLIC CATALYST DOPED WITH PHOSPHORUS  
AND A LANTHANIDE

## ● 【中文】

本發明係關於一種催化劑，其包含載體、至少一種貴金屬M、錫、磷及至少一種鑰系元素，相對於該催化劑之重量，磷元素含量係介於0.4與1重量%之間，且鑰系元素含量係低於1重量%。本發明亦關於用於製備該催化劑之方法及其在重組中之用途。

## ● 【英文】

The invention relates to a catalyst comprising a support, at least one noble metal M, tin, phosphorus and at least one lanthanide group element, the content of phosphorus element being comprised between 0.4 and 1% by weight, and the content of lanthanide group element(s) being less than 1% by weight with respect to the weight of the catalyst. The invention also relates to the process for the preparation of the catalyst and the use thereof in reforming.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種催化劑，其包含載體、至少一種貴金屬M、錫、磷及至少一種鏷系元素，相對於該催化劑之重量，磷元素含量係介於0.4與1重量%之間，且鏷系元素含量係低於1重量%。
2. 如請求項1之催化劑，其中相對於該催化劑之重量，貴金屬M含量係介於0.02與2重量%之間。
3. 如請求項1或2中任一項之催化劑，其中該金屬M為鉑或鈀。
4. 如請求項1至3中任一項之催化劑，其中相對於該催化劑之重量，錫含量係介於0.005與10重量%之間。
5. 如請求項1至4中任一項之催化劑，其中相對於該催化劑之重量，鏷系元素含量係介於0.01與0.5重量%之間。
6. 如請求項1至5中任一項之催化劑，其中該鏷系元素為銻。
7. 如請求項1至6中任一項之催化劑，其中Sn/M原子比率係介於0.5與4.0之間，P/M比率係介於0.2與30.0之間，且鏷系元素/M比率係介於0.1與5.0之間。
8. 如請求項1至7中任一項之催化劑，其中該載體包含二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁。
9. 如請求項1至8中任一項之催化劑，其另外含有鹵化化合物。
10. 如請求項9之催化劑，其中相對於該催化劑之重量，鹵化化合物含量係介於0.1與8重量%之間。
11. 一種用於製備如請求項1至10中任一項之催化劑的方法，其包含以下連續階段：
  - a) 製備包含錫、磷及貴金屬之載體，
  - b) 在低於200°C之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段a)中所獲得之前驅體，且在介於350與650°C之間

的溫度下進行煅燒，

c) 用包含至少一種鏷系元素前驅體的浸漬溶液浸漬在階段b)中所獲得之經乾燥及煅燒的前驅體，

d) 在低於200°C之溫度下在中性氣體流下或在含有氧氣之氣體流下乾燥在階段c)中所獲得之前驅體，且在介於350與650°C之間的溫度下進行煅燒。

12. 如請求項11之方法，其中階段a)包含以下階段：

a1)藉由在形成該載體期間引入錫前驅體來製備含錫載體，

a2)用包含至少一種貴金屬前驅體及磷前驅體之浸漬溶液浸漬在階段a1)中所獲得之該含錫載體。

13. 如請求項11之方法，其中階段a)包含以下階段：

a1') 藉由在形成該載體期間引入該錫前驅體及該磷前驅體來製備包含錫及磷之載體，

a2') 用包含至少一種貴金屬前驅體的浸漬溶液浸漬在階段a1')中所獲得之該含有錫及磷的載體。

14. 如請求項11至13之方法，其中在氫氣下對在階段d)後所獲得之催化劑進行處理。

15. 一種如請求項1至10中任一項之或如請求項11至14中任一項所製備之催化劑的用途，其係用於重組方法中。