

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94190609.4

[45]授权公告日 2002 年 3 月 20 日

[11]授权公告号 CN 1081086C

[22]申请日 1994.9.30 [24]颁证日 2002.3.20 [21]申请号 94190609.4 [30]优先权 [32]1993.9.30 [33]JP [31]265498/93 [86]国际申请 PCT/JP94/01646 1994.9.30 [87]国际公布 WO95/09050 日 1995.4.6 [85]进入国家阶段日期 1995.4.14 [73]专利权人 山阳石油化学株式会社 地址 日本东京 [72]发明人 角田隆 木山和义 川濑正嗣 [56]参考文献 <table><tr><td>CN1058358A</td><td>1992. 2. 5</td><td>B01J29/08</td></tr><tr><td>EP0350367</td><td>1990. 1. 10</td><td>B01J29/06</td></tr><tr><td>US5192727</td><td>1993. 3. 9</td><td>B01J29/06</td></tr></table> 审查员 刘克宽		CN1058358A	1992. 2. 5	B01J29/08	EP0350367	1990. 1. 10	B01J29/06	US5192727	1993. 3. 9	B01J29/06	[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事 务所 代理人 全 菁
CN1058358A	1992. 2. 5	B01J29/08									
EP0350367	1990. 1. 10	B01J29/06									
US5192727	1993. 3. 9	B01J29/06									
		权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 3 页									

[54]发明名称 沸石系催化剂的部分脱铝方法

[57]摘要

本发明涉及在反应器中含沸石的沸石系催化剂床上供给、流通 水蒸汽,使上述催化剂床的沸石系催化剂与该水蒸汽在满足要素(1)和(2)的温度分布条件下接触,由此对该沸石进行水蒸汽处理,从而 部分脱铝的方法。按照本发明,可提供具有均匀催化剂活性,作为催化剂使用时能长期保持稳定活性的沸石系催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 制取具有稳定化活性的水蒸汽处理沸石系催化剂的方法，该方法包括：将含有沸石骨架 Si/Al 原子比为 2-60 的 ZSM-5 沸石的沸石系催化剂装入反应器中，在该反应器中形成催化剂床，然后将水蒸汽供给·流通到该反应器中，使上述催化剂床的沸石系催化剂与水蒸汽在 0.1-50 小时、满足以下要素 (1) 及 (2) 的温度分布条件下接触，由此对该沸石催化剂进行水蒸汽处理以获得水蒸汽处理沸石，

$$(1) 500^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq T \leq T_2 \leq 700^{\circ}\text{C}$$

T_0 : 供给的水蒸汽温度 ($^{\circ}\text{C}$)

T_2 : 催化剂床的最高温度 ($^{\circ}\text{C}$)

T : 催化剂床平均温度 ($^{\circ}\text{C}$)

$$T = \left(\sum_{i=1}^n T_i \right) / n$$

T_i : 将催化剂床沿蒸汽流通方向 n 等分时的第 i 段的催化剂时间平均温度 ($^{\circ}\text{C}$)

$$(2) CV_{(T)} \times 1000 \leq 10$$

$CV_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的变动系数

$$CV_{(T)} = S_{(T)} / T$$

$S_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的标准偏差

$S_{(T)}^2$: 催化剂时间平均温度的分布

$$S_{(T)}^2 = \sum_{i=1}^n \left((T_i - T)^2 \right) / n$$

2. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 通过以下的工序(A)及(B)使水蒸汽在反应器内流通以及由此进行水蒸汽和沸石系催化剂的接触;

(A) 将使水蒸汽分压为 0.1kg/cm^2 以上, 温度为 $500-650^\circ\text{C}$ 的水蒸汽在反应器内流通并与沸石系催化剂接触 0.1 小时-3 小时, 然后,

(B) 停止水蒸汽的流通, 除去反应器内的残留水蒸汽后, 进而将水蒸汽分压为 $0.1-10\text{kg/cm}^2$ 、温度为 $500-700^\circ\text{C}$ 的水蒸汽, 但条件是与上述工序(A)中的流通水蒸汽温度更高的水蒸汽至少 1 次流过反应器, 从而在与该工序(A)中已经水蒸汽处理的沸石系催化剂接触。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中, 该反应器是固定床反应器。

4. 权利要求 2 所述的方法, 其中, 该反应器是固定床反应器。

5. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 将该水蒸汽以重量空速为 $0.01-10\text{hr}^{-1}$, 在反应器流通。

6. 权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 将该水蒸汽以重量空速为 $0.01-10\text{hr}^{-1}$ 在反应器中流通。

7. 权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 上述水蒸汽处理沸石系催化剂的初期比活性, 满足以下公式:

整个反应器内的水蒸汽处理沸石系催化剂的初期比活性的变动系数 ≤ 0.1 ,

水蒸汽处理沸石系催化剂的初期比活性的定义是: 该水蒸汽处理沸石系催化剂的初期的正己烷分解 1 级反应速度常数, 与水蒸汽处理前的沸石系催化剂的正己烷分解 1 级反应速率常数之比。

8. 权利要求 7 所述的方法, 其中, 该沸石系催化剂中的 ZSM-5 沸石具有 Si/Al 原子比为 12 以上的沸石骨架, 而且以 500ppm 重量以下的浓度含有 Na.

9. 权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述水蒸汽处理的沸石系催化剂, 含有所述 ZSM-5 沸石, 与选自属于周期表 VIII 族、Ib 族、IIb 族, 及 IIIa 族中的金属及其化合物中的至少一种的混合物.

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂是所述 ZSM-5 沸石与锌或其化合物的至少一种的混合物.

11. 权利要求 10 中所述的方法, 其特征在于, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂, 含有该 ZSM-5 沸石、选自锌及其化合物中的至少一种, 以及氧化铝的混合物.

12. 权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂, 含有所述 ZSM-5 沸石和、将选自锌及其化合物中至少一种以及氧化铝的混合物在水蒸汽中经过热处理的物质的混合物.

13. 权利要求 10 中所述的方法, 其特征在于, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂, 是所述 ZSM-5 沸石和铝酸锌的混合物.

14. 权利要求 10 中所述的方法, 其中, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂中, 选自锌及其化合物中至少一种的浓度, 以锌计, 为 5-25 重量%.

15. 权利要求 1-14 中任一项所述的方法, 其中, 所述水蒸汽处理前的沸石系催化剂的所述沸石, 由属于周期表的 VIII、Ib、IIb 或 IIIa 族中的金属所取代.

说明书

沸石系催化剂的部分脱铝方法

本发明涉及对含沸石的沸石系催化剂进行水蒸汽处理,使该沸石部分地脱铝的方法。更详细地说,本发明是涉及为了提高石油化学和石油精炼领域中广泛利用的沸石系催化剂的稳定性、特别是活性稳定性的沸石系催化剂的脱铝方法,使含沸石的沸石系催化剂在特定温度分布条件下与水蒸汽接触,进行该沸石的均匀地部分脱铝的方法。

用于使含沸石的催化剂稳定化的水蒸汽处理是公知的。例如,在日本国特开昭 60—153944 号(相应于美国专利第 4,429,176 号)中,公开了将沸石系催化剂,在其活性减少到不低于新鲜活性的 25%左右的条件下,即低温条件下,经水蒸汽处理使该沸石系催化剂稳定化的方法;日本国特开昭 63—14732 号中,公开了一旦将 ZSM—5 型沸石在 600—800℃ 的温度、0.1—1 气压的水分压,0.2—20 小时的处理时间进行加热处理,因类似焦炭样物质的积蓄而导致的随时间增加其活性降低变少,故催化剂的稳定性提高。日本国特开平 2—115134 号还公开了,将结晶性硅铝酸盐、锌成分及氧化铝组成

的催化剂,经过水蒸汽分压为 $0.1-10\text{kg/cm}^2$ 、处理温度为 $500-800^\circ\text{C}$ 、处理时间为 $0.1-50$ 小时的水蒸汽处理,使铈稳定化,从而大大地降低反应条件下的铈的蒸发损失。日本国特开昭 60-156793 号公开了,将由含 C_2-C_4 烃的烃原料制造芳香族烃的方法中使用的硅铝酸盐催化剂,通过水蒸汽处理仅在初期活性降低,但可使碳的析出有意义地降低。

然而,如果用这些先有技术方法进行这种水蒸汽处理,如日本国特开昭 60-153944 的实施例中的那种低温水蒸汽处理,则有因产生反应热而使催化剂床中温度分布不均匀,故而难以保持均匀的处理条件的问题,使用日本国特开昭 63-14732 中的那种高温水蒸汽的方法,则不能以工业规模稳定而均匀的実施沸石的脱铝,因而强烈希望解决这些问题。

本发明者们,为了解决上述问题点,并开发出能以工业规模稳定而均匀地实施的沸石的脱铝方法,反复进行了努力的研究,其结果发现,如果在反应器内,在特定的温度分布条件下水蒸汽处理含有沸石的沸石系催化剂的催化剂床,就可以使催化剂床中的沸石均匀地部分脱铝,从而能得到均匀地具有稳定化活性的沸石系催化剂。本发明就是基于这些发现做出的。

因此,本发明的第 1 个目的在于提供一种能使沸石系催化剂的沸石均匀地部分脱铝从而获得具有稳定而均匀活性的沸石系催化剂的方法。

本发明的第2个目的在于提供一种用于有效地、高效率并简便地实施使沸石系催化剂的沸石进行上述均匀的部分脱铝的方法。

本发明的上述及其它各个目的,各种特征及各种优点,可通过参照以下附图记载的详细说明得以知晓。

以下简单说明附图。

图1是表示按照本发明方法的沸石系催化剂在水蒸汽处理时催化剂床内的温度分布一例的概略图。

图2是作为用于实施本发明方法的反应器一例的等温型反应装置的概略图。

图3是表示使用按本发明方法制得的沸石系催化剂,将含链烯烃和/或链烷烃的轻质烃进行催化环化反应,制得芳香族烃的方法一例的流程图。

按照本发明,则可提供一种使沸石系催化剂部分地脱铝从而获得具有稳定化活性的部分脱铝沸石系催化剂的方法,该方法是将含有沸石骨架 Si/Al 原子比为 2—60 的沸石的沸石系催化剂放进反应器中在该反应器中形成催化剂床,然后将水蒸汽供给并流通到反应器中后,上述催化剂床的沸石系催化剂与该水蒸汽,在 0.1—50 小时内满足以下要素(1)及(2)的温度分布条件下使之接触,由此,将该沸石进行水蒸汽处理从而部分地脱铝的方法。

$$(1) \quad 500^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq T \leq T_2 \leq 700^{\circ}\text{C}$$

T_0 : 供给的水蒸汽温度($^{\circ}\text{C}$)

T_2 : 催化剂床的最高温度($^{\circ}\text{C}$)

T : 催化剂床平均温度($^{\circ}\text{C}$)

$$T = \left(\sum_{i=1}^n T_i \right) / n$$

T_i : 将催化剂床沿水蒸汽的流动方向作 n 等分时的第 i 段的催化时间平均温度($^{\circ}\text{C}$)

$$(2) \quad CV_{(T)} \times 1000 \leq 10$$

$CV_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的变动系数

$$CV_{(T)} = S_{(T)} / T$$

$S_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的标准偏差

$S_{(T)}^2$: 催化剂时间平均温度的分散

$$S_{(T)}^2 = \sum_{i=1}^n \left((T_i - T)^2 \right) / n$$

本发明方法中的沸石, 其沸石骨架的 Si/Al 比为 2—60, 例如可列举 β -沸石、 Ω -沸石、Y-沸石、L-沸石、毛沸石、硅钾铝石、丝光沸石、镁碱沸石、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35、ZSM-38 等, 但优选 ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11 等的 ZSM-5 型结晶性硅铝酸盐或金属硅酸盐。关于 ZSM-5 型沸石, 例如可参看美国专利第 5,268,162 号说明书。这些沸石中任何一种都可作为 H 型或金属置换型使用, 该金属置换型的金属最好是属于 VIII 族, Ib 族、II b 族、III a 族的金属。而且还可以并用能促进氧化铝等的粘

合剂和/或氧化锌等的脱氢的金属氧化物等。可以根据这些 H 型或金属置换型沸石中残存的 Na 浓度来了解活性的变化情况,水蒸汽处理前的沸石系催化剂中的 Na 浓度以低为好,特别优选 500 重量 ppm 以下。在 Si/Al 原子比为 12 以上的情况下,这一点特别重要。

在本发明方法中使用的属于 VIII 族、Ib 族、II b 族、III a 族的金属,优选 Zn 、 Cu 、 Ag 、 Ni 、 Pt 、 Pd 、 Ga , 其中更适于使用 Zn 、 Ag 、 Ni 、 Ga 。这些金属可以在沸石的晶格内进行金属置换,也可以金属氧化物的形式载带。作为水蒸汽处理前的沸石系催化剂,最好是上述沸石和从这些金属类中选择出来的至少一种金属的混合物,进而,如果并用作为粘合剂的氧化铝、氧化硅,则更好。

在本发明称之为沸石骨架的 Si/Al 原子比,是指由 ^{29}Si —NMR 求得的 Si/Al 原子比。关于使用 ^{29}Si —NMR 求沸石中的 Si/Al 原子比的方法,在“实验化学讲座 5, NMR”,第 4 版(日本国丸善株式会社,1992),232—233 页中有说明。

在本发明方法中,水蒸汽最好是以分压为 0.1kg/cm^2 在反应器中流通为好,此时也可用惰性气体稀释。此时的水蒸汽浓度最好为 10Vol% 以上,特别优选 20%—80%。作为惰性气体,从与沸石接触即产生 H_2O 的、例如醇,醚等以外的气体中选择,而氮气尤为适宜。关于水蒸汽的重量空速 (WHSV),最好将其规定为在沸石系催化剂的催化剂床中,水蒸汽分压不发生变化,而且不产生偏流等问题的设定值。具体说,最好将 WHSV 规定为 $1-10\text{hr}^{-1}$ 。

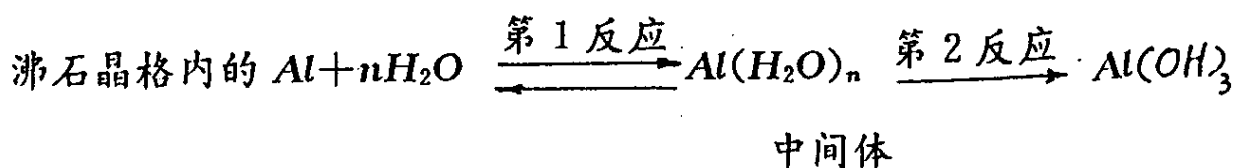
作为实施本发明方法时所用的反应器，最好是桥本健治编著的「工业反应装置」（日本国培风馆，1984）20—26页记载的，（I）通过反应装置壁或反应管壁将热传导到反应物质的间接传热方式，（II）反应物质与成为热源的热介质直接接触的直接传热方式，（III）与周围不进行热交换的绝热方式的反应器都可以，在任何一种形式的反应器中，优选固定床反应器。作为绝热型反应器，可列举固定床绝热反应器，移动床绝热型反应器、流动床绝热型反应器，而在本发明方法中，催化剂床以仅一段的固定床一段绝热型反应器为更好，而将催化剂床分割成数段在段间设有热交换器进行热的供给或去除的中间热交换。多段绝热型反应器也是可行的。

用于提高沸石的稳定性、特别是活性稳定性的沸石的水蒸汽处理中，众所周知会由于该水蒸汽处理的严格程度导致该水蒸汽处理后的沸石稳定性及其活性方面产生差异。也就是，如果该水蒸汽处理时的水蒸汽分压或该水蒸汽处理时的催化剂温度高，或水蒸汽供给时间长，则该水蒸汽处理后的沸石更稳定化；但另一方面，如果该水蒸汽处理时的水蒸汽分压或催化剂的温度过高，水蒸汽供给时间过长，则该水蒸汽处理后的沸石的活性比要求的活性低。因此，实施该水蒸汽处理的情况下，必须将该水蒸汽处理的严格程序规定为一适宜值，使得在其后反应中使用时充分稳定而且反应活性也高。

由水蒸汽处理使得沸石稳定化，是因为通过水蒸汽处理使沸石中的铝脱离的反应所致，这是已知的，但是为了以工业规模、遍及反

反应器，通过反应器温度不超过该反应器的耐热温度条件下的脱铝反应来获得充分稳定并具有高反应活性的催化剂，该水蒸汽处理时产生的反应热变大，而且脱铝速度的温度依赖性大，因此上述严格程度中，控制该水蒸汽处理时的催化剂是非常重要的。

通过水蒸汽处理，沸石中的铝被推论为经过以下过程而被脱离。



(1) 脱铝反应在 2 阶段中进行。

(2) 第 1 反应是可逆反应，如果停止水蒸汽(H_2O)的供给，则上述中间体就成为沸石骨架内的铝。

(3) 第 1 反应比第 2 反应快得多。而且水蒸汽处理时产生的反应热是由该第 1 反应生成。

(4) 第 2 反应是不可逆反应，非常慢。

起因于第 1 反应的反应热大，其反应非常快，因此将水蒸汽过剩地供给催化剂床时，水蒸汽供给后马上使遍及该催化剂床的温度上升，其后上述温度上升不再继续，借助于流通的水蒸汽或惰性气体而被冷却。

图 1 示出工业规模实施本发明方法时的一实施方案，以下根据图 1 详细说明本发明方法。

本发明方法中的反应器内温度，是指供给反应器内催化剂床的

流体(蒸汽、惰性气体)的流动方向的距离,被完全相等的 n 等分,在该水蒸汽处理中连续地或间歇地测定被 n 等分的各段催化剂床(以下称为段)的流动方向的中央部分的温度。将催化剂床 n 等分时的第 i 段的催化剂时间平均温度(T_i),是指各段中,上述该水蒸汽处理中连续或间歇地测得的温度平均值。催化剂床平均温度(T),是指将各段的催化剂时间平均温度(T_i)用段数 n 个平均后的平均值,以下式表示。

$$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [T_i]$$

催化剂床的最高温度(T_2),是指描绘各段催化剂时间平均温度(T_i)的温度分布曲线(以下称为时间平均温度分布曲线)时的最高温度。供给的水蒸汽温度(T_0),是指供给流体与充填反应器的催化剂床最初相接触的部分(以下称催化剂床入口)的温度。

在本发明中,测定上述反应器内温度时,使用「エネルギー管理技术」[热管理编]編集委員会编「エネルギー管理技术」(日本国,省エネルギーセンター,1989)384—389 页记载的热电温度计。

图 1 是使用固定床一段绝热型反应器,从反应器上部供给・流通 60 分钟温度 T_0 的水蒸汽来进行水蒸汽处理的例子。在图 1 中,实线是表示各自的水蒸汽供给开始后在某个时间里的反应器内温度分布,虚线表示从水蒸汽供给开始的即刻至 60 分钟后的各自位置中时间平均温度分布。如果长时间水蒸汽处理时的时间平均温度分布

像虚线那样分布,则靠近反应器入口的催化剂的活性,比反应器出口,即供给流体最初与充填反应器的催化剂床相接触的部分附近的催化剂的活性要高,因而该水蒸汽处理后产生不均匀的催化剂活性分布。也就是,在用虚线表示的时间平均温度分布实施水蒸汽处理时整个催化剂床的催化剂活性平均值,等于在用点划线表示的催化剂床平均温度(T)以等温进行水蒸汽处理时的催化剂活性值,而在前者的虚线的温度分布进行处理时,催化剂床显示出不均匀的催化剂活性分布。因此,在使用该水蒸汽处理后的催化剂的催化环化反应等中,反应器入口附近的催化剂结焦现象严重,存在由于结焦而导致催化剂显著劣化的问题。因此,为了能在整个催化剂床都获得活性足够稳定并且具有高反应活性的催化剂,最好像点划线那样以一定的温度进行水蒸汽处理。

如上所述,按照本发明方法的沸石系催化剂的催化剂床的水蒸汽处理,必需在满足以下要素(1)和(2)的温度分布条件下进行。

$$(1) \quad 500^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq T \leq T_2 \leq 700^{\circ}\text{C}$$

T_0 : 供给的水蒸汽温度($^{\circ}\text{C}$)

T_2 : 催化剂床的最高温度($^{\circ}\text{C}$)

T : 催化剂床平均温度($^{\circ}\text{C}$)

$$T = \left(\sum_{i=1}^n T_i \right) / n$$

T_i : 将催化剂床沿水蒸汽的流动方向 n 等分时的第 i 段的催化

剂时间平均温度($^{\circ}\text{C}$)

$$(2) CV_{(T)} \times 1000 \leq 10$$

$CV_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的变动系数

$$CV_{(T)} = S_{(T)} / T$$

$S_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的标准偏差

$S_{(T)}^2$: 催化剂时间平均温度的分散

$$s_{(T)}^2 = \sum_{i=1}^n ((T_i - T)^2) / n$$

在本发明方法中,反应器内的温度,也就是,供给的水蒸汽温度(T_0)、催化剂床平均温度(T)及催化剂床的最高温度(T_2)中任何一种温度,都必需在 500°C — 700°C 之间,优选在 600°C — 700°C ,更优选 600°C — 680°C 。如果 T_0 、 T 、 T_2 是 500°C 以下的低温,则按照本发明方法,为了获得希望的具有长期活性稳定性和高反应活性的催化剂,必需长时间地流通水蒸汽。而且,如果 T_0 、 T 、 T_2 是 700°C 以上的高温,则因该水蒸汽处理产生的反应热使催化剂床温度上升很多,因而具有必须使用耐高温腐蚀性更优良的材质等问题。如果 700°C 以上的高温水蒸汽处理时间长,则因产生的反应热导致催化剂床内温度分布极不均匀,因此催化剂床内脱铝程度产生差异,该水蒸汽处理后的催化剂活性分布不均匀,例如使用固定床一段绝热反应器的情况下,催化剂床上部的催化剂活性比下部的催化剂活性高,在该水蒸汽处理后的反应时催化剂床上部的催化剂的结焦现象严重,活性很快

恶化,或者是存在由于处理温度高使活性本身过于降低等问题。

在本发明的方法中,供给水蒸汽的时间必须限定为 0.1—50 小时。当水蒸汽的供给时间少于 0.1 小时时,在该水蒸汽处理之后的活性虽然高,但在此之后进行反应时存在由于结焦而导致严重劣化的问题,而当多于 50 小时时,则在该水蒸汽处理之后的活性过低,在此之后进行反应时,存在生产率低下的问题。

本发明方法中的所谓催化剂时间平均温度的变动系数,如石川等人著的「化学者及化学技术者用的统计方法」(日本国,东京化学同人,1984)9—10 页记载的,是指纯粹统计学所定义的变动系数,可以根据变动系数以平均值作为单位表示相对的偏差的大小。因此,如果该值大,则催化剂床内的温度产生大的偏差,一旦超过变动系数 $\times 1000$ 的值,则该水蒸汽处理时的温度分布变宽,该水蒸汽处理后的活性分布不均匀,使用该水蒸汽处理后的催化剂的催化环化反应中,活性高的催化剂床中结焦现象严重,故而有因结焦使催化剂劣化更严重的问题。

实施本发明方法时,除了如后详述的、使水蒸汽流入反应器并将这种水蒸汽与沸石系催化剂接触,在特定条件下以 2 段以上的步骤进行外,如图 1 所示,为了防止反应器内温度中反应器入口附近的温度在水蒸汽供给开始立即就随时间的经过而降低,可以采用供给的水蒸汽温度(T_0)随时间的经过逐渐上升,或者使用尽可能薄地充填催化剂的直径非常大的反应器来进行水蒸汽处理,或者,用各个

反应器内的催化剂床长度较短的许多个移动床型反应器来进行水蒸汽处理的方法等。

本发明的一个最佳实施方案中，上述的使水蒸汽流过反应器以及将这种水蒸汽与沸石系催化剂接触，通过以下工序(A)及(B)进行，因而可有效地实施本发明方法。

(A)使水蒸汽分压为 0.1kg/cm^2 以上、温度为 $500-650^\circ\text{C}$ 的水蒸汽在反应器内流通，与沸石系催化剂接触 0.1 小时—3 小时，继而，

(B)停止水蒸汽的流通，除去反应器内的残留水蒸汽后，进而将水蒸汽分压为 $0.1-10\text{kg/cm}^2$ 、温度 $500-700^\circ\text{C}$ 的水蒸汽，但条件是比较上述工序(A)中的流通水蒸汽温度高的水蒸汽至少一次流动通过反应器，与在工序(A)中经过水蒸汽处理的沸石系催化剂接触。

在上述优选方案的方法中，如下述那样，一旦将蒸汽分成 2 段以上流通，则可减少催化剂床的上层部和下层部的温度差，故而能实施稳定而均匀的水蒸汽处理。

在这种优选方案的方法中，2 段水蒸汽热处理的第 1 段工序中，

(A)使水蒸汽分压为 0.1kg/cm^2 以上、希望是 $0.5-1\text{kg/cm}^2$ ，温度为 $500^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ 、希望是 $550-650^\circ\text{C}$ 、更希望是 $600-620^\circ\text{C}$ 的水蒸汽与沸石接触 0.1 小时—3 小时、希望 0.1—1 小时。

水蒸汽温度在 500°C 下时，2 段以后的处理中，反应热的抑制效果变小；如果以 650°C 以上的温度投入水蒸汽，则因该水蒸汽处理而

产生的反应热使催化剂床温度上升极多，因此还存在必需使用耐高温腐蚀性更优良的材质的问题。如果上述方法的水蒸汽处理时间长，则因产生的反应热导致催化剂床间产生大的温度分布，因而催化剂床间脱铝程度产生差异，该水蒸汽处理后的催化活性分布不均匀。

这种 2 段水蒸汽热处理中第 2 段方法的工序中，

(B)继上述第 1 段工序(A)后，停止水蒸汽的供给、流通，用 20—700℃，优选 20—600℃的上述惰性气体除去残留水蒸汽，最好是使催化剂床的平均温度与第 2 段水蒸汽的供给温度相等那样均匀化，并且直至催化剂床的温度分布为最高温度和最低温度的温度差在 10℃以下。停止水蒸汽的供给·流通后，如果不除去残留水蒸汽，通过这种残留水蒸汽进行脱铝，对均匀脱铝是不利的。继而，将水蒸汽分压为 0.1—10kg/cm²、希望是 0.5—1kg/cm²，处理温度为 500—700℃、希望是在第 1 段水蒸汽处理时上升的催化剂床最高温度±10℃的水蒸汽接触 0.1—50 小时，希望是仅接触 0.1—20 小时。

上述工序(B)的处理，也可包括上述处理工序实施 2 次以上。该第 2 段以后的处理中产生的反应热，是第 1 段工序(A)中反应热量的 1/4—3/5 左右，因而还可以将催化剂床内温度差控制得比第 1 段更小，能以工业规模在反应器的整个领域中，以反应器的温度不超过该反应器的耐热温度的条件下，获得具有充分稳定的高的反应活性。

在本发明方法中, 催化剂的初期正己烷分解 1 级的反应速度常数, 是指将使用图 2 所示装置制得的反应产物中的正己烷收率, 代入下式求得的气·油采集时间 0.25 小时的平均沸石基准的正己烷分解 1 次的反应速度常数。也就是指, 图 2 所示石英反应管(1)中, 自下至上按顺序充填石英纤维(8)、催化剂(7)、拉希环(4), 在能够按照温度计(2)测定的催化剂(7)的温度为 500℃的等温那样, 用调温用热电偶(6)调整温度的电炉(5)中, 加热石英反应管(1), 在大气压、重量空速 (WHSV) 4hr^{-1} 的条件下, 从原料流入口(3)通过拉希环(4)将正己烷提供给催化剂(7), 将供给正己烷后从 0.75 小时开始至 1 小时后之间的反应产物用冷凝器(9)冷却后, 在油阱(10)中进一步用干冰和乙醇冷介质冷却, 在油阱(10)中分离的油成分及生成气体捕集用袋(11)中分离的气体成分各自全量采集, 用美国的 *Hewlett Packard Company* 制的 *FID-TCD* 气体色谱仪 (HP-5890 系列 II) 分析气体组成, 用日本国岛津制作所社制的 *FID* 气体色谱仪 (GC-17A) 分析油成分获得的反应产物中的正己烷收率, 代入下式求得的、上述气·油采集时间 0.25 小时平均沸石基准的正己烷分解 1 次反应速度常数。

正己烷分解活性 $[\text{hr}^{-1}] =$

$$\frac{1}{\theta} \times \ln \frac{1}{1 - (\text{正己烷转化率})}$$

$\theta[\text{hr}] = \text{催化剂层体积}[\text{m}^3] / \text{原料流体流量}[\text{m}^3/\text{hr}]$

正己烷转化率[%]=100-反应生成物中的正己烷浓度[wt%]

在本发明方法中,将用上述同样方法求得的水蒸汽处理前沸石系催化剂的初期正己烷分解一级反应速度常数作为基准,按下式求出施以上述水蒸汽处理的各催化剂的比活性。

比活性=

$$\frac{\text{水蒸汽处理后的催化剂的初期正己烷分解活性}}{\text{水蒸汽处理前的催化剂的初期正己烷分解活性}}$$

在本发明方法中,含有水蒸汽处理后的部分脱铝沸石系催化剂的比活性,最好满足以下公式。

整个反应器内的部分脱铝沸石系催化剂的比活性的变动系数 ≤ 0.1 。

在本发明方法中,所谓整个反应内的催化剂比活性的变动系数,是指由下式定义的,如石川等著「化学者及化学技术者使用的统计方法」(日本国,东京化学同人,1984)9—10页记载,可以根据变动系数以平均值作单位来表示相对的偏差的大小。因此,如果该值大,则催化剂床内的比活性产生大的偏差,如果变动系数超过0.1,则该水蒸汽处理后的活性分布不均匀,在使用该水蒸汽处理后的催化剂的催化环化反应等中,活性高的催化剂床中结焦现象严重,具有因结焦而使劣化加大的问题。

比活性的平均值

$$k_{ave} = \left[\sum_{i=1}^n k_i \right] / n$$

比活性的分散

$$s(k)^2 = \left[\sum_{i=1}^n (k_i - k_{ave})^2 \right] / n$$

比活性的变动系数 $CV_{(K)} = S_{(K)} / K_{ave}$

$S_{(K)}$: 比活性的标准偏差

K_i : 将催化剂床沿水蒸汽流动方向 n 等分时的第 i 段的催化剂的平均比活性

按照本发明方法,使沸石系催化剂部分地脱铝时的脱铝程度,换算成所得的部分脱铝沸石系催化剂用上式表示的比活性的平均值(K_{ave}),最好是在 0.05—0.5,优选 0.06—0.3,更优选 0.15—0.3 的范围内,由此就能使得在汽化处理后的催化环化反应等中结焦现象变少,而且是副产物也少的稳定反应。

在本发明方法中,作为锌金属及其化合物中选择出来的至少一种(以下常称“锌成分”),例如可列举锌金属、氧化锌、氢氧化锌、或硝酸锌、碳酸锌、硫酸锌、氯化锌、乙酸锌、草酸锌等的盐,或者烷基锌等有机锌化合物。

在本发明方法中,作为氧化铝,有无水氧化铝或氧化铝水合物,除此而外,还可以使用像铝盐那样通过加水分解或加热分解、氧化等生成无水氧化铝或氧化铝水合物的原料。

在本发明方法中,含氧化铝时的氧化铝含有率,作为 Al_2O_3 ,相对于全部催化剂,为 5—50 重量%,优选 20—40 重量%,而且,含氧

化铝和锌时,氧化铝和锌的摩尔比(Al_2O_3/Zn)为 1 以上。

在本发明方法中,水蒸汽处理前的催化剂,是沸石、锌成分,及氧化铝的混合物,使用水蒸汽按上述记载的方法处理而成的,或者,水蒸汽处理前的催化剂,是将锌成分及氧化铝的混合物用水蒸汽处理后与沸石混合而成的,一旦使用水蒸汽按上述记载的方法对它们进行处理,锌成分和氧化铝反应变成铝酸锌,因而锌被稳定化,反应条件下的锌的飞散损失可大大地降低。此外,水蒸汽处理前的催化剂是沸石和铝酸锌的混合物,用水蒸汽按上述记载的方法对它进行处理时也可获得同样的效果。此处,所谓铝酸锌,是指用岛津制成所的 XD-610 等 X 射线衍射装置观察时,具有与 JCPDS5-0669 NBS Circ., 539, Vol, II, 38(1953)中示出的图形相同的 X 线衍射图的物质。

作为含有按照本发明方法脱过铝的沸石的沸石系催化剂,可用于例如富永博夫「沸石的化学与应用」(日本国,讲谈社サイエンス・アイック, 1993)190—211 页记载的催化环化、催化裂化、氢化裂解、链烷烃的异构化、链烯烃的二聚作用,二甲苯的异构化、甲苯的歧化作用,乙苯的合成等反应中。上述反应中使用的反应器,可以与按本发明方法使水蒸汽处理前的沸石系催化剂部分脱铝从而制得具有稳定化活性的部分脱铝沸石系催化剂时所用的反应器相同,也可以是不相同的反应器。

上述各种反应中,对催化环化反应,即从含链烯烃和/或链烷烃

的轻质烃中以高收率制取芳香族烃的方法进行详细说明。

所谓含链烯烃和/或链烷烃的轻质烃,是指碳数为2以上,90%馏出温度为190℃以上的烃。例如,作为链烷烃,可列举乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷;作为链烯烃,可列举乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯。除上述以外,还可包括环戊烷、环戊烯、甲基环戊烷、环己烷、甲基环戊烯、环己烯、环己二烯等环烷属烃,也可包括丁二烯、戊二烯、环戊二烯等二烯类。可以将上述各自的混合物作为原料使用,也可以在该混合物中,作为稀释剂含有 N_2 、 CO_2 、 CO 等惰性气体,和用于抑制碳质(焦炭)在不产生反应的催化剂上生成并积累的 H_2 、 CH_4 。这些稀释剂,最好是含0—20体积%,更优选0—10体积%。如果该混合物中的饱和烃和不饱和烃的重量比为0.43—2.33则特别好。此处,所谓饱和烃和不饱和烃的重量比,是指供给的混合物中的重量比,如图3所示,将该反应器的出口产物的一部分再循环的情况下,是指将新料(12)和再循环成分(13)混合后的混合物(14)中的重量比。

作为混合物,可以列举上述各种物质的混合物,或者石脑油之类的石油系烃的高温热裂解产物的 C_4 馏分,从上述 C_4 馏分中除去丁二烯或丁二烯和*i*-丁烯的馏分,高温热裂解产物的 C_5 馏分,从上述 C_5 馏分中除去二烯类的馏分、热裂解汽油,从热裂解汽油进行芳香族烃提取的残液、FCC—LPG、FCC裂解汽油,从重整产品中提取芳香族烃后的残液、焦炭的LPG、直馏石脑油,但其中,石脑油之类的

石油系烃的高温热裂解产物的 C_4 馏分、 C_5 馏分,从该 C_4 、 C_5 馏分中除去一部分或全部丁二烯、*i*-丁烯、异戊二烯、环戊二烯的馏分特别适宜利用。该 C_4 馏分、 C_5 馏分的重量比为 $3/7-7/3$ 的原料,尤其优选。此处说的高温热裂解产物,是指被称为“蒸汽裂解”的管式热裂解法中使用的热裂解装置所生成的产物。关于蒸汽裂解 (Steam cracking), 在 *Oil and Gas Journal*, pp. 220—222, MAY 12, 1969 中有过介绍。

C_4 馏分和 C_5 馏分的重量比,是指供给的混合物中的重量比,如图 3 所示,将该反应器出口产物的一部分再循环的情况下,是指将新料(12)和再循环成分(13)混合后的混合物(14)中的重量比。作为该原料中的杂质,还含有 TBA(叔丁醇)、甲醇等含氧化合物。

如上所述,在重量空速 (WHSV) 为 $0.1-50\text{hr}^{-1}$ 的条件下供给原料,可以 $450^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ 、优选 $490^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ 、更优选 $500^\circ\text{C}-580^\circ\text{C}$ 的温度, $2-10\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 的压力,实施催化环化反应。

可通过用含有氧的惰性气体燃烧去除随着该催化环化反应而在催化剂上积蓄的碳质(焦炭),而使催化剂再生。含氧的惰性气体可返回反应器中,也可以直接放入大气,也可用循环压缩机使之循环。任何一种情况下,使用与吸水剂接触就能使水分量降低的含氧惰性气体更为有利。含氧的惰性气体,含有 $0.1-10$ 体积%、优选 $0.5-2$ 体积%的氧,加热至 $350-600^\circ\text{C}$,较佳 $390^\circ\text{C}-580^\circ\text{C}$,优选 $420-480^\circ\text{C}$ 后、导入装有粘附着焦炭的催化剂的反应器中。作为惰性气

体,可选自除了与沸石接触即产生 H_2O 的、例如醇、醚等之外的气体,但以氮为更适宜。

本发明的方法中,该催化剂的水蒸汽处理时,还可直接使用上述用于该催化剂再生的循环压缩机、加热炉、热交换器及配管。

作为反应器,使用固定床绝热型反应器,由含链烯烃和/或链烷烃的轻质烃以高收率制备芳香族烃的催化环化反应时,如果采用按本发明方法进行部分脱铝的沸石系催化剂作为催化剂,则可长时期地保持该环化反应时生成的芳香族烃具有高的选择率和收率,而且不会产生因结焦而导致的催化剂劣化,催化剂的活性可长时间地维持。

如果流通的水蒸汽温度(T_0)、催化剂床的最高温度(T_2)、催化剂床平均温度(T)大于 $700^{\circ}C$,或水蒸汽供给时间长于 50 小时,则该水蒸汽处理后在整个催化剂床的催化剂活性都变低,水蒸汽处理后的该环化反应时的芳香族烃的收率降低。如果水蒸汽供给时间短于 0.1 小时,则该水蒸汽处理后的活性高,其后的该环化反应时结焦现象严重。或者,如果在温度变动系数 $\times 1000$ 超过 10 的条件下实施水蒸汽处理,则该水蒸汽处理时的温度分布大,该水蒸汽处理后的催化剂活性分布不均匀,其后的该环化反应时活性高的催化剂床中结焦现象严重,产生该部分的活性恶化加快的问题。

以下根据实施例和比较例更详细地说明本发明。

实施例 1

(1) 将铵离子型 ZSM-5 结晶性硅铝酸盐 (Si/Al 摩尔比 46) 60 份和 γ -氧化铝 15 份及硝酸锌 25 份混炼后, 进行挤压成形, 成形为直径 1.6mm, 长度 4—6mm。然后, 于 120℃ 干燥 4 小时后, 于 500℃ 经 3 小时烧成, 获得含锌为 10 重量% 的 ZSM-5 沸石成形催化剂。

(2) 然后, 作为第 1 阶段处理, 将该催化剂作为催化剂床充填在固定床绝热型反应器中, 氮气流通下将催化剂床温度加热至 600℃, 将含水蒸汽为 40 体积% 的水蒸汽—氮混合气体, 于压力 1kg/cm^2 · G (水蒸汽分压 0.8kg/cm^2)、温度 600℃、水蒸汽的重量空速

(WHSV) 0.08hr^{-1} 的条件下, 向该催化剂床供给·流通水蒸汽 10 分钟。将该催化剂床沿水蒸汽的流通方向作 21 等分, 测定各自的催化剂床中的水蒸汽供给后的温度随时间的变化情况。然后, 作为第二阶段处理, 停止水蒸汽的供给·流通, 用氮气除去残存在反应器内的水蒸汽, 将催化剂床整个床的温度规定在 640℃。进而将含加热至 640℃ 的水蒸汽为 40 体积% 的水蒸汽—氮混合气体, 供给·流通到压力为 1kg/cm^2 · (水蒸汽分压 0.8kg/cm^2)、温度规定在 640℃ 的催化剂床中 14 分钟。此时也与上述同样测定催化剂床的温度变化。

上述水蒸汽处理, 使用催化剂再生用循环压缩机、热交换器、加热炉、配管来实施。

(3) 然后, 为了评价这种沸石成型催化剂的脱铝状态, 进行正己烷的转化反应试验。沸石催化剂的 Si/Al 原子比与正己烷的一级反应速度常数成比例关系这是众所周知的。因此, 从上述等分过的催

化剂床各段取出催化剂,对各段催化剂用本文上述的装置,在压力为大气压、温度为 500°C 、重量空速 (WHSV) 为 4hr^{-1} 的条件下,进行 0.25 小时的正己烷分解反应,求出其间的平均正己烷一级反应速度常数。

将用同样方法求得的水蒸汽处理前的新鲜催化剂的正己烷一级反应速度常数作为基准,求出进行过上述水蒸汽处理的各催化剂的比活性。

这种催化剂的比活性,及比活性的变动系数与其它反应条件结果一起示于表 1 中。在此,表 1 中的比活性,与沸石的脱铝率相对应。

此处所谓的上部催化剂比活性,是指 21 等分过的催化剂床从最上层部位的段到第三段的催化剂的平均比活性;所谓中部催化剂比活性,是指 21 等分过的催化剂床从第 10 段到第 12 段的催化剂的平均比活性;所谓下部催化剂比活性,是指 21 等分过的催化剂床从第 18 段到最下层部位的催化剂的平均比活性。此外,催化剂床平均比活性是 21 等分段的催化剂的比活性的平均值,催化剂床平均温度(T)是 21 等分后各段催化剂时间平均温度的平均值。因此,如果在该催化剂平均温度(T),以等温,在与上述处理同一时间,同一水蒸汽分压进行水蒸汽处理,则可获得具有与该催化剂床比活性的平均值相同的比活性。并可按下式求出比活性变动系数。

比活性的平均值

$$k_{\text{avg}} = \left[\sum_{i=1}^{21} k_i \right] / 21$$

比活性的分散

$$s_{(k)}^2 = \left[\sum_{i=1}^{21} (k_i - k_{ave})^2 \right] / 21$$

比活性的变动系数 $CV_{(k)} = S_{(K)} / K_{ave}$

$S_{(K)}$: 比活性的标准偏差

K_i : 将催化剂层 21 等分时的第 i 段的催化剂平均比活性

比较例 1

除了在将水蒸汽的供给暂时停止的工序后不进行第 2 阶段处理外, 其它操作均与实施例 1 相同。也就是, 将与实施例 1 的工序 (1) 同样方法制得的 ZSM-5 沸石成形催化剂, 充填到固定床绝热反应器中, 将含水蒸汽为 40 体积% 的水蒸汽-氮混合气体, 在压力为 $1\text{kg/cm}^2 \cdot G$ (水蒸汽分压为 0.8kg/cm^2)、温度为 600°C 、水蒸汽的重量空速 (WHSV) 0.08hr^{-1} 的条件下供给, 流通 1 小时。将催化剂床 21 等分, 测定各段催化剂床中的水蒸汽供给后的温度变化。然后, 按与实施例 1 的工序 (3) 同样方法对催化剂的活性进行评价。将反应器上部、中部、下部的催化剂的反应结果, 与其它条件、结果一起示于表 1 中。

实施例 2

将与实施例 1 的工序 (1) 同样方法制得的 ZSM-5 沸石成形催化剂, 充填到固定层绝热型反应器中, 将含水蒸汽为 40Vol% 的水蒸汽-氮混合气体, 在压力为 $1\text{kg/cm}^2 \cdot G$ (水蒸汽分压为 0.8kg/cm^2) 的条件下供给, 流通 1 小时。

cm^2)、温度为 600°C 、水蒸汽的重量 空 速 (WHSV) 为 0.08hr^{-1} 的条件下供给 1 小时。将催化剂床 21 等分,测定各催化剂床中的水蒸汽供给后的温度变化。然后停止水蒸汽的供给·流通,用氮气除去残存在反应器内的水蒸汽。进而,将含水蒸汽为 40 体积%的水蒸汽—氮混合气体,在压力为 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ (水蒸汽分压为 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$)、温度为 640°C 、水蒸汽的重量 空 速 (WHSV) 为 0.08hr^{-1} 的条件下供给·流通 4 小时。此时也与上述同样,测定催化剂床的温度变化。然后按与实施例 1 的工序(3)同样方法,对催化剂进行活性评价。

随后,在工序(4)中,将表 2 中示出的 C_4 馏分和表 3 中示出的 C_5 馏分按 4:6(重量比)混合而成的原料加热至 530°C ,并在反应器中供给·流通 5 日后进行接触环化反应,求出 C_6 — C_9 芳香族烃的收率,同时根据下式求出 5 日间因结焦引起的恶化速度。

恶化速度 =

$$\frac{\ln(K/K_0)}{\text{通油时间}(\text{hr})}$$

K :在此时刻的 C_5 链烷烃基准的催化剂活性

K_0 :时刻 = 0hr 时的 C_5 链烷烃基准的催化剂活性

反应器上部、中部、下部的催化剂比活性,以及使用 C_4 、 C_5 馏分的催化环化反应开始后 5 小时时的反应结果,与其它条件和结果一起示于表 4 中。

比较例 2

将用与实施例 1 的工序(1)同样方法制得的 ZSM-5 沸石成形催化剂充填在固定床绝热型反应器中,将含水蒸汽为 40 体积%的水蒸汽—氮混合气体,在压力为 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ (水蒸汽分压为 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$)、温度 640°C 、水蒸汽的重量 空 速 (WHSV) 为 0.08hr^{-1} 的条件下供给·流通 1.5 小时。将催化剂床 21 等分,测定各段催化剂床中的水蒸汽供给后的温度变化。然后,按实施例 2 的工序(4)同样方法,进行使用 C_4 、 C_5 馏分的反应。将反应器上部、中部、下部的催化剂比活性,以及 C_4 、 C_5 馏分的反应结果,与其它条件和结果一起示于表 4 中。

比较例 3

将用与实施例 1 的工序(1)同样方法制得的 ZSM-5 沸石成形催化剂充填在固定床绝热型反应器中,将含水蒸汽为 40Vol%的水蒸汽—氮混合气体,在压力为 $1\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ (水蒸汽分压为 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$)、温度为 640°C 、水蒸汽的重量 空 速 (WHSV) 为 0.08hr^{-1} 的条件下供给·流通 5 小时。将催化剂床沿水蒸汽的流通方向 21 等分。测定各段催化剂床中的水蒸汽供给后的温度变化。然后,按照实施例 2 的工序(4)同样方法进行使用 C_4 、 C_5 馏分的反应。反应器上部、中部、下部的催化剂比活性以及 C_4 、 C_5 馏分的反应结果,与其它条件和结果一起示于表 4 中。

按照表 1 及表 4,如比较例 2 和 3 在高温下进行水蒸汽处理,则

催化剂床的温度在 700℃ 以上, 因此必须使用能够耐高温水蒸汽材质的反应器; 如比较例 3, 进行长时间水蒸汽处理, 则平均比活性变小, 使用 C_4 、 C_5 馏分的催化环化反应时的 C_6 — C_9 芳香族烃的收率变低。另一方面, 如实施例 1 和比较例 1 或实施例 2 和比较例 2, 按照能获得与 2 阶段水蒸汽处理相同平均活性那样, 在 1 个阶段进行水蒸汽处理的情况下, 根据下式用 $CV_{(T)} \times 1000$ 表示的值超过 10,

$CV_{(T)}$: 温度的变动系数

$$CV_{(T)} = S_{(T)} / T$$

但, $S_{(T)}$: 催化剂时间平均温度的标准偏差

$S_{(T)}^2$: 催化剂时间平均温度的分散

$$S_{(T)}^2 = \sum_{i=1}^{21} [(T_i - T)^2] / 21$$

$$T = [\sum_{i=1}^{21} T_i] / 21$$

作为结果, 根据下式用 $CV_{(K)}$ 表示的比活性的变动系数也比 0.1 大,

$CV_{(K)}$: 比活性的变动系数

$$CV_{(K)} = S_{(K)} / K_{ave}$$

$$S_{(K)}^2 = [\sum_{i=1}^{21} (k_i - k_{ave})^2] / 21$$

$$k_{ave} = [\sum_{i=1}^{21} k_i] / 21$$

不能进行均匀的水蒸汽处理，在催化剂床上部，与下部相比较，其处理温度较低但活性较高，因此在使用水蒸汽处理后的催化剂的催化环化反应中，催化剂床上部的结焦现象严重。例如在实施例2和比较例中，最上部的催化剂因结焦导致的恶化速度，以比较例2为大，约大2倍。

表 1

				实施例 1	比较例 1
脱 铝	条 件	1	T ₀ 水蒸汽供给温度(°C)	600	600
		阶段	T ₂ 最高温度(°C)	650.7	654.4
		段	水蒸汽分压[Kg/cm ²]	0.8	0.8
		投	处理时间[min]	10	60
					
		2	T ₀ 水蒸汽供给温度(°C)	640	—
		阶段	T ₂ 最高温度(°C)	675.6	—
		段	水蒸汽分压[Kg/cm ²]	0.8	—
		投	处理时间[min]	14	—
	催化剂床平均温度 T(°C)			660.5	643.8
	温度的变动系数 $c_v(T) \times 1000$			4	21
反 应 结 果	上部催化剂(1—3段) 比活性			0.30	0.43
	中部催化剂(10—12段) 比活性			0.28	0.26
	下部催化剂(18—21段) 比活性			0.28	0.26
	催化剂床的平均比活性			0.29	0.29
	比活性变动系数			0.03	0.21

表 2

成 分	组成 (重量%)
C_3H_8	0.1
C_3H_6	0.6
C_4H_{10}	24.5
C_4H_8	74.2
C_5H_{12}	0.4
C_5H_{10}	0.2

表 3

成 分	组成 (重量%)
C_3H_8	0.0
C_3H_6	0.0
C_4H_{10}	0.9
C_4H_8	0.0
C_5H_{12}	72.0
C_5H_{10}	27.1

表 4

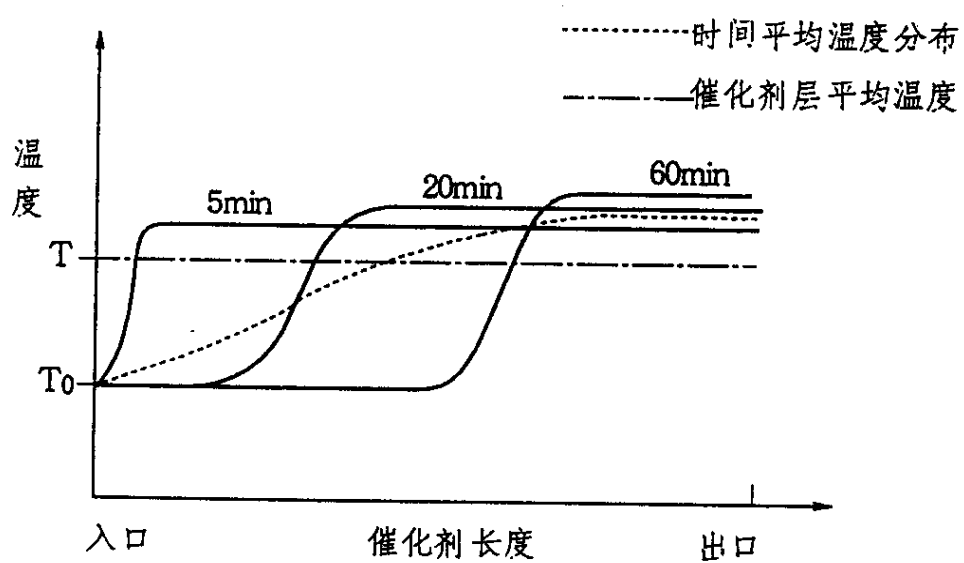
			实施例 2	比较例 2	比较例 3
反应条件	1 阶段	T ₀ 水蒸汽供给温度(°C)	600	640	640
		T ₂ 最高温度(°C)	654.9	718	718
		T ₂ - T ₀	54.9	78	78
		水蒸汽分压(Kg/cm ²)	0.8	0.8	0.8
		处理时间(min)	60	90	300
	2 阶段	T ₀ 水蒸汽供给温度	640	—	—
		T ₂ 最高温度(°C)	667.4	—	—
		T ₂ - T ₀	27.4	—	—
		水蒸汽分压(Kg/cm ²)	0.8	—	—
		处理时间(min)	240	—	—
	催化剂床平均温度 T(°C)		647.7	681.5	657.6
	温度的变动系数 CV(T) × 1000		9	24	15
反应结果	上部催化剂 (1—3 段) 比活性		0.19	0.24	0.17
	中部催化剂 (10—12 段) 比活性		0.16	0.14	0.14
	下部催化剂 (18—21 段) 比活性		0.15	0.14	0.10
	催化剂床的平均比活性		0.16	0.16	0.12
	比活性变动系数		0.08	0.22	0.12
	C ₄ ~C ₆ 芳香族烃收率(Wt%)		40.8	40.8	38.0
	最上部催化剂恶化速度比		1	2	1

恶化速度比 = $\frac{\text{比较例 2 (3) 的结焦导致的恶化速度}}{\text{实施例 1 的结焦导致的恶化速度}}$

C₄~C₆ 芳香族烃收率: C₄, C₅ 馏分环化反应开始后 5 小时的收率

如上所述,按照本发明方法,即使是使用高温水蒸汽进行沸石脱铝的情况下,在催化剂床内的温度差小的条件下也能进行沸石系催化剂的水蒸汽处理,因此该水蒸汽处理后的部分脱铝的沸石系催化剂,其催化剂活性均匀,而且,在催化环化反应这类反应中作为催化剂使用时,其活性降低少,而且可长期保持稳定的活性。因此,按照本发明方法,可以工业规模稳定而均匀地制得如上所述的优质催化剂。

图 1



催化剂层平均温度 (T) = 时间平均温度分度 (虚线) 的空间平均值

图 2(a)

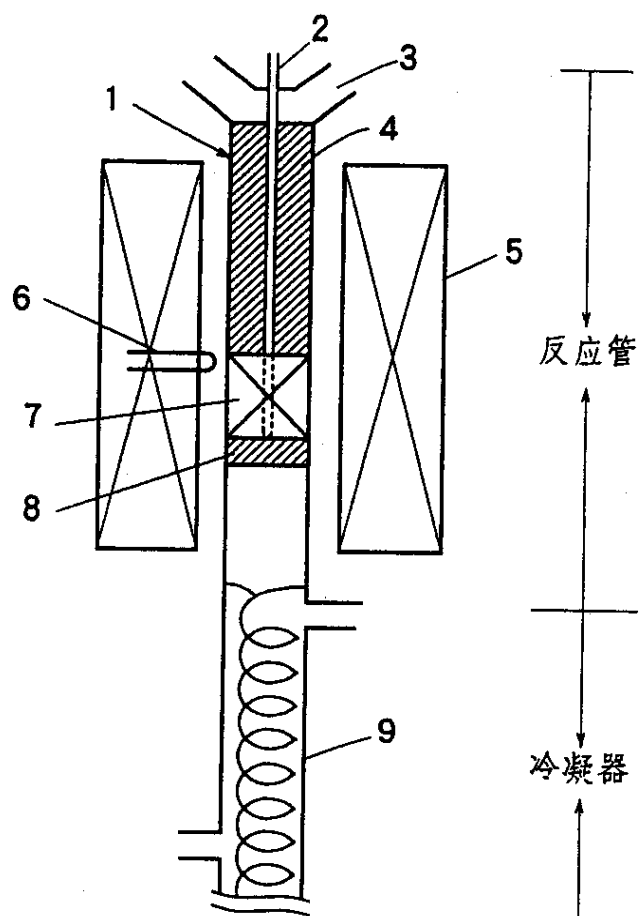


图 2(b)

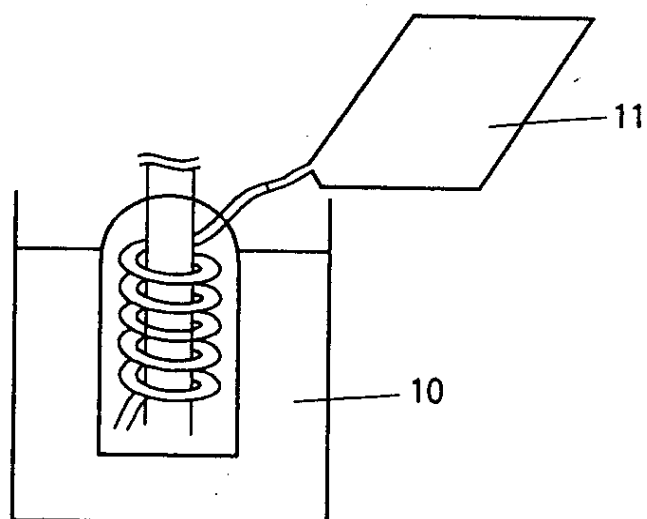


图 3

