

發明專利說明書 200400252

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92112603

※ 申請日期：92.5.20 ※IPC 分類：(10G³⁵/06

壹、發明名稱：(中文/英文)

含有鉍及磷之重組催化劑，其製備方法及石腦油重組方法

BISMUTH- AND PHOSPHORUS-CONTAINING REFORMING
CATALYSTS, METHOD OF MAKING AND NAPHTHA REFORMING
PROCESS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ALBERTUS WILHELMUS JOANNES ZEESTRATEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30, 2596 HR THE HAGUE, THE
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

彼得 塔內夫 塔內夫

PETER TANEV TANEV

住居所地址：(中文/英文)

美國德州凱堤市秋季高地路20527號

20527 AUTUMN TERRACE LANE, KATY, TEXAS 77450, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

保加利亞 BULGARIA

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002年05月22日；10/154,458

2.美國；2002年08月08日；10/216,155

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002年05月22日；10/154,458

2.美國；2002年08月08日；10/216,155

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

本發明是審理中的2002年5月22日所申請之申請案編號第10/154,458號之部份接續申請案。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有鉍和磷之石腦油重組催化劑、製備此等催化劑的方法及使用此類催化劑之石腦油重組方法。

【先前技術】

石腦油之催化重組是轉化低辛烷鏈烷烴及富含環烷烴之石腦油成為高辛烷、富含芳香烴 C_5+ 液體重組油和氫(H_2)之重要石油糖煉方法。石油精煉廠商經常尋求提供高選擇性(即：高 C_5+ 液體和 H_2 產率)、高活性、低結焦率和高選擇性及/或活性穩定性之改良式重組催化劑。需要更具選擇性之催化劑而使有價值之 C_5+ 液體和 H_2 之產量達到最大同時使不需要之 C_1-C_4 氣態產物的產量最少。亦需要具有可接受選擇性而且較高活性之催化劑因為彼等容許在較低反應器進口溫度下操作同時維持相同轉化(辛烷)程度或容許在相同溫度但在較高轉化(辛烷)程度時操作。前者情況中，催化劑的較高活性亦容許顯著延伸循環長度和減少催化劑再生頻率。亦極需要能提供較低之焦生成速率和較高選擇性及/或活性穩定性之催化劑因為彼等容許顯著縮短焦燒盡和單位檢修時間，或催化劑再生前容許較長時間之操作。

許多研究人員專心致力於其努力在發現和發展改良之重組催化劑。最初，商業上催化劑係採用經沉積在鹵素酸化之 γ -礬土載體上之鉑族金屬，較佳是鉑本身；舉例而言，

參閱：1949年授予Haensel's之美國專利第2,479,109-110號中並讓渡給環球油品產物公司。約1968年，教導使用銻連同鉑。Kluksdhal's之美國專利案第3,415,737號教導Pt/Re催化劑其中銻：鉑的原子比是0.2至2.0間而其美國專利第3,558,477號教導維持銻：鉑的原子比至小於1.0的重要性。Buss's之美國專利第3,578,583號教導包括較少量(至高0.1%)的銻在具有至高0.3% (每種)的銻和鉑之催化劑中。Gallagher等之美國專利第4,356,081號教導一種雙金屬重組催化劑其中，銻：鉑的原子比在2與5間。

已知當將磷包括在重組催化劑中時，能增加芳香烴產率，自從至少1959年當Haensel之美國專利第2,890,167號中教導相同情形時就已知。美國專利第3,706,815號中，Alley教導將第VIII族貴金屬的螯合離子連同多磷酸併合入催化劑中能增加異構化活性。而Antos等之美國專利第4,367,137；4,416,804；4,426,279；和4,463,104等中教導：添加磷至貴金屬重組催化劑導致改良之C₅+產率。

1974-5年中，Wilhelm's之美國專利第3,798,155；3,888,763；3,859,201和3,900,387號中教導：將鉍包括在鉑族重組催化劑中可改良選擇性、活性和穩定性等特性。Antos之美國專利第4,036,743號教導包括鉑、鉍、鎳和鹵素等組份之烴類轉化催化劑。更最近，Wu等之美國專利第6,083,867號和6,172,273 B1號中教導混合組成之重組催化劑或分階負載的催化劑系統包括第一催化劑(其中包括鉑和銻在多孔載體物質上)及包括鉍和矽石組份之第二催化劑。

然而，迄至目前為止，無人教導：包括鉍和磷兩者在貴金屬石腦油重組催化劑中的想不到之性能利益。

【發明內容】

本發明提供包括 γ -礬土、鉍、磷、鉑、氯和視需要銻之催化劑。本發明亦提供製造此類催化劑組合物的方法及使用此類催化劑來重組石腦油而改良其辛烷值之方法。當使用來催化重組石腦油時，本發明的含Bi和P之催化劑組合物出人意料顯示顯著較低之結焦率及C₅+產率和活性衰減率，即：相對於先前所知之僅含Bi或P之催化劑，具有較高之穩定性。

【實施方式】

本發明的催化劑組合物包括礬土(主要是 γ -礬土)及催化有效量的鉍、磷、鉑和氯、及視需要催化有效數量的銻。項發現：包括少量的鉍和磷兩者導致相對於習用之催化劑組合物，顯著改良之C₅+產率和活性穩定性。另外，催化劑中之鉍和磷促進劑容許顯著抑制結焦率及在水分失衡後顯著改良催化劑的再生性。催化劑中催化有效數量的Pt提供所需要之氫化-脫氫功能、催化有效數量的Re(當存在時)改良焦容許度及抗衰化性、而催化有效數量的Cl增加載體之酸性並提供所需要之酸性(異構化和裂解)功能。包括Bi、P、Pt、Re和Cl在石腦油重組催化劑中該項技藝中係眾所周知。然而，當將鉍和磷兩者浸漬在礬土載體上或在形成本發明的載體期間與礬土共研磨時，此類催化劑較僅含鉍或磷之習用催化劑顯示顯著較低結焦率，較高之C₅+產率及活

性穩定性。因此，本發明的催化劑組合物容許減少催化劑再生的頻率及使單位正常運行時間、重組油產量和獲利能力達到最大。在當不需要較高穩定性之稀少情況中，因為相對於習用催化劑，在再生期間，其較低之焦生成率、縮短焦燒盡時間和單元檢修時間，所以此等組合物仍可能提供顯著成本節省給煉油商。本發明組合物之降低結焦率對於操作兩種不同型的固定床重組單元之循環和半再生之煉油廠可能具有甚大利益。

催化劑製備

本發明的含鈹和磷之重組催化劑可如本申請案本源中所述予以製備其中將包括 γ -礬土之載體(已將有效數量的鈹和磷主要均勻分佈遍及其中)浸漬以催化有效數量的鉑、氯及視需要，銻。此等製備技術記述如下及記述於實例1，3和6中。為了便利，將此鈹和磷沉積催化劑製備步驟本文中稱為"共研磨步驟"。

或者，可將此等催化劑通過使用一或數種浸漬溶液，將包括 γ -礬土之載體浸漬以催化有效數量的鈹、磷、鉑、氯及視需要，銻。即：可將成品催化劑上所需要之所有元素的化合物包括在單一浸漬溶液中，或可使用數種溶液每種含有一或數種所需要元素的化合物。後者情況中，將所需要之元素浸漬在載體上之次序並不重要。實例11與12記述使用單一浸漬溶液製備此催化劑。為了便利，將此鈹和磷沉積沉積/催化劑製備步驟本文中稱為"浸漬步驟"。

最後，此等催化劑可通過在製備載體期間將催化有效數

量為鉍或磷與礬土粉末和礬土溶膠共研磨接著在載體製備期間使用一或數種浸漬溶液，將該載體浸漬以催化有效數量的並共研磨之促進劑的化合物及浸漬以催化有效數量的鉑、氯和視需要之銻。實例13與14記述此等技術。為了便利，將此鉍和磷沉積/催化劑製備步驟本文中稱為"聯合步驟"。

共研磨步驟

用以製備本發明催化劑之此步驟中，有效數量的鉍和磷係由形成載體粒子前，併合此等促進劑入載體前驅體混合物中分佈遍及載體粒子。通常其係由擠壓予以實現。頃發現：基於成品催化劑，0.05重量%至0.1重量%間之鉍有效，以0.05重量%至0.08重量%較佳。基於成品催化劑，0.05重量%至0.6重量%磷係有效，而以0.1重量%至0.4重量%較佳，及以0.25重量%至0.35重量%特佳。

載體粒子之形成可通過熟諳此藝者所熟知之任何方法來實現。較佳方法中，製備包括大概62重量% γ -礬土粉末和38重量%礬土溶膠之混合物。 γ -礬土是由在乙酸中蒸煮鋁金屬絲接著老化而形成礬土溶膠並將該溶膠噴霧乾燥形成礬土粉末所造成之高純度 γ -礬土。礬土溶膠亦可如上述製備(即：在乙酸中蒸煮鋁絲並老化)，其含有約10重量%礬土(折乾計算)，3重量%乙酸，其餘是去離子水。將礬土溶膠與礬土粉末摻合並充作解膠劑來協助擠壓 γ -礬土。亦可使用熟諳此藝者所熟知之任何其他方法(係非使用礬土溶膠，舉例而言，使用擠壓助劑)來形成此發明的礬土載體粒子。此類擠壓助劑包括(但不限於)酸類(例如磷酸、乙酸、檸檬酸等)

及/或有機助劑(例如甲基纖維素、PVI、空間(排列)醇等)。

將所需要數量的磷和鉍通過添加足以提供所需要濃度的磷在成品載體上之定量的磷前驅體溶液，然後添加足以提供所需要濃度的鉍在成品載體上之定量的鉍前驅體溶液至經摻合之 γ -羆土/羆土溶膠混合物而主要均勻併入成品載體中。添加磷溶液和鉍溶液係以緩慢速率而實現接著連續摻合一段時間以保證磷和鉍之均勻分佈在載體中。最後混合料應以如此方式製備以便形成可擠壓之糊。當混合物的LOI(係在1000°C下所測定之燃燒時之損耗)係在30重量%至70重量%間，更佳在45至60重量%時，即能形成充分可擠壓之糊。

為了將所需要數量的磷併入載體中，乃製備磷前驅體之溶液。該溶液可由熟諳此藝者所熟知之任何方法予以製備。磷前驅體係選自由含磷之酸和鹽類所組成之群：例如 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、而以 H_3PO_4 係最佳之前驅體。較佳之前驅體溶液可含有50至85重量% H_3PO_4 、以70至85重量% H_3PO_4 最佳。

為了將鉍以如此方式併入載體中以便提供鉍原子的均勻分佈，使用具有所有鉍陽離子完全在溶液中之鉍溶液且非相互間接相互作用(經由與其他元素之化學結合)甚為重要。可使用許多鉍前驅體包括(但不限於) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 BiCl_3 、 BiOCl 、 BiBr_3 、乙酸Bi、檸檬酸Bi、及各種Bi之烷醇鹽，以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及檸檬酸鉍最佳。此等前驅體在水中之溶液、水加錯合劑(改良Bi溶解度)中之溶液、酸化之水溶液以

及不同之界面活性劑或有機溶劑溶液均可使用來製備本發明的含Bi之載體和催化劑。溶液中鉍的可接受濃度乃基於所選擇之鉍前驅體、溶劑之性質及前驅體在溶劑中之溶解度範圍。最佳之鉍溶液含有約9重量% Bi (來自 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)及大概10重量% d-甘露糖醇(一種錯合劑)而其餘是水。亦可使用其他錯合劑或螯合劑, 包括(但不限於)多元醇或多元醇之混合物或醇和酸混合物代替d-甘露糖醇來實現完全溶解鉍前驅體在溶劑中。使用鉍前驅體的酸化之水溶液亦可獲得相同效果。

製造本發明載體之最後步驟是將上文所製備之糊形成為載體的粒子, 接著乾燥並視需要煅燒。可採用任何習見載體形狀, 例如球形、擠壓之圓柱體和三葉形等。所形成之粒子可由熟諳此藝者所熟知之任何方法予以乾燥。然而, 以在低溫下(在 110°C 至 140°C)乾燥歷10小時較佳。乾燥應獲得10重量%至36重量%範圍內之最後載體LOI層次, 更佳是17重量%至36重量%為了降低其LOI至1重量%至10重量%, 較佳1重量%至7重量%, 因此最好煅燒乾燥之載體粒子。煅燒係在 400°C 至 750°C 溫度下(較佳在 550°C 至 700°C)進行歷30分鐘至5小時之時間, 較佳是1至2小時。

為了形成本發明的成品催化劑, 將催化活性數量的鉑和氯(視需要連同銻)通過熟諳此藝者所熟知之浸漬技術沉積在載體上。頃發現: 基於成品催化劑, 0.1重量%至1.0重量%之鉑有效, 以0.15重量%至0.6重量%較佳, 以0.20重量%至0.30重量%特佳。頃發現: 基於成品催化劑, 0.05重量%

至2.0重量%之氯有效，以0.8重量%至1.2重量%較佳以0.9重量%至1.1重量%特佳。如果銻存在，頃發現：基於成品催化劑，0.01重量%至1.0重量%之銻有效，以0.1重量%至0.5重量%較佳，以0.2重量%至0.45重量%特佳。

可使用熟諳此藝者所熟知之各種Pt、Cl和Re前驅體來製備浸漬溶液及浸漬本發明的載體。此類前驅體包括(但不限於)氯鉑酸、氯鉑酸銨、四氯鉑酸鹽、二硝基二胺基鉑、氯氯酸、四氯甲烷、氯甲烷、二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷、氯化銨、高銻酸和高銻酸銨、可分解於水中之任何前驅體，藉以提供必須之離子以便沉積在載體上係可接受。另外，該浸漬溶液可含有少量的不同酸，例如硝酸、碳酸、硫酸檸檬酸、甲酸、草酸等，其為熟諳此藝者所熟知來改良鉑酸鹽之分佈，又，在銻之情況中，來改良高銻酸鹽陰離子分佈在礬土載體上。將浸漬溶液之Pt、Cl和視需要Re等濃度以如此方式測定以便使所需濃度的此等組份沉積在成品催化劑上。可使用熟諳此藝者所熟知之所有浸漬技術來製備本發明的催化劑。

浸漬步驟

此步驟中，將包括由熟諳此藝者所熟知任何方法所製備之 γ -礬土之載體粒子浸漬以含有鉍、磷、鉑、氯(及視需要，銻)等、前驅體之一或數種溶液，如以上「共研磨步驟」的討論中所述。除去鉍之所沉積濃度基於成品催化劑應係0.03重量%至0.1重量%間以外，成品催化劑上此等元素的所沉積濃度係在以上「共研磨步驟」的討論中所述之範圍以

內。可使用經包含在單一浸漬溶液中之成品催化劑上所需之所有元素的前驅體化合物或可使用數種溶液，每種溶液含有一或數種所需要元素的化合物。在後者情況中，將所需要元素浸漬在載體上之次序並不重要。

聯合步驟

此步驟中，包括 γ -礬土及經分佈遍歷其中之有效數量的選自鉍和磷之一種促進劑之載體粒子係遵照上文「共研磨步驟」的討論中所述之技術予以製備。然後如上文「浸漬步驟」的討論中所述，將此等粒子浸漬以有效數量的其他促進劑和鉑、氯及視需要銻。

重組石腦油之方法

加氫處理之石腦油進料的重組可在升高之溫度和壓力下，有氫存在時，使此進料與本發明之催化劑接觸而實現。操作條件是 0.5小時^{-1} 至 6小時^{-1} 間之空間速度，較佳 1小時^{-1} 至 3小時^{-1} ；約 0.1 MPa 至約 3.5 MPa 間之壓力，較佳 1 MPa 至 3 MPa ；約 315°C 至約 550°C 間之溫度，較佳 480°C 至 540°C ；約 1 莫耳/莫耳 至 10 莫耳/莫耳 間之氫循環氣體：烴類進料比，較佳係約 1.5 莫耳/莫耳 至 8 莫耳/莫耳 ，更佳約 2 莫耳/莫耳 至 6 莫耳/莫耳 。

實例

下列實例舉例說明製備本發明的載體和催化劑。許多實例舉例說明使用此類催化劑在重組石腦油中並將其性能與習用之石腦油重組催化劑比較。不應將此等實例視為係限制本發明的範圍。

實例 1

此實例記述製備本發明的五種催化劑載體，每種含有不同濃度的鉍。

載體 A 係在摻合機中將 1 仟克之 γ -礬土與 627 克的礬土溶膠混合歷 10 分鐘而製備。隨著摻合機運轉，緩慢添加 9.1 克的 85 重量 % H_3PO_4 並繼續摻合歷約另外一分鐘。然後，將用於載體 A 之表 1 中所界定之鉍溶液加至摻合機並繼續摻合歷另外 7 分鐘而形成可擠壓之糊。將該糊擠壓成 1.6 毫米直徑粒片，將其在 125°C 下乾燥過夜。然後將粒片篩分至 4 至 6 毫米的主要長度並在 660°C 下煅燒歷 1.5 小時。成品載體 A 具有表 1 中所示之組成。

除去將溶液 A 以如表 1 中所示，適合於每種載體之溶液替代以外，載體 B、C、D 和 E 以相同方式製備。

表 1

<u>載體</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
<u>溶液：</u>					
克	3.20	1.87	1.49	1.12	0.747
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.5	0.90	0.72	0.54	0.36
克 d-甘露糖醇	10.0	6.0	4.5	3.5	2.5
克 去離子水					
H_2O					
<u>成品</u>					
<u>載體：</u>	0.17	0.10	0.08	0.06	0.04
鉍，重量 %	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
磷，重量 %	餘額	餘額	餘額	餘額	餘額
礬土					

將載體D的少量樣品通過放置少許粒片在玻璃陪替氏(Petrie)培養皿的底部上、添加一滴的20重量%硫化銨溶液、閉合玻璃蓋、容許粒片暴露於硫化銨蒸汽中歷約10分鐘予以硫化。此項處理期間，擠出物中之鉍原子與磷化銨反應而產生深灰色硫化鉍。與乳白色未硫化之粒片成對比，檢驗硫化之粒片顯示其係均勻之深灰色，證實：將鉍原子均勻分佈遍及載體。

實例2 (比較)

此實例記述製備三種習見之催化劑載體，載體F包括含有與實例1的載體D相同濃度的鉍，即：0.06重量%之礬土；載體G包括含有與實例1的各載體相同濃度的磷，即0.3重量%之礬土；以及包括純礬土之載體H。

除去未添加 H_3PO_4 以外，載體F遵循實例1中所述之步驟製備。除去未添加Bi/d-甘露糖醇溶液以外，載體G遵循實例1中所述之步驟製備。除去未添加 H_3PO_4 亦未添加Bi/d-甘露糖醇以外，載體H以相似方式製備。

實例3

此實例記述製備本發明的五種催化劑，每種含有不同濃度的鉍在其載體中。

五種浸漬溶液，每種係由混合0.77毫升的濃 HNO_3 ，1.97毫升之濃(12M) HCl 和0.660克的氯鉑酸(以CPA代表，29.7重量%鉑)的溶液及30毫升之去離子水而製備。攪拌此等溶液並添加另外120毫升的去離子水而使每種浸漬溶液的總體積達150毫升。然後將此等溶液置入500毫升量筒中並藉

蠕動泵之助予以循環。另外，將CO₂氣體以極低速率吹泡通過放置在量筒底部之氣體分散管並通入溶液中。為了提供HCO₃⁻陰離子而進行此操作，熟諳此藝者熟知：此等陰離子能與Pt與Re陰離子競爭羆土表面並提供此等金屬的較佳分佈在羆土載體上。

為了浸漬來自實例1之每種載體A-E，一旦建立溶液循環和CO₂氣體冒泡，立即將70克的載體快速加至量筒中之溶液中。然後將浸漬溶液循環在載體上歷3小時同時將CO₂冒泡通入，然後停止CO₂氣體及循環。排放溶液並將催化劑在125℃下乾燥歷2小時，在250℃下歷4小時，然後在525℃下煅燒歷1.5小時。分析每種成品催化劑(對應於載體A-E，指定為催化劑A-E)，發現含有約0.25重量% Pt，約0.95重量% Cl及相當數量的Bi和P(參閱：實例1、表1)。

實例4(比較)

此實例記述製備三種習用之催化劑。

製備三種以上之浸漬溶液。除去使用0.754克的CPA溶液代替實例3的0.660克以外，此等溶液與實例3中所製備者相同。將來自實例2之習見載體F、G和H以與實例3中之相同方式，使用此等溶液浸漬。分析成品催化劑顯示：催化劑F含有約0.3重量% Pt和1.0重量% Cl在含有0.6重量% Bi之載體上；催化劑G含有約0.30重量% Pt和1.0重量% Cl在含有0.3重量% P之載體上，及催化劑H含有約0.30重量% Pt和0.96重量% Cl在既不含Bi又不含P之載體上。

實例5

此實例記述經由來自實例3的催化劑D和來自實例4之催化劑G的氧氯化處理之汽蒸和再生。

汽蒸：將40克數量的催化劑D和G置入不銹鋼支架中並置入配有進口管線和出口管線之可程式規劃之爐中。閉合該爐，通過各管線和爐室建立空氣流動。然後將爐溫自周圍溫度猛升至500°C同時維持空間流動。一旦到達500°C溫度，立即關掉空氣流動並建立緩慢流動的水通過進口管線並進入加熱之爐室中。水在爐室中蒸發而產生水蒸汽。使催化劑樣品在爐中接受氣蒸歷16小時以保證顯著之Pt之黏聚。然後，停止(輸入)水、關掉熱、再建立空氣流動。然後將樣品冷卻至150°C並轉移至一氣密容器中。雖然有Pt黏聚在兩樣品上之跡象，但是經汽蒸之催化劑D顏色較經汽蒸之催化劑G(其是較深之灰色)淡得多，顯示：本發明的含有Bi和P之催化劑D具有較大抗Pt黏聚性。

氧氯化作用：接著汽蒸處理後，使兩催化劑樣品接受兩階段氧氯化處理。熟知此類處理能恢復Pt的原來高分散在礬土載體上且由熟諳此藝者廣泛應用來恢復Pt分散及廢Pt重組催化劑的活性和選擇性。第一階段中，使帶有H₂O和HCl蒸汽之2%莫耳O₂/N₂連同Cl₂在500°C下通經觸媒床歷5.5小時。第二階段中，關掉Cl₂，並使帶有H₂O和HCl蒸汽之2%莫耳O₂/N₂氣體通經觸媒床歷另外5.5小時。第一階段的目的是將Pt再分散在載體上達到相似於新生成之催化劑者之程度，而第二階段的目的是調整Cl至所需要之層次。將催化劑D的汽蒸和氧氯化樣品指定為催化劑D_{SO}並將催化劑G的

相似處理之樣品指定為催化劑D_{SO}。目視檢驗催化劑D_{SO}顯示：無帶灰色之粒片存在，指示無黏聚之Pt。反之，檢驗催化劑G_{SO}顯示帶灰色之粒片存在。此現象指示：本發明的含Bi和P之催化劑D較含有磷但無鉍之習見催化劑G，於汽蒸和氧氯化處理時，較佳保存並恢復其Pt分散。分析兩種催化劑發現含有極相似含量的Cl（各自是0.83重量%和0.81重量%）。

實例 6

此實例記述製備本發明的含Pt和Re之催化劑。

一種浸漬溶液自0.50毫升的濃HNO₃，1.89毫升的濃(12M) HCl、0.660克的CPA溶液(29.7重量% Pt)、0.302克的NH₄ReO₄及50毫升的去離子水製成。攪拌該溶液並添加更之去離子水而使該溶液的總體積達150毫升。然後將溶液置入500毫升量筒中並藉蠕動泵之助循環。另外，將CO₂氣體以極低速率吹泡通過被放置在量筒底部之氣體分散管並通入溶液中。一旦建立溶液循環和CO₂氣體冒泡，立即將來自實例1之70克的載體D加至浸漬溶液。將浸漬溶液循環在載體上歷3小時的時間同時冒泡通入CO₂氣體。然後停止通入CO₂及循環。將溶液排出，並將催化劑在125°C下乾燥歷2小時，在250°C下歷4小時及在525°C下煅燒歷1.5小時。將成品催化劑指定為催化劑I，於分析時發現含有約0.25重量% Pt、0.26重量% Re、0.99重量% Cl、0.06重量% Bi、0.30重量% P而餘額是礬土。

實例 7(比較)

此實例記述製備實例2的習見載體F、G和H之含Pt和Re之催化劑樣品。

將載體F、G和H的樣品每一者使用實例6中所述之浸漬溶液及所述之步驟浸漬。分析指定為催化劑J之自載體F所造成之成品催化劑發現含有0.26重量% Pt、0.24重量% Re、0.06重量% Bi和0.95重量% Cl。分析指定為催化劑K之自載體G所造成之成品催化劑發現含有0.25重量% Pt、0.25重量% Re、0.3重量% P和0.98重量% Cl。分析指定為催化劑L之自載體H所造成之成品催化劑發現含有0.25重量% Pt、0.25重量% Re和0.96重量% Cl。

實例8-10量測並比較上文所製備之各種催化劑的性能。在量測石腦油重組時之催化劑性能時，採用四種術語-選擇性、活性、穩定性和結焦率：

"選擇性"是以所加進之新製液體進料的體積百分數表示之C₅+液體產率的量測。

"活性"是為獲得目標產物辛烷所需要之反應器溫度的量測。

"穩定性"是隨時間而變，催化劑支持其選擇性和活性的能力之量測。其係以與選擇性和活性衰減率成反比表示。

"結焦率"是在重組程序期間催化劑造成焦在其表面上的趨勢之量測。因為由於焦沉積的歷程而使重組催化劑衰化，所以具有較低結焦率之催化劑較具有較高結焦率之催化劑通常顯示較低C₅+產率及活性衰減率；即，較高穩定性。

實例8 (比較)

當使用催化劑A至H來重組具有各自51/34/15重量%的鏈烷烴/環烷烴/芳香烴(P/N/A)含量之全範圍(C₅-C₁₂烴類)商業上加氫處理之石腦油進料時，此實例比較各種催化劑的性能。

所有試驗係在假絕熱及單程H₂狀態下操作並配置有進料槽和產物槽及線上全產物(H₂+C₁-C₁₂烴類)氣體層析儀分析儀之不銹鋼微反應器中進行。將催化劑以全粒子(未經壓碎)形成裝入微反應器中。每次試驗時，將38立方厘米之催化劑及38立方厘米的SiC (一種惰性稀釋劑)以如表2中所示之四階段裝載入微反應器中。

表2

階段	催化劑，立方厘米	SiC，立方厘米
1 (進口)	1.9	17.1
2	5.7	13.3
3	11.4	7.6
4 (出口)	19.0	0

將進料使用異丙醇和1,1,1-三氯乙烷摻雜而產生20 ppmv的水和1 ppmv的Cl之所需目標含量在汽相中。試驗前，將進料中"額外" (不需要)水，使進料通經充滿4A分子篩之容器而移除。此等試驗係在2.4 hr⁻¹ LHSV、1.03 MPa和3莫耳H₂/莫耳HC時，作為恆定-辛烷(99 C₅+ RON)衰化(穩定性)試驗予以實施。為了強制催化劑強力發揮功能並較快衰減，選擇此等條件以及上述催化劑負載配置。為了維持產物

辛烷(C5+RON)在恆定程度遍及該操作，視需要調整反應器壁溫來修正活性衰減。

圖1及2顯示：催化劑A至H各自之C₅+產率衰減和反應器壁溫(活性衰減)數據。表3顯示：相對應之活性、C₅+產率衰減率及結焦速率。分析數據顯示：在習見之催化劑中，含Bi之催化劑F顯示最低之結焦速率及C₅+產率和活性衰減(即：最高之穩定性)。又，比較催化劑G和H之數據顯示：添加P至載體提供略佳之C₅+產率但是衰減率和結焦速率相似於純礬土支載之催化劑H。因此，單獨添加P不能抑制結焦速率也不能改良重組催化劑的穩定性。反之，比較本發明的含Bi和P催化劑之衰減數據顯示：其結焦速率和衰減率實足基於Bi濃度。出人意料以外，含有0.10重量%至0.06重量% Bi和0.3重量% P之催化劑B、C和D顯示顯著較低結焦速率及C₅+產率和活性衰減率，即：相對於自僅含Bi、僅含P及含純礬土之載體所造成之催化劑，催化劑F、G和H，具有較高穩定性。此等數據顯示：包括適當濃度的Bi和P兩種在使用以製造石腦油重組催化劑之載體中，對於結焦速率和穩定性性能具有增效之有益效果。

表 3

		<u>不均小時</u>		
		<u>衰減速率</u>		
<u>催化劑</u>	Pt/Bi/P, 重量%	活性, °C/小時	C ₅ +產率, 體積%/小時	結焦速率, 重量%/小時
A	0.25/0.17/0.3	+0.357	-0.069	+0.074
B	0.25/0.1/0.32	+0.270	-0.043	+0.058
C	0.25/0.07/0.28	+0.270	-0.034	+0.054
D	0.26/0.06/0.29	+0.258	-0.045	+0.052
E	0.26/0.04/0.3	+0.332	-0.056	+0.068
F	0.24/0.06/0	+0.300	-0.054	+0.061
G	0.3/0/0.3	+0.458	-0.087	+0.072
H	0.3/0/0	+0.390	-0.095	+0.074

習用之催化劑例如催化劑F、G和H主要使用於循環重組器單元中，其中使彼等歷經高深度操作條件(低壓及有時循環氣體中高水份含量)。在此等條件下，催化劑顯示較高之結焦速率，即：快速衰化而需要經常(每1-2星期一次)再生。本發明的催化劑B、C和D可具有顯著較佳之產率及活性穩定性且相對於習用催化劑，需要再生前顯著延伸操作中之時間。另外，在不需要較長操作長久之稀有情況下，本發明的催化劑可容許顯著減少焦燒盡和反應器檢修時間因此再提供大約較久之單位開工期及較高之獲利能力。

實例 9 (比較)

此實例比較來自實例5之汽蒸催化劑D_{SO}和氧氯化之催化劑G_{SO}的性能。

操作條件和催化劑負載如實例8中所述。圖3和4顯示此等試驗中所獲得之各自C₅+產率和活性衰減曲線。該試驗數據顯示：催化劑D_{SO}性能顯著優於習用催化劑G_{SO}，較關於新製催化劑所見到者(參閱實例8)提供顯著較低C₅+產率和活性衰減率，較低焦成率及大得多的C₅+產率和活性穩定性優點。此性能暗示：在極高單位水份失衡後，本發明催化劑D的Pt分散和性能較習用催化劑G者將更容易可恢復(經由再生)。

實例10 (比較)

此實例將本發明的含Pt和Re催化劑(來自實例6之催化劑I)的性能與習用之含Pt和Re催化劑(來自實例7之催化劑J、K和L)的性能作比較。

使用所有四種催化劑的樣品來催化各自具有66/21/13重量%的P/N/A含量之全範圍商業上加氫處理之石腦油的重組。此等試驗使用與實例8中所述之相同設備並在相同條件下實施。圖5與6顯示：催化劑I至L之各自C₅+產率和反應器壁溫(活性衰減)曲線。表4顯示：相對應之活性和C₅+產率衰減率和結焦速率。

分析數據顯示：相對於習用催化劑J至L，本發明的催化劑I提供顯著較低結焦速率及較低C₅+產率與活性衰減率，即：較高穩定性。因此，該數據顯然顯示：添加適當濃度的Bi及P兩者至含貴金之催化劑的載體產生催化劑性能之

增效改良。顯然可見：本發明的催化劑I可容許煉油廠在顯著較低溫度下操作同時維持C₅+產率並獲得所需要之辛烷含量(轉化)。另外，在此特別情況中，催化劑I將可使操作(時間)長度顯著延伸，即：增加單元開工期和獲利能力。催化劑I亦通過增加單位產量(進料空間速度)同時仍在可接受之反應器進口溫度下操作而可使煉油廠增加獲利能力，藉以相對於習用催化劑系統，每單位時間產生具有相同辛烷之更多重組油。關於活性受限之重組器單元，可能特別需要催化劑I。

表4

		平均小時 衰減速率		
		活性， °C /小時	C ₅ +產率， 體積%/小時	結焦速率， 重量%/小時
催化劑	Pt/Re/Bi/P, 重量%			
I	0.25/0.26/0.06/0.3	+0.184	-0.016	+0.070
J	0.26/0.24/0.06/0	+0.284	-0.035	+0.076
K	0.25/0.25/0/0.3	+0.247	-0.020	+0.074
L	0.25/0.25/0/0	+0.281	-0.027	+0.075

實例 11

此實例記述經由共浸漬Pt、Bi、P和Cl在礬土載體上來製備本發明的催化劑。

一種浸漬溶液係由混合0.77毫升的濃HNO₃、1.97毫升的濃(12M) HCl、0.660克的氯鉑酸溶液(以CPA指示，含有29.7重量% Pt)、0.080克的檸檬酸Bi (99.99%純度)、0.782克的

H_3PO_4 之85重量%溶液及30毫升，去離子水而製備。攪拌該溶液並用去離子水稀釋至150毫升總容積在500毫升量筒中。然後將溶液在蠕動泵之協助下循環。另外，將 CO_2 氣體以極低速率吹泡通過被放置在量筒底部之氣體分散管及通入該溶液中。進行此操作係為了提供 HCO_3^- 陰離子，熟諳此藝者熟知此 HCO_3^- 陰離子能與鉍酸陰離子競爭釅土表面且提供Pt原子的較佳分佈在釅土載體上。

一旦建立溶液循環和 CO_2 吹泡通入，立即將70克的純釅土載體H (實例2)快速加至量筒中之溶液。然後將浸漬溶液循環在載體上歷3小時同時吹泡通入 CO_2 ，然後停止通入 CO_2 氣體及循環。將溶液排放並將催化劑在 125°C 下乾燥歷2小時及在 250°C 下歷4小時，然後在 525°C 下煅燒歷1.5小時。分析成品催化劑，發現含有約0.25重量% Pt、0.06重量% Bi、0.30重量% P及約0.95重量% Cl。

實例 12

此實例記述經由共浸漬Pt、Re、Bi、P和Cl在純釅土載體上來製備本發明的含有Pt-和Re-催化劑。

一種浸漬溶液係由混合0.50毫升的濃 HNO_3 、1.89毫升的濃(12M) HCl 、0.660克的CPA溶液、0.302克 NH_4ReO_4 、0.080克的檸檬酸Bi (99.99%純度)、0.782克的85重量 H_3PO_4 溶液及30毫升，去離子水而製備。攪拌該溶液並用去離子水稀釋至150毫升總容積在500毫升量筒中。然後將該溶液在蠕動泵之協助下循環。另外，將 CO_2 氣體以極低速率吹泡通過被放置在量筒底部之氣體分散管及通入該溶液中。進行此操

作係為了提供 HCO_3 陰離子，熟諳此藝者熟知此 HCO_3 陰離子能與鉑酸鹽和高鉻酸鹽陰離子競爭礬土表面且提供Pt和Re等原子的較佳分佈在礬土載體上。

一旦建立溶液循環和 CO_2 吹泡通入，立即將70克的純礬土載體H (實例2)快速加至量筒中之溶液。然後將浸漬溶液循環在載體上歷3小時同時吹泡通入 CO_2 ，然後停止通入 CO_2 氣體及循環。將溶液排放並將催化劑在 125°C 下乾燥歷2小時及在 250°C 下歷4小時，然後在 525°C 下煅燒歷1.5小時。分析成品催化劑，發現含有0.25重量% Pt、0.25重量% Re、0.06重量% Bi、0.30重量% P及約0.95重量% Cl。

實例 13

此實例記述製備本發明的催化劑其中鉍係由共研磨予以沉積在礬土載體上，而Pt、P和Cl係經由浸漬予以沉積在含鉍之載體上。

一種浸漬溶液係由混合0.77毫升的濃 HNO_3 、1.97毫升的濃(12M) HCl 、0.660克的CPA溶液、0.782克之85重量% H_3PO_4 溶液和30毫升，去離子水而製備。攪拌該溶液並用去離子水稀釋至150毫升總容積在500毫升量筒中。然後將該溶液在蠕動泵之協助下循環。另外，將 CO_2 氣體以極低速率吹泡通過被放置在量筒底部之氣體分散管及通入該溶液中。

一旦建立溶液循環和 CO_2 吹泡通入，立即將70克的含鉍之載體F (實例2)快速加至量筒中之溶液。然後將浸漬溶液循環在載體上歷3小時同時吹泡通入 CO_2 ，然後停止通入 CO_2 和循環。將溶液排放並將催化劑在 125°C 下乾燥歷2小時及

在250°C下歷4小時，然後在525°C下煅燒歷1.5小時。分析成品催化劑，發現含有約0.25重量% Pt、0.06重量% Bi、0.30重量% P及約0.95重量% Cl。

實例 14

此實例記述製備本發明的催化劑其中P係由共研磨予以沉積在礬土載體上而Pt、Bi和Cl則經浸漬沉積在含P之載體上。

一種浸漬溶液係由混合0.77毫升的濃HNO₃、1.97毫升之濃(12M) HCl、0.660克的CPA溶液、0.080克之檸檬酸Bi(99.99%純度)和30毫升，去離子水而製備。攪拌該溶液並用去離子水稀釋至150毫升總容積在500毫升量筒中。然後將該溶液在蠕動泵之協助下循環。另外，將CO₂氣體以極低速率吹泡通過被放置在量筒底部之氣體分散管並通入該溶液中。

一旦建立溶液循環和CO₂吹泡通入，立即將70克的含P之載體G(實例2)快速加至量筒中之溶液。然後將浸漬溶液循環在載體上歷3小時同時吹泡通入CO₂，然後停止通入CO₂和循環。將溶液排放並將催化劑在125°C下乾燥歷2小時及在250°C下歷4小時，然後在525°C下煅燒歷1.5小時。分析成品催化劑，發現：含有約0.25重量% Pt、0.06重量% Bi、0.30重量% P及約0.95重量% Cl。

【圖式簡單說明】

圖1顯示：催化劑A至H之C₅+產率衰減數據。

圖2顯示：催化劑A至H之活性衰減數據。

圖3顯示：汽蒸和氧氯化之催化劑 D_{SO} 與 G_{SO} 之 C_5+ 產率衰減數據。

圖4顯示：汽蒸和氧氯化之催化劑 D_{SO} 與 G_{SO} 之活性衰減數據。

圖5顯示：催化劑 I 至 L 之 C_5+ 產率衰減數據。

圖6顯示：催化劑 I 至 L 之活性衰減數據。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於含有鉍和磷之石腦油重組催化劑、製備彼等催化劑的方法及使用彼等催化劑之石腦油重組方法。

陸、英文發明摘要：

Bismuth- and phosphorus-containing naphtha reforming catalysts, methods of making such catalysts, and a naphtha reforming process using such catalysts.

拾、申請專利範圍：

1. 一種石腦油重組催化劑，其包括：
 - a)包括 γ -礬土粒子之載體，將催化有效數量的鈹主要均勻分佈遍歷其中；及
 - b)主要完全分佈在該載體表面上之催化有效數量的磷、鉑和氯。
2. 一種石腦油重組催化劑，其包括：
 - a)包括 γ -礬土粒子之載體，將催化有效數量的磷主要均勻分佈遍歷其中；及
 - b)主要完全分佈在該載體表面上之催化有效數量的鈹、鉑和氯。
3. 一種石腦油重組催化劑，其包括：包括 γ -礬土粒子之載體及主要完全分佈在載體表面上之催化有效數量的鈹、磷、鉑和氯。
4. 如申請專利範圍第1項之催化劑，另外包括主要完全分佈在載體表面上之催化有效數量的銻。
5. 如申請專利範圍第2項之催化劑，另外包括主要完全分佈在載體表面上之催化有效數量的銻。
6. 如申請專利範圍第3項之催化劑，另外包括主要完全分佈在載體表面上之催化有效數量的銻。
7. 如申請專利範圍第1或4項之催化劑，其中鈹的含量係在催化劑的0.05重量%至0.1重量%間。
8. 如申請專利範圍第2，3，5或6項之催化劑，其中鈹的含量係在催化劑的0.03重量%至0.1重量%間。

9. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之催化劑，其中磷的含量係在催化劑的0.05重量%至0.6重量%間。
10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5或6項之催化劑，其中磷的含量係在催化劑的0.1重量%至0.4重量%間。
11. 如申請專利範圍第1或4項之催化劑，其中磷的含量係在催化劑的0.25重量%至0.35重量%間。
12. 如申請專利範圍第1或4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.05重量%至0.6重量%間，鉑的含量係催化劑的0.1重量%至1重量%間，而氯的含量係催化劑的0.05重量%至2重量%間。
13. 如申請專利範圍第1或4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.1重量%至0.4重量%間，鉑的含量係催化劑的0.15重量%至0.6重量%間而氯的含量係催化劑的0.8重量%至1.2重量%間。
14. 如申請專利範圍第1或4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%間而氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%間。
15. 如申請專利範圍第4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.05重量%至0.6重量%間，鉑的含量係催化劑的0.1重量%至1

重量%間，氯的含量係催化劑的0.05重量%至2重量%間而銻之含量係催化劑的0.01重量%至1重量%間。

16. 如申請專利範圍第4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%間，氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%間，而銻的含量係催化劑的0.1重量%至0.5重量%間。
17. 如申請專利範圍第4項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%間，氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%間，而銻的含量係催化劑的0.2重量%至0.45重量%間。
18. 如申請專利範圍第2、3、5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.03重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.05重量%至0.6重量%間，鉑的含量係催化劑的0.1重量%至1重量%間而氯的含量係催化劑的0.05重量%至2重量%間。
19. 如申請專利範圍第2、3、5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.03重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.1重量%至0.4重量%間，鉑的含量係催化劑的0.15重量%至0.6重量%間而氯的含量係催化劑的0.8重量%至1.2重量%間。
20. 如申請專利範圍第2、3、5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.03重量%至0.1重量%間，磷的含量係催

化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%間而氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%間。

21. 如申請專利範圍第5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.03重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.05重量%至0.6重量%間，鉑的含量係催化劑的0.1重量%至1重量%，氯的含量係催化劑的0.05重量%至2重量%間，而銻的含量係催化劑的0.01重量%至1重量%間。
22. 如申請專利範圍第5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.03重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%，氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%而銻的含量係催化劑的0.1重量%至0.5重量%間。
23. 如申請專利範圍第5或6項之催化劑，其中鉍的含量係催化劑的0.05重量%至0.1重量%間，磷的含量係催化劑的0.25重量%至0.35重量%間，鉑的含量係催化劑的0.2重量%至0.3重量%，氯的含量係催化劑的0.9重量%至1.1重量%間，而銻的含量係催化劑的0.2重量%至0.45重量%間。
24. 一種製備申請專利範圍第1項的催化劑之方法，其包括：
 - a)製備包括鉍前驅體之溶液；
 - b)製備 γ -羈土粉末和羈土溶膠的混合物；
 - c)將步驟(b)之混合物與步驟(a)之溶液摻合，藉以造成具有主要均勻分佈遍歷其中之鉍之載體前驅體；
 - d)將該載體前驅體形成為粒子；
 - e)乾燥並視需要煅燒粒子；

f)使用包括磷、鉑和氯的前驅體之至少一種溶液浸漬步驟(e)的粒子。

25. 一種製備申請專利範圍第2項的催化劑之方法，其包括：

a)製備包括磷前驅體之溶液；

b)製備 γ -羰土粉末和羰土溶膠的混合物；

c)將步驟(b)之混合物與步驟(a)之溶液摻合，藉以造成具有主要均勻分佈遍歷其中之磷之載體前驅體；

d)將該載體前驅體形成為粒子；

e)乾燥並視需要煅燒粒子；

f)使用包括鉍、鉑和氯的前驅體之至少一種溶液浸漬步驟(e)的粒子。

26. 一種製備申請專利範圍第3項的催化劑之方法，其包括使用包括鉍、磷、鉑和氯的前驅體之至少一種溶液浸漬包括 γ -羰土之載體粒子。

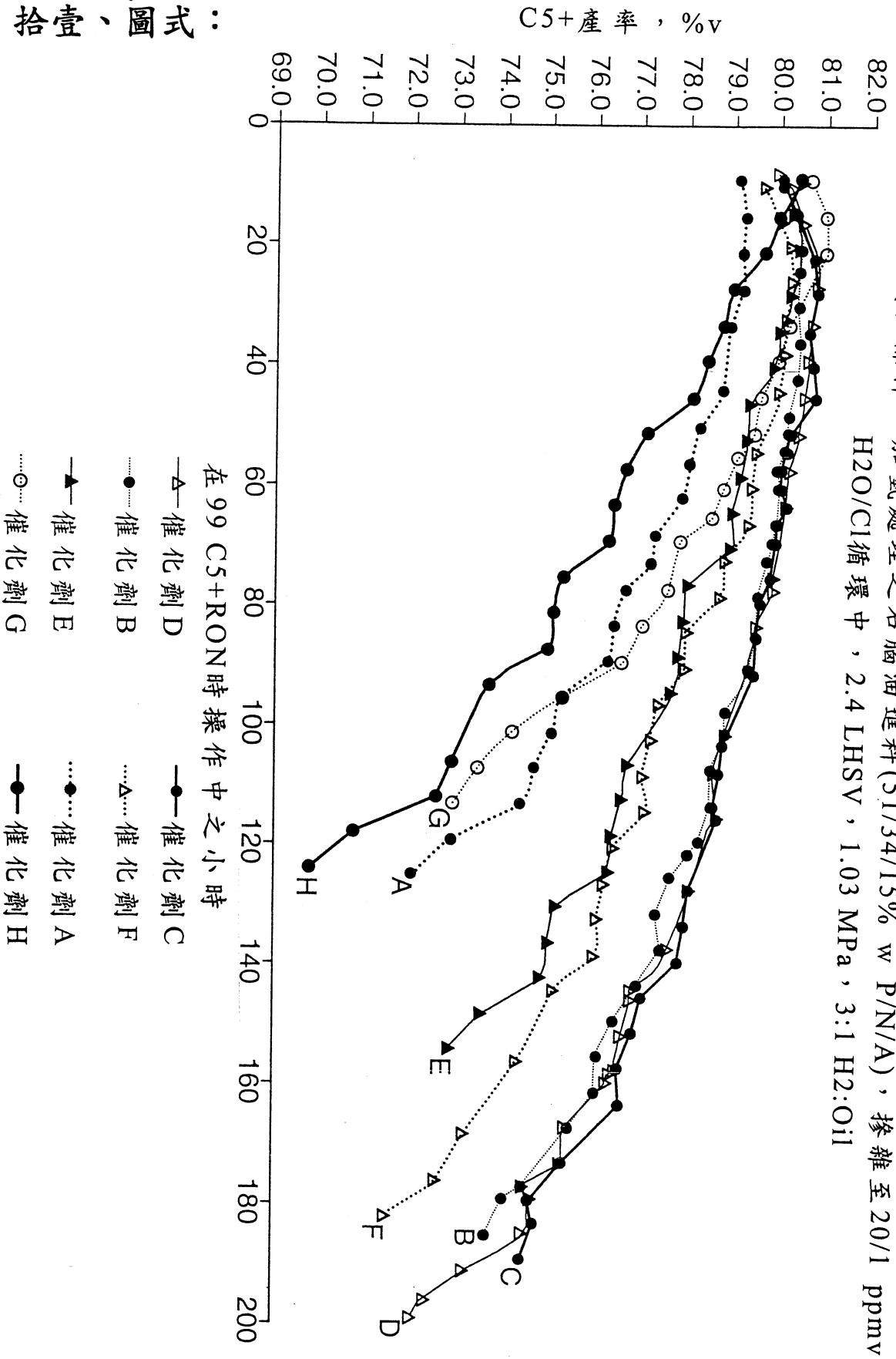
27. 如申請專利範圍第24，25或26項之方法，其中鉍前驅體係選自由 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 BiCl_3 、 BiOCl 、 BiBr_3 、乙酸鉍、檸檬酸鉍及鉍烷醇鹽所組成之群，而磷前驅體係選自由 H_3PO_4 、 H_3PO_3 、 H_3PO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 所組成之群。

28. 如申請專利範圍第24，25或26項之方法，其中鉍前驅體係選自由 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和檸檬酸鉍所組成之群而磷前驅體是 H_3PO_4 。

29. 一種用於重組氫化處理石腦油之方法，包括在昇高之溫度和壓力下於氫存在時使石腦油與申請專利範圍第1，2，3，4，5，或6項的催化劑接觸。

9-11-603

拾壹、圖式：



催化劑 A 至 H 之活性衰減數據

試驗條件：加氫處理之石腦油進料 (51/34/15% w P/N/A)，摻雜至 20/1 ppmv H₂O/Cl 循環中，2.4 LHSV，1.03 MPa，3:1 H₂:Oil

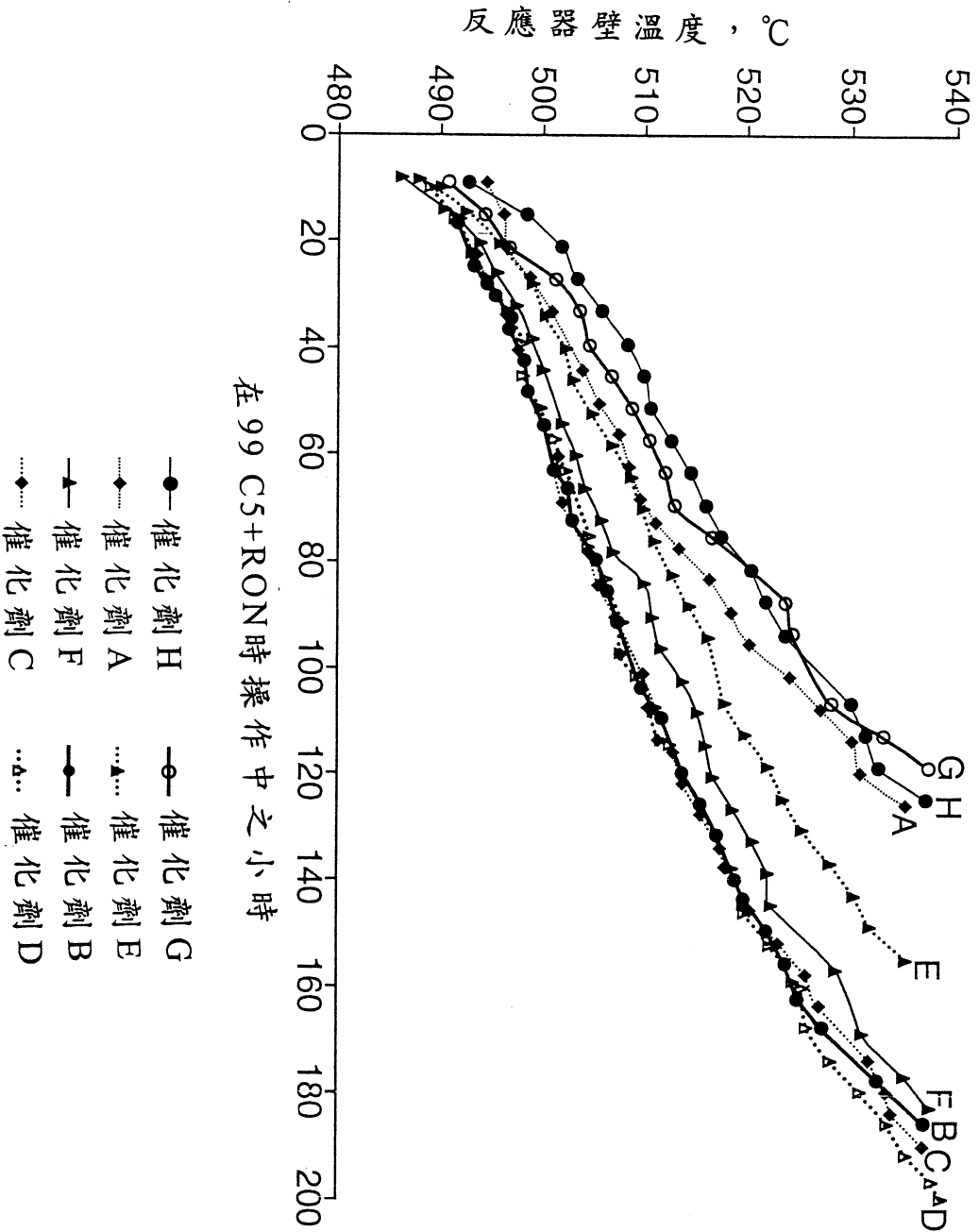


圖 2

汽蒸和氧氯化催化劑 D₅₀ 至 G₅₀ 之 C₅+ 產率衰減數據

試驗條件：加氫處理之石腦油進料 (51/34/15% w 鏈烷烴/環烷烴/芳香烴)
， 20/1 ppmv H₂O/Cl 循環中， 2.4 LHSV， 1.03 MPa， 3:1 H₂:Oil

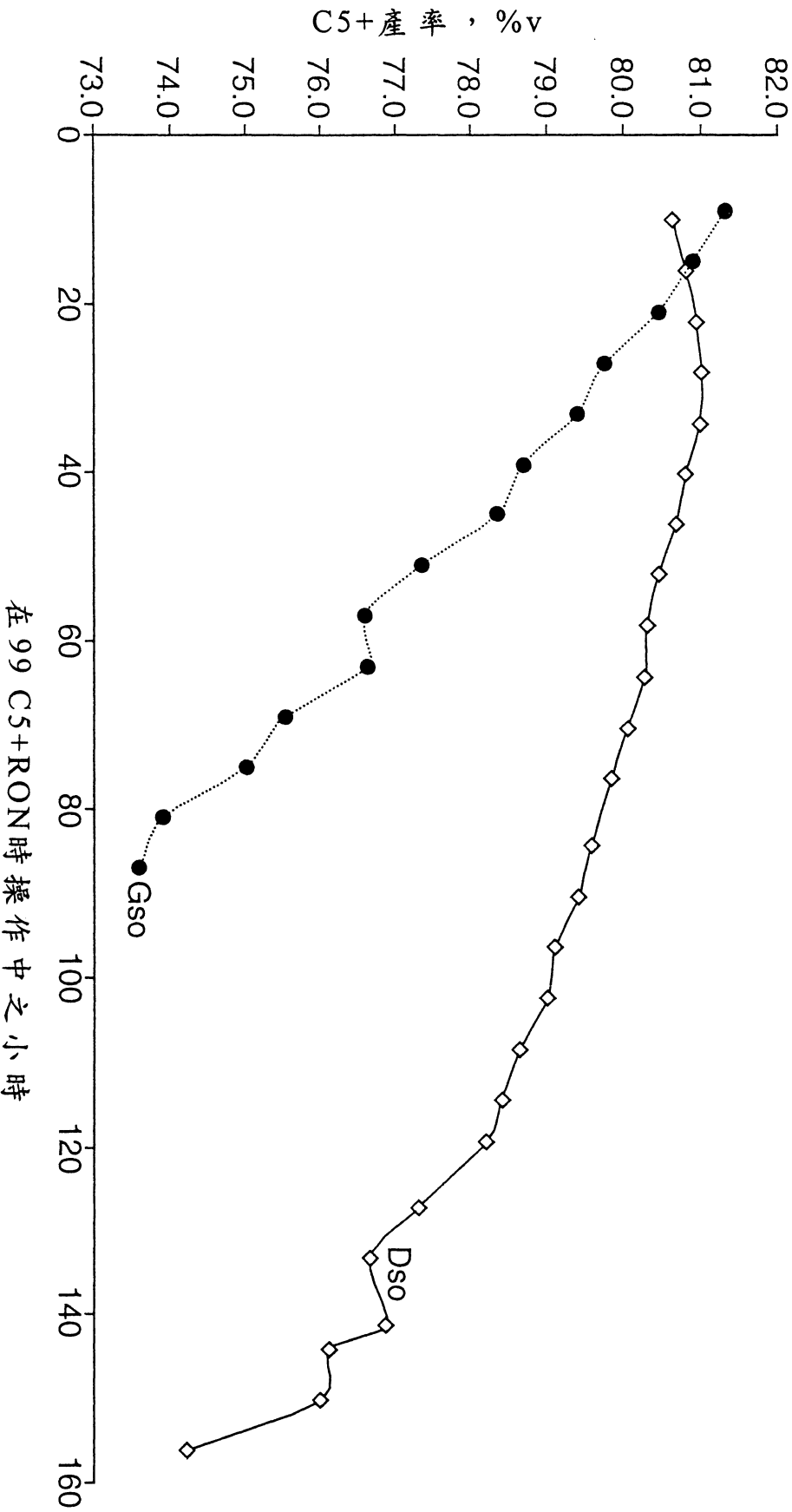


圖 3

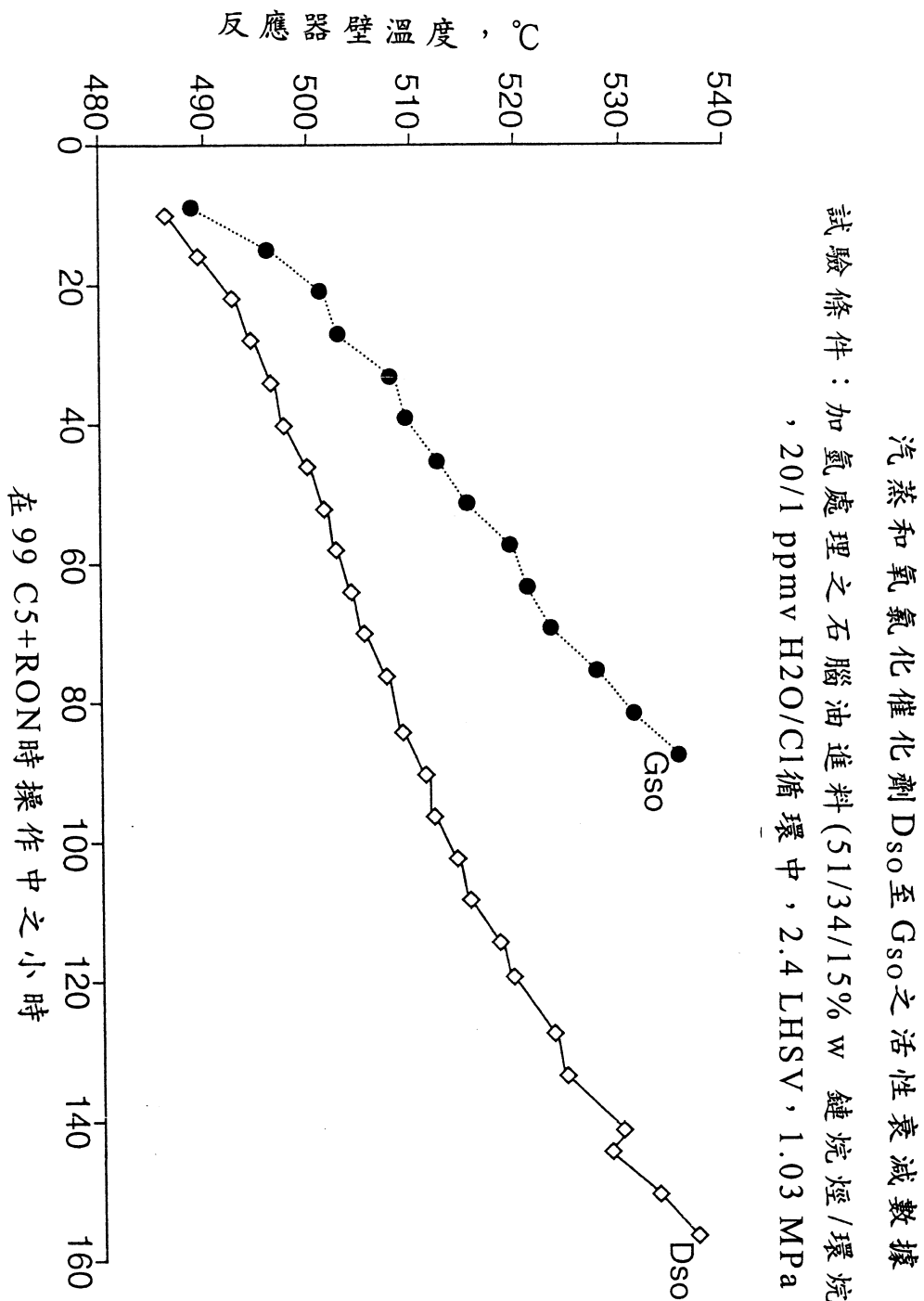


圖 4

催化劑 I 至 L 之 C5+ 產率衰減數據

試驗條件：加氫處理之石腦油進料(66/21/13% w P/N/A)，摻雜至相等於循環中，2.4 LHSV，1.03 MPa，3:1 H₂:HC

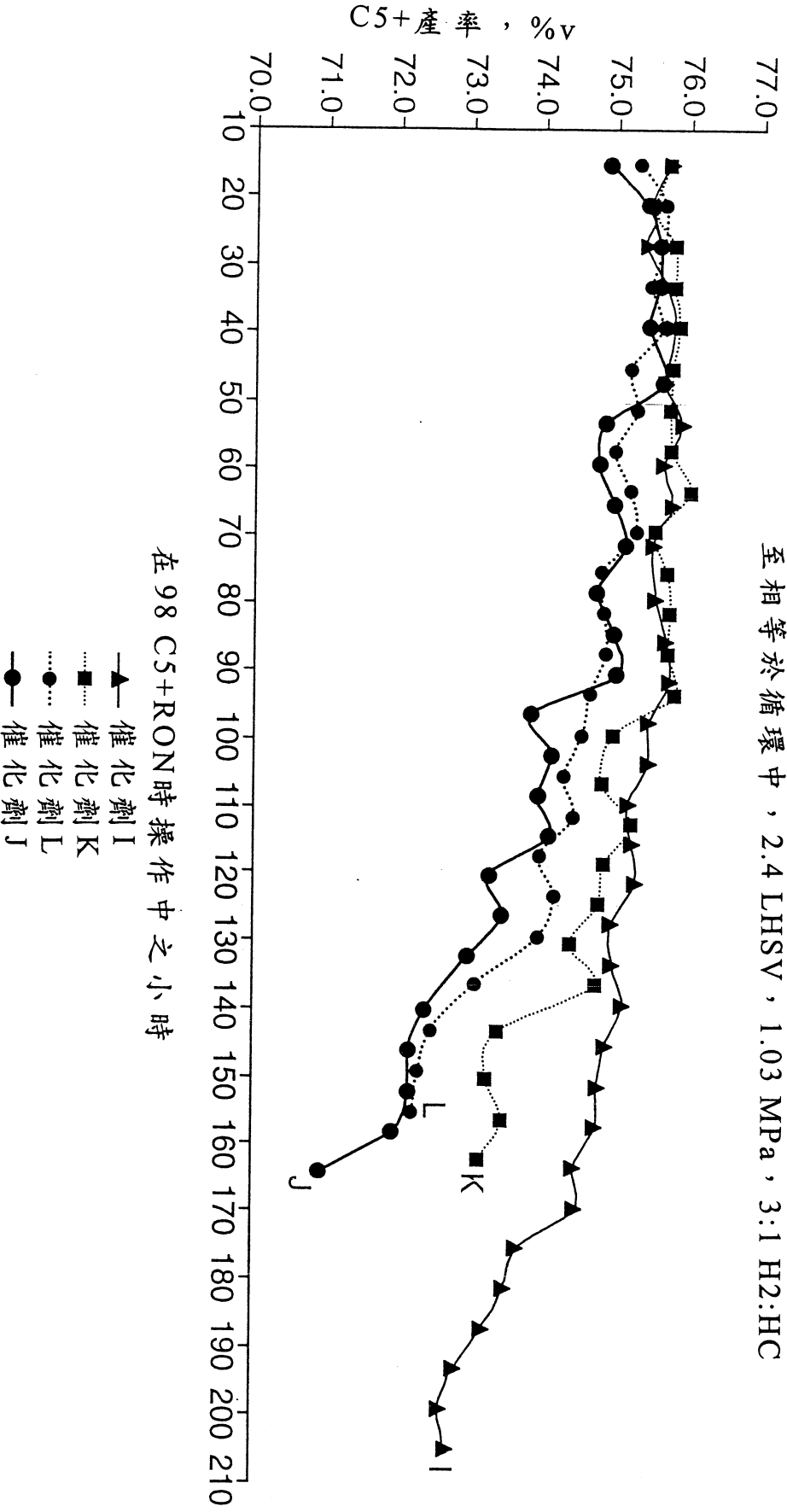


圖 5

催化劑 I 至 L 之活性衰減數據

試驗條件：加氫處理之石腦油進料(66/21/13% w P/N/A)，摻雜至相等於循環中，2.4 LHSV，1.03 MPa，3:1 H₂:HC

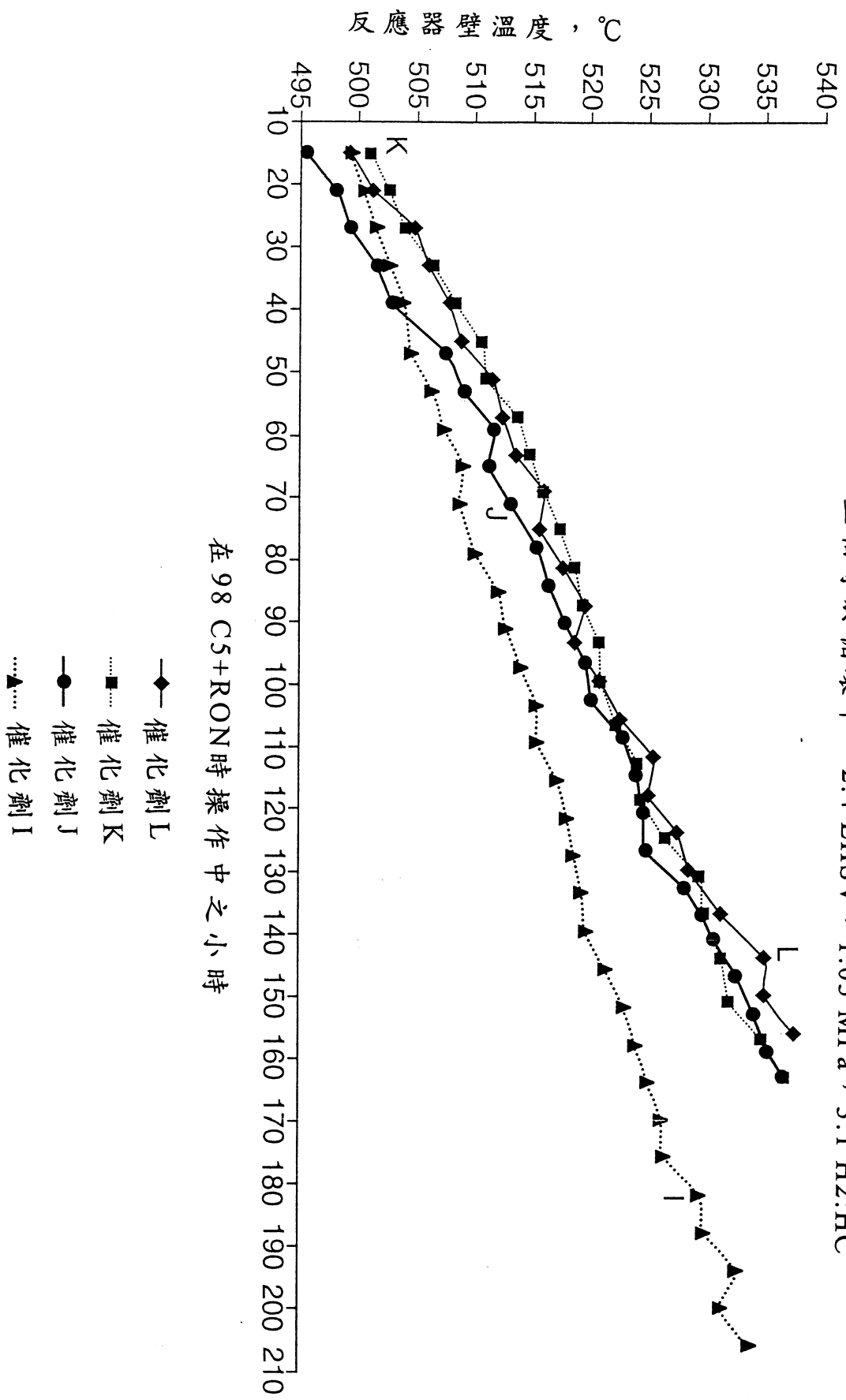


圖 6

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：