



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103372454 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201210129889. 4

(22) 申请日 2012. 04. 27

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化  
工科学研究院

(72) 发明人 马爱增 蔡迎春 潘锦程 刘辰  
杨彦鹏 刘建良 周怡然

(51) Int. Cl.

B01J 27/135(2006. 01)

C10G 35/085(2006. 01)

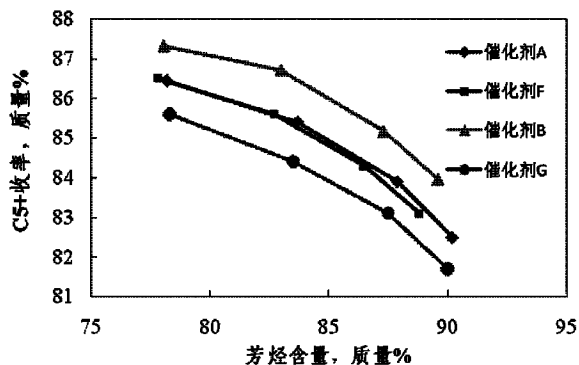
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种多金属重整催化剂及其制备与应用

(57) 摘要

一种多金属重整催化剂,包括耐高温无机氧化物载体和以载体为基准计算的含量如下的各组分:VIII族金属 0.01~2.0 质量%, IVA族金属 0.01~5.0 质量%, Sm 0.01~3.0 质量%, Ce 0.01~3.0 质量%, 卤素 0.1~5.0 质量%。该催化剂具有良好的活性稳定性和较高的选择性。



1. 一种多金属重整催化剂,包括耐高温无机氧化物载体和以载体为基准计算的含量如下的各组分:

VIII 族金属	0.01 ~ 2.0 质量%,
IVA 族金属	0.01 ~ 5.0 质量%,
Sm	0.01 ~ 3.0 质量%,
Ce	0.01 ~ 3.0 质量%,
卤素	0.1 ~ 5.0 质量%。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂各组分的含量为:

VIII 族金属	0.01 ~ 1.0 质量%,
IVA 族金属	0.01 ~ 2.0 质量%,
Sm	0.01 ~ 1.0 质量%,
Ce	0.01 ~ 1.0 质量%,
卤素	0.1 ~ 2.5 质量%。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于所述的 VIII 族金属为铂, IVA 族金属为锡,卤素为氯。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于所述的耐高温无机氧化物为氧化铝。

5. 按照权利要求 4 所述的催化剂,其特征在于所述的氧化铝为烷氧基铝水解制得的高纯氧化铝。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂中 (Sm+Ce)/Pt 的原子比为 0.2 ~ 2.3。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于所述催化剂中 (Sm+Ce)/Pt 的原子比为 0.2 ~ 1.1。

8. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其特征在于 Sm/Pt 原子比为 0.2 ~ 2.0, Sm/Ce 原子比为 0.2 ~ 4.0。

9. 按照权利要求 8 所述的催化剂,其特征在于 Sm/Pt 原子比为 0.2 ~ 0.45, Sm/Ce 原子比为 0.9 ~ 2.0。

10. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法,包括将含 IVA 族金属的耐高温无机氧化物载体,分别用含 Sm 和含 Ce 的溶液浸渍,在载体中分别引入 Sm 和 Ce,然后用含 VIII 族金属化合物的溶液浸渍载体,每次浸渍引入金属组分后所得的载体均需干燥、焙烧。

11. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法,包括将含 IVA 族金属的耐高温无机氧化物载体用含 Sm 和 Ce 的溶液浸渍,在载体中同时引入 Sm 和 Ce,然后用含 VIII 族金属化合物的溶液浸渍载体,每次浸渍引入金属组分后所得的载体均需干燥、焙烧。

12. 按照权利要求 10 或 11 所述的方法,其特征在于所述的 IVA 族金属为锡, VIII 族金属为铂。

13. 按照权利要求 10 或 11 所述的方法,其特征在于采用水-卤素调节的方法在催化剂中引入足量的卤素,水-卤素调节的温度为 370 ~ 700°C,调节时所用水与卤素的摩尔比为 1.0 ~ 150 : 1。

14. 按照权利要求 13 所述的方法,其特征在于所述的卤素为氯。

15. 一种石脑油催化重整方法,包括在 360 ~ 600°C、0.15 ~ 2.5MPa、进料体积空速为

1 ~ 5h<sup>-1</sup>、氢 / 烃体积比为 500 ~ 2000 的条件下,使石脑油与权利要求 1 ~ 9 所述的任意一种催化剂接触。

## 一种多金属重整催化剂及其制备与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有酸性和加氢-脱氢双功能的多金属催化剂及其制备方法。具体地说,是一种含铂锡的多金属重整催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在石油炼制过程中,为了加速烃类的转化反应,主要使用同时具有加氢-脱氢功能和异构化功能的催化剂来对此类反应进行催化,如进行石脑油的催化重整。目前,工业上广泛应用的重整催化剂多为双金属重整催化剂,主要为 Pt-Re、Pt-Sn 催化剂。在双金属重整催化剂中,异构化功能与催化剂的酸性相关,而酸性又与耐高温无机氧化物的孔结构、吸附性密切相关。耐高温无机氧化物作为 VIII 族金属的载体, VIII 族金属提供加氢-脱氢功能,其它金属组分用于修饰催化剂的酸性功能或加氢-脱氢功能。

[0003] 在催化重整过程中,会同时发生几个相互竞争的反应,包括环烷烃脱氢生成芳烃,烷基环戊烷脱氢异构生成芳烃,链烷烃脱氢环化生成芳烃,此外还包括烷基苯的脱烷基反应。在重整反应过程中,还会发生一些副反应,包括链烷烃加氢裂解反应,烷烃的氢解反应,这些反应往往会造成反应过程液体收率、氢气产率的降低。改进催化重整过程的主要目的是提高目标产物的收率,抑制不必要的副反应的发生。结焦反应会加快催化剂的失活速率,而频繁的再生会增加装置的运转费用,并缩短催化剂使用寿命。因而开发高活性、高选择性、低积炭速率的重整催化剂一直是人们努力的方向。其中向双金属催化剂中加入第三、第四种金属组分制成多金属重整催化剂,是目前应用较多的改性方法之一。

[0004] USP6013173 公开了一种 Pt-Sn 多金属重整催化剂,其金属活性组分为 Pt-Sn-In-Ce,其中 Ce/Pt 原子比至少为 1.3, (In+Ce)/Pt 原子比至少为 1.5, In/Ce 原子比为 1 : 20 ~ 10 : 1。该催化剂的活性高于 Pt-Sn-In 三金属催化剂,并且具有较高的芳烃选择性。

[0005] USP6495487 公开了一种金属组分为 Pt-Sn-In 结合镧系元素的多金属重整催化剂,其中 In 和镧系元素的原子比为 1 : 20 ~ 10 : 1,而 (In+镧系元素)/Pt 的原子比大于 1.5,该催化剂用于重整过程,可有效提高目标产物的选择性。

[0006] USP6059960 公开了一种含稀土的 Pt-Sn 多金属重整催化剂,其引入的镧系组分为 Eu、Yb、Sm 或 Eu 与 Yb 的混合物,并且在催化剂中 50% 以上的镧系金属为二价氧化物。当催化剂为铂-锡-铈组分时,只在铈/铂原子比小于 1.0 时有较好的烃类转化率,当其比值大于 1.0 时,催化剂的活性将有大幅下降。

[0007] CN0111567.1 公开了一种多金属重整催化剂及其制备方法,所述的催化剂包括质量百分数如下的各组分:VIII 族金属 0.01 ~ 2.0, IV 族金属 0.01 ~ 5.0, Eu 0.01 ~ 10.0, Ce 0.011 ~ 10.0, 卤素 0.1 ~ 10.0, 耐高温无机氧化物 63.00 ~ 99.86。该催化剂用于石脑油重整反应,具有较高的活性和选择性,积炭速率低,使用寿命长。

### 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种多金属重整催化剂及其制备方法,该催化剂具有良好的活性稳定性和较高的选择性。

[0009] 本发明的另一个目的是提供使用本发明催化剂进行石脑油催化重整的方法。

[0010] 本发明提供的多金属重整催化剂,包括耐高温无机氧化物载体和以载体为基准计算的含量如下的各组分:

[0011] VIII 族金属 0.01 ~ 2.0 质量%,

[0012] IVA 族金属 0.01 ~ 5.0 质量%,

[0013] Sm 0.01 ~ 3.0 质量%,

[0014] Ce 0.01 ~ 3.0 质量%,

[0015] 卤素 0.1 ~ 5.0 质量%。

[0016] 本发明在同时含有 VIII 族金属和 IVA 族金属的催化剂中加入改性金属 Sm 和 Ce,以提高催化剂的选择性和抗积炭能力。该催化剂用于石脑油催化重整,具有较高的选择性和较低的积炭速率,催化剂使用寿命延长。

#### 附图说明

[0017] 图 1 为本发明催化剂 A、F、B 与对比催化剂 G 的  $C_5^+$  收率对比。

[0018] 图 2 为本发明催化剂 A、F、B 与对比催化剂 G 的芳烃产率对比。

#### 具体实施方式

[0019] 本发明在双金属重整催化剂中加入钐和铈,并且适当调整钐和铈的配比,可有效改善双金属催化剂的性能,与已有的单独由钐或铈改性的双金属重整催化剂以及 Pt-Sn-Eu-Ce 催化剂相比,本发明催化剂具有较高的芳烃选择性和较低的积炭速率,并且钐和铈的含量极低。

[0020] 本发明所述催化剂各组分的优选含量为:

[0021] VIII 族金属 0.01 ~ 1.0 质量%,

[0022] IVA 族金属 0.01 ~ 2.0 质量%,

[0023] Sm 0.01 ~ 1.0 质量%,

[0024] Ce 0.01 ~ 1.0 质量%,

[0025] 卤素 0.1 ~ 2.5 质量%。

[0026] 所述的 VIII 族金属优选 Pt、Pd、Rh、Ir、Os 或它们的混合物,更优选铂。VIII 族金属为本发明催化剂的主要金属活性组分,其存在形式可为金属态,也可为氧化物、硫化物、卤化物或者氧卤化物,它可以独立存在于载体基质中,也可以与催化剂中其它一种或多种组分以化学结合的形式存在。VIII 族金属在催化剂中的含量更优选为 0.1 ~ 0.5 质量%。

[0027] 催化剂中所述的 IVA 族金属优选 Ge 或 Sn,更优选 Sn,IVA 族金属组分在催化剂中可以金属态存在,也可以氧化物、硫化物、卤化物或者氧卤化物的形态存在,可以在载体中独立存在,也可与载体或者其它组分以物理或者化学结合的形式存在。IVA 族金属的含量更优选为 0.1 ~ 1.0 质量%。

[0028] 本发明催化剂中含有的 Sm 和 Ce 在催化剂中可以金属态存在,也可以氧化物、硫化物、卤化物或者氧卤化物形态存在,可以在载体中独立存在,也可与载体或者其它组分以物

理或者化学结合的形式存在。Sm 在催化剂中的含量更优选 0.01 ~ 0.5 质量%，Ce 在催化剂中的含量更优选 0.01 ~ 0.5 质量%。

[0029] 本发明催化剂中，(Sm+Ce)/Pt 的原子比为 0.2 ~ 2.3、更优选 0.2 ~ 1.1。Sm/Pt 原子比为 0.2 ~ 2.0、优选 0.2 ~ 1.0、更优选为 0.2 ~ 0.45，Sm/Ce 原子比为 0.2 ~ 4.0、优选 0.9 ~ 2.0。

[0030] 除金属组分外，本发明催化剂中还含有卤素，卤素优选氯。卤素在催化剂中的含量更优选为 0.5 ~ 2.5 质量%。

[0031] 本发明催化剂的载体为耐高温无机氧化物，通常为一种多孔性的吸附性物质，多孔载体的组成应该是均匀的，并且在使用条件下是难熔的。术语“组成均匀”指的是载体不分层，没有固有组分的浓度梯度。如果载体是两种或者两种以上的难熔材料的混合物，那么在整个载体上这些材料的相对量是恒定的或分布均匀的。本发明所述的耐高温无机氧化物包括：

[0032] (1) 难熔无机氧化物，如氧化铝、氧化镁、氧化铬、氧化硼、氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化锆，或者氧化钽-氧化铝、氧化硅-氧化镁、氧化铬-氧化铝、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化锆；

[0033] (2) 各种陶瓷、各种矾土、各种铝土矿；

[0034] (3) 二氧化硅、碳化硅、合成天然存在的各种硅酸盐和粘土，这些硅酸盐可以用或者不用酸处理；

[0035] (4) 结晶硅酸铝沸石，如 X-沸石，Y-沸石，丝光沸石，β-沸石，Ω-沸石，L-沸石，沸石可以是氢型也可以是非氢的离子型，优选离子型，其阳离子交换位被一种或者多种阳离子占据；

[0036] (5) 非沸石型分子筛，如磷酸铝，硅磷酸铝等；

[0037] (6) 上述两种或者多种材料的结合。

[0038] 所述的耐高温无机氧化物优选为氧化铝，所述的氧化铝优选为烷氧基铝水解制得的高纯氧化铝。氧化铝的结晶形态可为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>， $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，优选  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0039] 所述载体可以制成任何形状，如球形、片形、颗粒形、条形、三叶草形。其中球形载体可以通过油氨柱或者热油柱法成型，条形或者三叶草形载体可以采用常规的挤出成型法制备。

[0040] 所述耐高温无机氧化物载体具有的表观堆密度为 0.3 ~ 1.0 克/毫升，平均孔径为 20 ~ 300Å、孔体积为 0.1 ~ 1.0 毫升/克，比表面积为 20 ~ 500 米<sup>2</sup>/克、优选 80 ~ 250 米<sup>2</sup>/克。

[0041] 本发明提供的催化剂的制备可采用两种方法，一种是采用分浸法引入 Sm 和 Ce，另一种是采用共浸法引入 Sm 和 Ce。

[0042] 采用分浸法引入 Sm 和 Ce 的催化剂的制备方法，包括将含 IVA 族金属的无机氧化物载体，分别用含 Sm 和含 Ce 的溶液浸渍，在载体中分别引入 Sm 和 Ce，然后用含 VIII 族金属化合物的溶液浸渍载体，每次浸渍引入金属组分后所得的载体均需干燥、焙烧，优选地，用含水蒸汽的空气对引入 Sm 和 Ce 的载体进行焙烧，空气中水的含量优选 1 ~ 8 质量%。

[0043] 采用共浸法引入 Sm 和 Ce 的催化剂的制备方法，包括将含 IVA 族金属的无机氧化物载体用含 Sm 和 Ce 的溶液浸渍，在载体中同时引入 Sm 和 Ce，然后用含 VIII 族金属化合物

的溶液浸渍载体,每次浸渍引入金属组分后所得的载体均需干燥、焙烧,优选地,用含水蒸汽的空气对引入 Sm 和 Ce 的载体进行焙烧,空气中水的含量优选 1 ~ 8 质量%。

[0044] 上述制备方法中,可采用任何形式将 IV 族金属引入催化剂并达到均匀分布,优选先将 IVA 族金属引入载体,得到含 IV 族金属的耐高温无机氧化物载体。将 IVA 族金属可采用与多孔载体共沉淀、离子交换或浸渍的方法引入载体。其中浸渍法是用 IVA 族金属的可溶性化合物溶液浸渍载体,使该溶液充满或分散在全部多孔载体材料中。优选地,在载体制备过程中引入 IVA 族金属。

[0045] 向催化剂中引入 IVA 族金属所用的 IVA 族金属的可溶性化合物为其氧化物、氯化物、硝酸盐或醇盐。适宜的 IVA 族金属为锡,含锡的可溶性化合物选自溴化亚锡、氯化亚锡、四氯化锡、四氯化锡五水化合物;优选四氯化锡、氯化亚锡,因氯化物可在引入金属组分的同时引入一部分卤素。

[0046] 引入 Sm 和 / 或 Ce 所用的含 Sm 和 / 或 Ce 的可溶性化合物优选 Sm 和 / 或 Ce 的硝酸盐、氯化物、氟化物、有机烷基化物、氢氧化物、氧化物,优选硝酸铈、硝酸钆、氯化铈、氯化钆、氧化铈或氧化钆。由上述含 Sm 和 / 或 Ce 的可溶性化合物配制的浸渍液中,优选含有适量的酸,所述的酸选自 HCl、HNO<sub>3</sub>、草酸、马来酸或柠檬酸。

[0047] 催化剂中的 VIII 族金属为贵金属组分,适宜在引入其它金属组元之后引入载体,配制浸渍液所用含 VIII 族金属的化合物优选 Pt、Pd、Rh、Ir、Os 的含氯化物,如氯铂酸、氯铱酸、氯钯酸或三氯化铑的水合物。所述的 VIII 族金属更优选铂。含铂的化合物优选氯铂酸、氯铂酸胺、溴铂酸、三氯化铂、四氯化铂水合物、二氯化二氯羰基铂、二硝基二氨基铂四硝基铂酸钠。在配制的浸渍液中优选加入盐酸。在载体中引入 VIII 族金属后需进行干燥、焙烧。

[0048] 上述催化剂制备方法中,金属组分引入载体后,均需进行干燥和焙烧,干燥温度为 50 ~ 300℃、优选 50 ~ 150℃,干燥时间为 2 ~ 48h、优选 4 ~ 16h。焙烧温度为 350 ~ 700℃、优选 500 ~ 650℃,焙烧过程在含氧气氛下进行,优选在空气中进行,焙烧时间为 2 ~ 24h、优选 2 ~ 8h。

[0049] 为保证催化剂具有合适的酸性,在引入金属组分后,采用水 - 卤素调节的方法在催化剂中引入足量的卤素。水 - 卤素调节的方法是用含卤素和水的蒸汽处理催化剂,优选用含卤素和水的空气处理催化剂。卤素调节的温度为 370 ~ 700℃、优选 450 ~ 650℃,调节时所用卤素与水的调节比为 1.0 ~ 150 : 1、优选 10 ~ 80 : 1,调节时间为 1 ~ 16h、优选 2 ~ 8h。

[0050] 进行水 - 卤素调节所述的卤素优选氯,调节所用的含氯化物优选 Cl<sub>2</sub>、HCl 或能分解出氯的有机化合物,如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、二氯乙烯、三氯乙烯、全氯乙烯,优选二氯乙烯、全氯乙烯。

[0051] 本发明催化剂在卤素含量调节完成后,需进行还原。还原在基本无水的环境下进行,还原气中水含量要求小于 20ppm。还原气可为 H<sub>2</sub>、CO 或其它还原气体,优选 H<sub>2</sub>,氢气可以为纯氢,也可以为氢气与惰性气体混合气体,所述的惰性气体优选氮气、氩气或氦气。若为混合气体,气体中适宜的氢气的体积含量为 1.0 ~ 99%,优选 10 ~ 60%。还原温度为 250 ~ 650℃、优选 400 ~ 600℃,还原时间为 0.5 ~ 16h、优选 2 ~ 8h。

[0052] 用本发明催化剂进行石脑油催化重整的方法包括在 360 ~ 600℃、优选 450 ~

580℃, 0.15 ~ 2.5MPa、优选 0.15 ~ 1.0MPa, 液体体积空速为 0.1 ~ 10h<sup>-1</sup>、优选 1 ~ 5h<sup>-1</sup>, 氢 / 烃体积比为 500 ~ 2000、优选 700 ~ 1500 的条件下, 使石脑油与本发明提供的催化剂接触。

[0053] 所述的石脑油原料可为直馏石脑油, 也可为加氢裂化石脑油、焦化石脑油、催化裂化石脑油或者乙烯裂解石脑油, 也可以是上述原料的混合物。石脑油一般含有链烷烃、环烷烃和芳烃, 所含烃的碳数为 5 ~ 12。所述的原料按照 ASTM D-86 的方法测定的初馏点为 40 ~ 100℃、优选 70 ~ 90℃, 终馏点为 140 ~ 220℃、优选 160 ~ 180℃。

[0054] 石脑油原料在进入重整反应区时水含量应低于 50ppm、优选低于 20ppm。石脑油的脱水可以采用常规的吸附脱水, 如采用分子筛、氧化铝脱水, 也可以通过分馏装置进行适当的汽提操作进行调节, 也可以将吸附干燥与气体干燥结合排除原料中的水。

[0055] 本发明的催化剂优选在无硫或低硫环境下使用, 石脑油硫含量要求不高于 1.0 μg/g, 优选不高于 0.5 μg/g。为了达到要求的硫含量, 石脑油可以采用各种脱硫方法, 包括吸附脱硫, 催化脱硫。

[0056] 下面通过实例详细说明本发明, 但本发明并不限于此。

[0057] 实例 1

[0058] 制备本发明所述的催化剂。

[0059] (1) 制备含 Sn 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体

[0060] 按照 CN1150169A 的方法将 100gSB 氢氧化铝粉 (Sasol 公司生产) 和适量的去离子水混和, 使液 / 固质量比为 2.0, 搅拌浆化。加入 7.5mL 体积比为 1 : 1 的稀硝酸, 30g 尿素和预定量的氯化亚锡的盐酸溶液, 使得盐酸中的 Sn 含量相对于干基氧化铝为 0.3 质量%, 搅拌 1 小时, 加入 30g 煤油和 3g 脂肪醇聚氧乙烯醚, 在油氨柱内滴球成型。湿球在氨水中固化 1 小时, 然后过滤, 用去离子水冲洗 2 ~ 3 次, 60℃干燥 6 小时, 120℃干燥 10 小时, 600℃焙烧 4 小时, 得到含 Sn 的载体 a。

[0061] (2) 引钐

[0062] 取 0.2426g 的 SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 溶解于 180 毫升 HCl 含量为 1.5 质量%的盐酸溶液中, 制得含 Sm 的浸渍液。取 100g 球形载体 a 用含 Sm 的浸渍液浸渍 12 小时, 浸渍时的液 / 固质量比为 1.8, 浸渍后所得固体于 60℃干燥 6 小时, 120℃干燥 12 小时, 再用水含量为 3 质量%的空气于 600℃焙烧 4 小时, 得到含 Sn 和 Sm 的载体。

[0063] (3) 引铈

[0064] 取 0.1329g 的 CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, 溶解于 180 毫升 HCl 含量为 1.5 质量%的盐酸溶液中, 制得含铈的浸渍液, 浸渍上述载体 12 小时, 浸渍时的液 / 固质量比为 1.8, 浸渍后所得固体于 60℃干燥 6 小时, 120℃干燥 12 小时, 再用水含量为 3 质量%的空气于 600℃焙烧 4 小时, 得到含 Sn、Sm 和 Ce 的载体。

[0065] (4) 引铂

[0066] 将上述引入 Sm 和 Ce 的载体用氯铂酸和盐酸的混合液浸渍, 混合液中的铂含量应使制得的催化剂达到所需的铂含量, 含有 HCl 的量相对于干基氧化铝质量分数为 2.2%。浸渍液与载体的液 / 固质量比为 1.8, 浸渍时间为 12 小时。浸渍后所得固体于 510℃用水 / 氯摩尔比为 60 : 1 的空气处理 8 小时, 再于 500℃用纯氢还原制得催化剂 A, 其活性组分见表 1。表 1 中金属组分含量采用 X 光荧光法测定, 氯含量用电极法测定。

[0067] 实例 2

[0068] 按实例 1 的方法制备催化剂 B, 不同的是 (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.2658g, 制得的催化剂 B 的活性组分含量见表 1。

[0069] 实例 3

[0070] 按实例 1 的方法制备催化剂 C, 不同的是 (2) 步配制浸渍液所用  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.4852g, (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.2658g, 制得的催化剂 C 的活性组分含量见表 1。

[0071] 实例 4

[0072] 按实例 1 的方法制备催化剂 D, 不同的是 (2) 步配制浸渍液所用  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.4852g, (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.1329g, 制得的催化剂 D 的活性组分含量见表 1。

[0073] 实例 5

[0074] 按实例 1 的方法制备催化剂 E, 不同的是 (2) 步配制浸渍液所用  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.9704g, (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.2658g, 制得的催化剂 E 的活性组分含量见表 1。

[0075] 实例 6

[0076] 按实例 1 的方法制备催化剂 F, 不同的是 (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 1.0632g, 制得的催化剂 F 的活性组分含量见表 1。

[0077] 对比例 1

[0078] 按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是在制备过程中省去第 (3) 步, 制得的催化剂 G 的活性组分含量见表 1。

[0079] 对比例 2

[0080] 按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是在制备过程中省去第 (3) 步, 并且 (2) 步配制浸渍液所用  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.4852g, 制得的催化剂 H 的活性组分含量见表 1。

[0081] 对比例 3

[0082] 按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是在制备过程中省去第 (2) 步, 并且 (3) 步配制浸渍液所用  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的量为 0.2658g, 制得的催化剂 I 的活性组分含量见表 1。

[0083] 对比例 4

[0084] 按实例 1 的方法制备催化剂, 不同的是在 (2) 步用 0.4822g 的  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.1329g 的  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  配制浸渍液, 同时向载体中引入 Eu 和 Ce, 再按 (4) 步的方法引入铂, 进行水氯调节和还原, 制得的催化剂 J 的活性组分含量见表 1。

[0085] 表 1

[0086]

实例号	催化剂 编号	催化剂活性组分含量, 质量%				
		Pt	Sn	Sm	Ce	Cl
1	A	0.31	0.30	0.1	0.05	1.22
2	B	0.31	0.30	0.1	0.1	1.24
3	C	0.31	0.30	0.2	0.1	1.22
4	D	0.31	0.30	0.2	0.05	1.18
5	E	0.31	0.30	0.4	0.1	1.21
6	F	0.31	0.30	0.1	0.4	1.18
对比例 1	G	0.31	0.30	0.1	-	1.20
对比例 2	H	0.31	0.30	0.2	-	1.19
对比例 3	I	0.31	0.30	-	0.1	1.22
对比例 4	J	0.31	0.30	Eu 0.2	0.05	1.20

[0087] 实例 5

[0088] 对本发明催化剂进行性能评价。

[0089] 在重整催化剂评价装置中, 装入 50mL 催化剂, 原料石脑油的性质见表 2。评价条件为: 0.35MPa、进料体积空速  $2h^{-1}$ 、氢 / 烃体积比为 1000 : 1, 反应过程中保持  $C_5^+$  液体产物芳烃含量相同, 或调节温度为 490°C、505°C、520°C、535°C, 评价结果分别见图 1、图 2。

[0090] 由图 1 可知, 在  $C_5^+$  液体产物芳烃含量相同的情况下, 本发明催化剂 A、B、F 与对比剂 G 相比, 具有较高的  $C_5^+$  收率, 即  $C_5^+$  液体产物收率, 说明与含 Pt-Sn-Sm 的催化剂 G 相比, 本发明催化剂的选择性较高。

[0091] 由图 2 可知, 在相同的反应条件下, 本发明催化剂 A、B、F 与对比剂 G 相比, 具有较高的芳烃产率。

[0092] 实例 6

[0093] 对本发明催化剂进行性能评价。

[0094] 在重整催化剂评价装置中, 装入 50mL 催化剂, 使用性质如表 2 所列的石脑油为原料。在 0.35MPa、进料体积空速  $2h^{-1}$ 、氢 / 烃体积比为 1000 : 1 的条件下, 调节反应温度, 以保证  $C_5^+$  液体产物芳烃含量为 87.0 质量%, 各催化剂所需的反应温度及反应结果见表 3。

[0095] 表 3 数据表明, 在反应条件和  $C_5^+$  液体产物芳烃含量相同的情况下, 本发明催化剂 B、C、E 与对比催化剂 I 相比, 需要的反应温度低,  $C_5^+$  液体产物收率高, 芳烃产率也高, 说明与含 Pt-Sn-Ce 的催化剂 I 相比, 本发明催化剂的活性和选择性都较高。

[0096] 实例 7

[0097] 对本发明催化剂 D 与对比剂 J 的反应性能进行评价。

[0098] 在重整催化剂评价装置中, 装入 50mL 催化剂, 使用性质如表 2 所列的石脑油为原料。在 0.35MPa、进料体积空速  $2h^{-1}$ 、氢 / 烃体积比为 1000 : 1 的条件下, 调节反应温度, 以保证  $C_5^+$  液体产物芳烃含量为 87.0 质量%, 各催化剂所需的反应温度及反应结果见表 4。

[0099] 表 4 数据表明, 在反应条件和  $C_5^+$  液体产物芳烃含量相同的情况下, 本发明催化剂 D 与对比催化剂 J 相比, 需要的反应温度低,  $C_5^+$  液体产物收率高, 芳烃产率也高, 说明与含 Pt-Sn-Eu-Ce 的催化剂 J 相比, 本发明催化剂的活性和选择性都较高。

[0100] 实例 8

[0101] 本实例对催化剂的积炭速率进行测定。

[0102] 在重整催化剂评价装置中,装入 50mL 催化剂,使用性质如表 2 所列的石脑油为原料。评价条件为:0.35MPa、进料体积空速  $2\text{h}^{-1}$ 、氢/烃体积比为 1000 : 1,调节反应温度,以保证  $\text{C}_5^+$  液体产物芳烃含量为 87.0 质量%,反应时间 120 小时。

[0103] 采用 RIPP107-90 法(参见杨翠定等编著的《石油化工分析方法》)对催化剂积炭速率进行评定,所用评定仪器为日本 HORIBA 公司的 EMIA-820V 型红外硫炭测定仪,结果见表 5。表 5 中相对积炭速率由下式计算:

[0104]

$$\text{相对积炭速率} = \frac{\text{催化剂的炭含量}}{\text{参比剂的炭含量}} \times 100\%$$

[0105] 其中参比剂为对比剂 J。

[0106] 由表 5 可知,本发明催化剂与含 Sm 和含 Ce 的对比催化剂 G、H 和 I 相比,积炭速率显著下降,与同时含 Eu 和 Ce 的对比催化剂 J 相比,催化剂的积炭速率也有较大幅度的降低。

[0107] 表 2

[0108]

密度 (20℃), $\text{kg}/\text{m}^3$		743.0
ASTM D86 馏程, ℃	初馏点 (IBP)	82
	50 体积%馏出点	118
	终馏点 (FBP)	163
组成, 质量 %	烷烃	46.49
	烯烃	0.47
	环烷烃	40.69
	芳烃	11.68
芳烃潜含量, 质量%		49.77

[0109] 表 3

[0110]

催化剂 编号	$\text{C}_5^+$ 液体产物芳烃 含量, 质量%	反应温度, ℃	$\text{C}_5^+$ 液体产物收 率, 质量%	芳烃产率, 质量%
B	87.0	520	85.3	74.2
C	87.0	520	84.95	73.9
E	87.0	525	85.6	74.5
I	87.0	530	83.9	73.0

[0111] 表 4

[0112]

催化剂编号	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 液体产物芳烃含量, 质量%	反应温度, °C	C <sub>5</sub> <sup>+</sup> 液体产物收率, 质量%	芳烃产率, 质量%
D	87.0	522	85.3	74.2
J	87.0	529	84.3	73.3

[0113] 表 5

[0114]

催化剂编号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
相对积炭速率, 质量%	83	81	80	81	94	95	122	115	118	100

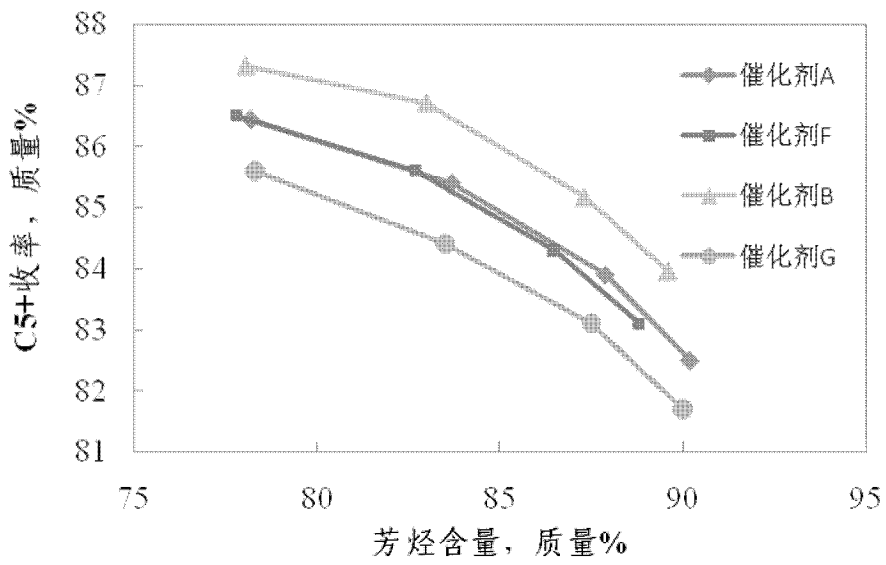


图 1

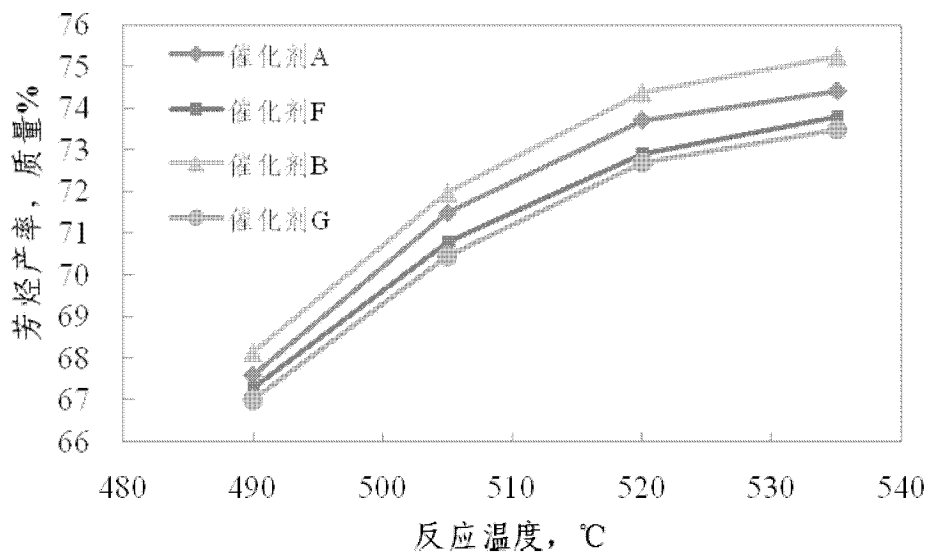


图 2