

發明專利說明書

(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： 97127136

B01J 9/068, (2006.01)

※ 申請日期： 97.7.17

※IPC 分類：

B01J 9/18, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由煙類原料生產輕質芳煙和輕質烷煙的催化劑及方法

B01J 9/40, (2006.01)

C06B 47/18 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

中國石油化工科技開發有限公司/CHINA PETRO-CHEMICAL
TECHNOLOGY DEVELOPMENT COMPANY

代表人：(中文/英文)

曹湘洪

住居所或營業所地址：(中文/英文)

中國北京市朝陽區華嚴里 10 號京民大廈 12 層 1203 號/12/F, ROOM
1203, JINGMIN BUILDING, 10 HUAYANLI, CHAOYANG
DISTRICT, BEIJING, CHINA.

國 籍：(中文/英文)

中國大陸

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 王德舉
2. 劉仲能
3. 李學禮
4. 侯閩渤
5. 汪哲明
6. 王建強

國 籍：(中文/英文)

1. 中國大陸
2. 中國大陸
3. 中國大陸
4. 中國大陸
5. 中國大陸
6. 中國大陸

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 受理國家：中國大陸，申請日：2007/7/18，申請案號：CN200710043940.9
2. 受理國家：中國大陸，申請日：2007/7/18，申請案號：CN200710043941.3
3. 受理國家：中國大陸，申請日：2007/7/18，申請案號：CN200710043942.8

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供了一種用於由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的催化劑，其包含在無黏結劑沸石上負載的 Pt 和 / 或 Pd 金屬組分，其中基於催化劑的總重量，所述 Pt 和 / 或 Pd 金屬組分的含量為 0.01-0.8wt%，優選為 0.01-0.5wt%，和其中所述無黏結劑沸石選自絲光沸石、 β 沸石、Y 沸石、ZSM-5、ZSM-11 及它們的混晶物或共晶物。本發明還提供了利用所述催化劑的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的催化劑以及相應的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法。

【先前技術】

針對 BTX 芳烴(BTX 指苯、甲苯和二甲苯)和非芳烴的分離，現有技術中已經開發了一些催化轉化方法。例如，US3729409 公開了通過加氫裂解反應使非芳烴轉化成低級烷烴，然後通過汽-液分離使芳烴與非芳烴分離；US5865986 和 US6001241 公開了一種石油腦餾分升級方法，其中在部分反應器中利用沸石基催化劑提高芳烴產量；和 CN1217892C 公開了一種類似方法，其中將重整產品和裂解汽油等升級製備成液化石油氣和輕質芳烴。

在這些催化轉化方法中，所使用的酸性催化劑會由於結焦和/或積碳而快速失活，儘管這可以通過負載高加氫活性的金屬組分來改善，也可以通過改變金屬負載量和/或負載金屬的分散度來調整所述催化劑的加氫活性，但金屬中心的加氫活性過強會引起芳環飽和副反應。對此，US5865986 提出利用硫化合物來控制金屬活性。此外，在 US6001241 中，用鉛或鉍來控制氫化程度。

另一方面，用於所述催化劑的沸石分子篩粉末通常製成具有一定機械強度和形狀的成型顆粒，這個過程往往需要加入黏結劑，如氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦等氧化物

和黏土礦物質。這是因為成型催化劑在工業上廣泛應用且在使用過程中需要應對各種應力，因此，足夠的機械強度是保證整個催化工藝順利進行所必須的，而如果成型催化劑的強度不夠，就可能引起一些問題如細粉堵塞管線、流體流動分佈不均勻和壓降增加等，導致催化劑使用效率下降，嚴重時甚至會導致意外停車。

但在沸石粉末成型過程中引入黏結劑會降低沸石顆粒中有效組分的含量，造成其有效表面積減小，從而使其吸附量下降。這是由於部分黏結劑可能會進入沸石孔道或堵塞部分沸石孔口，因此擴散受到限制，造成吸附能力減弱，吸附選擇性變差，吸附和解吸速率下降，從而在催化反應中造成活性降低，選擇性下降，並且黏結劑成分的存在可能會引發不希望的副反應。

針對沸石粉末成型過程中引入黏結劑的上述缺點，本發明人嘗試開發了無黏結劑的沸石的製備方法，參見CN1915820A，其公開內容在此作為參考引入。無黏結劑沸石分子篩是指成型沸石顆粒中不含惰性黏結劑，從而有較高的沸石含量，因此可利用的表面積較大，在吸附分離和離子交換方面具有更好的性能，並且在某些反應中可能會具有更好的催化性能。

基於上述發現，本發明人進一步嘗試開發了利用所述無黏結劑沸石顆粒作為載體的催化劑，該催化劑具有較高的催化活性和穩定性，可用於由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴。

【發明內容】

本發明提供了一種由烴類原料製備輕質芳烴和輕質烷烴的催化劑，該催化劑使用無黏結劑沸石載體負載貴金屬催化活性組分，具有酸密度大、孔道通暢及加氫活性適中等優點，從而具有良好的活性和穩定性。

另外，本發明提供了一種利用所述催化劑由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法，該方法使烴類原料分離更簡單，並使重質芳烴和非芳烴達到更高附加值的利用。

具體地，本發明提供了一種用於由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的催化劑，其包含在無黏結劑沸石上負載的 Pt 和/或 Pd 金屬組分，其中基於催化劑的總重量，所述 Pt 和/或 Pd 金屬組分的含量為 0.01-0.8 wt%，優選為 0.01-0.5wt%，和其中所述無黏結劑沸石選自絲光沸石、 β 沸石、Y 沸石、ZSM-5、ZSM-11 及它們的混晶物或共晶物。

對於本發明的催化劑，其中所述無黏結劑沸石優選為 ZSM-5、絲光沸石、 β 沸石、ZSM-5/USY 混晶沸石、ZSM-5/ β 混晶沸石、或 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石。

對於本發明的催化劑，其還可以含有促進劑，該促進劑選自 Cu、Zn、Sn、Pb、Fe 及它們的混合物，優選為 Zn、Sn、Pb 及它們的混合物，最優選為 Zn，其含量基於催化劑的總重量低於 1wt%，優選低於 0.6wt%。

對於本發明的催化劑，其中所述無黏結劑沸石的二氧化矽/氧化鋁莫耳比為 10-200，優選為 20-100，和孔徑一般為約 4-8 埃 (Å)，優選為 5-7 埃。

對於本發明的催化劑，可通過調整所述無黏結劑沸石的二氧化矽/氧化鋁莫耳比來調節所述催化劑的酸性中心，和可通過 Pt 和/或 Pd 的負載量及其分散度來調整所述催化劑的加氫活性，從而使所述催化劑的酸性中心與金屬中心相互匹配。

另外，對於本發明的催化劑，當組合使用催化活性金屬 Pt 和 Pd 時，其在保持良好加氫性能的同時可具有更好的抗硫性能，從而更好地適應含硫化物的原料，如裂解汽油原料，這是因為在組合使用時，Pt 和 Pd 並不是獨立存在於催化劑中，而是相互之間發生複合產生電作用或化學作用，從而提供優良的加氫和抗硫性能。

本發明的催化劑可通過如下過程製備：首先合成鈉型無黏結劑沸石，然後使鈉型無黏結劑沸石通過與銨鹽溶液或鹽酸等酸溶液進行離子交換及之後進行焙燒轉化為氫型沸石，然後通過離子交換或浸漬向其上負載催化活性金屬 Pt 和/或 Pd，最後將所得到的催化劑在低於 200°C 下進行乾燥和在 300-600°C 下進行煨燒。

在上述製備過程中，其中可以使用氯化鈮、硝酸鈮、氯鈮酸、氯亞鈮酸、氯鈮酸銨、氯亞鈮酸銨、硝酸鉑、氯化鉑、氯鉑酸、氯亞鉑酸、氯鉑酸銨、氯亞鉑酸銨、二氯四銨合鉑以及它們的混合物的水溶液作為催化活性金屬的前體；另外，可以加入 Cu、Zn、Sn、Pb、Fe 以及它們的混合物作為促進劑以調節所述催化活性金屬的加氫活性，其含量基於催化劑的總重量低於 1wt%，優選低於 0.6wt%。

另外，本發明還提供一種由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法，其包括以下步驟：

(a) 將氫氣和沸點為 30-250°C 的烴類原料通入至少一個反應區中；

(b) 在反應區內，在本發明的催化劑存在下，使烴類原料中的重質芳烴發生加氫脫烷基反應和/或與輕質芳烴發生烷基轉移反應，使輕質芳烴發生異構化反應，和使非芳烴發生加氫裂解反應，使所述烴類原料轉化為富含苯、甲苯和二甲苯的輕質芳烴和輕質烷烴組分的流出物；和

(c) 使所述流出物順序通過汽-液分離和蒸餾，以分別回收所述輕質芳烴和輕質烷烴，而分離出的重質餾分迴圈回反應區進一步反應。

對於本發明的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法，其中：

在步驟(a)中，所述烴類原料通入反應區的重時空速為 0.5-10 小時⁻¹，優選為 1-4 小時⁻¹，和氫氣與烴類原料的莫耳比為 0.5:1-10:1，優選為 2:1-8:1，其中所述烴類原料選自重整產品、裂解汽油、石腦油及它們的混合物；

在步驟(b)中，所述反應的溫度為 250-600°C，優選為 300-500°C，和所述反應的壓力為 0.5-5.0MPa，優選為 2.0-4.0MPa；和

在步驟(c)中，使所述流出物通過汽-液分離器，以獲得包含氫氣、甲烷、乙烷和 LPG 的第一塔頂物流與包含芳烴組分及殘餘氫氣和非芳烴組分的第一塔底物流，從第一塔

頂餾分中回收 LPG；和使第一塔底物流通入蒸餾塔，以獲得包含殘餘氫氣和非芳烴組分的第二塔頂物流與包含芳烴組分的第二塔底物流，從第二塔頂物流中進一步回收 LPG，及從第二塔底物流中回收芳烴組分。

在本發明的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法中，可通過選擇原料或調整原料的組成來獲得目標產物，例如爲了提高芳烴產率，可以使用芳烴組分含量高的原料如重整產品和裂解汽油，而爲了主要獲得 LPG，則可以使用非芳烴組分含量高的原料如石腦油。

在本發明的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法中，在本發明催化劑存在下，非芳烴組分的加氫裂解反應與芳烴組分的加氫脫烷基、烷基轉移及異構化反應同時進行，通過這些反應，可以獲得苯、甲苯和二甲苯(BTX)，它們是重要的石油化工有機原料；同時，包括 LPG 在內的輕質烷烴作爲副產物產生。

在本發明的由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法中，對於步驟(b)中所發生的反應，其中加氫裂解反應是最重要的，這是因爲所述烴類原料中的非芳烴經加氫裂解轉化爲富含 LPG 的輕質烷烴，因此不再需溶劑抽提等來分離芳烴與非芳烴；此外，加氫脫烷基、烷基轉移及異構化反應使所述烴類原料中的芳烴組分升級，例如，用作燃料油的 C_9^+ 芳烴組分可通過脫烷基反應轉化爲苯、甲苯和二甲苯(BTX)，苯與 C_9^+ 芳烴之間的烷基轉移反應可以產生甲苯和二甲苯，而 C_8 芳烴還可以發生異構化反應；另外，在加

氫裂解和脫烷基反應過程中，可能會產生諸如乙烯、丙烯等烯烴中間體，但這些烯烴中間體會迅速加氫至飽和，從而防止烯烴聚合促使焦炭形成導致催化劑失活，並且防止烯烴與輕質芳烴發生烷基化反應導致產物中芳烴組分的性質變差。

【實施方式】

下面通過非限定性實施例進一步詳細描述本發明。

實施例 1

將四丙基氫氧化銨(TPAOH)溶液、正矽酸四乙酯(TEOS)和水按照 $(\text{TPA})_2\text{O}:5.5\text{TEOS}:90\text{H}_2\text{O}$ 的莫耳比混合攪拌均勻，在 80°C 下老化回流三天得到 ZSM-5 晶種導向劑。稱取 180 克白碳黑、10 克田菁粉、含 19.7 克鋁酸鈉的水溶液和 40 克 ZSM-5 晶種導向劑，再加入 230 克矽溶膠(40wt%)和適量水，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。反應釜中預先加入 35 克乙二胺和 5 克蒸餾水的混合物，將 150 克上述製備的圓柱狀前體置於反應釜中多孔不銹鋼網上方，然後密封反應釜，在 160°C 下進行氣固相處理 5 天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550°C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-5 沸石，經測定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 54.6 和抗壓強度為 50N/mm。然後該無黏結劑 ZSM-5 沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過浸漬法負載 0.15wt%Pd 和 0.15wt%Pt，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 A。

實施例 2

將 100 克白碳黑和 20 克超穩 Y 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 16) 與 20 克來自實施例 1 的 ZSM-5 晶種導向劑混合，加入含 26 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液以調整矽鋁比，再加入 150 克矽溶膠 (40wt%)，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。反應釜中預先加入 34 克乙胺和 5 克蒸餾水的混合物，將 100 克上述製備的圓柱狀前體置於反應釜中多孔不銹鋼網上方，然後密封反應釜，在 180°C 下進行氣固相處理 5 天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550°C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-5/USY 混晶沸石，XRD 定量分析確定其中 ZSM-5 沸石和 USY 沸石的含量分別為 91wt% 和 9wt%，經測定其中 ZSM-5 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 68.1 和焙燒產物的抗壓強度為 85N/mm，和 SEM 表徵表明其中 ZSM-5 與 USY 沸石交錯生長。然後該無黏結劑 ZSM-5/USY 混晶沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-5/USY 混晶沸石上通過離子交換負載 0.3wt%Pd，然後在 400°C 煅燒 4 小時，製得催化劑 B。

實施例 3

將 180 克白碳黑和 140 克 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 20) 與 40 克來自實施例 1 的 ZSM-5 晶種導向劑混合，加入含 110 克 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液以調整矽鋁比，再加入 220 克矽溶膠 (40wt%)，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。

反應釜中預先加入 40 克乙胺和 5 克蒸餾水的混合物，將 100 克上述製備的圓柱狀前體置於反應釜中多孔不銹鋼網上方，然後密封反應釜，在 150°C 下進行氣固相處理 7 天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550°C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-5/ β 混晶沸石，XRD 定量分析確定其中 ZSM-5 沸石和 β 沸石含量分別為 70.5wt% 和 29.5wt%，經測定其中 ZSM-5 沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 26.5 和焙燒產物抗壓強度為 87N/mm，和 SEM 表徵表明其中 ZSM-5 與 β 沸石交錯生長。然後該無黏結劑 ZSM-5/ β 混晶沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-5/ β 混晶沸石上通過離子交換負載 0.10wt%Pd 和 0.10wt%Pt，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 C。

實施例 4

在實施例 1 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.20wt%Pt 和 0.15wt%Cu，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 D。

實施例 5

將 120 克白碳黑、5 克田菁粉和 22.4 克鋁酸鈉 (Al_2O_3 含量為 43wt%) 與 200 克 β 沸石 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 30) 混合，再加入 300 克矽溶膠 (40wt%)，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。將 60 克上述製備的圓柱狀前體與 83 克 13wt% 的

四乙基氫氧化銨(TEAOH)溶液的混合物置於晶化釜中在 145 °C 下進行水熱處理四天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550 °C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 β 沸石，經測定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 40 和抗壓強度為 58N/mm。然後該無黏結劑 β 沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 β 沸石上通過離子交換負載 0.15wt%Pd 和 0.15wt%Pt，然後在 400 °C 煨燒 4 小時，製得催化劑 E。

實施例 6

將 180 克白碳黑、12 克田菁粉和 50 克含矽擬薄水鋁石粉(SiO_2 含量為 26wt%， Al_2O_3 含量為 44wt%，和 H_2O 含量為 30wt%)與 21 克氫氧化鈉、60 克絲光沸石($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 20)和 550 克矽溶膠(40wt%)混合，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。將 60 克上述製備的圓柱狀前體與 120 克 2.5wt%的氫氧化鈉溶液的混合物置於晶化釜中在 160 °C 下進行水熱處理三天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550 °C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑絲光沸石，經測定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 30 和抗壓強度為 65N/mm。然後該無黏結劑絲光沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑絲光沸石上通過離子交換負載 0.15wt%Pd 和 0.15wt%Pt，然後在 400 °C 煨燒 4 小時，製得催化劑 F。

實施例 7

將四丁基氫氧化銨(TBAOH)溶液、正矽酸四乙酯(TEOS)和水按照 $(TBA)_2O:6.22TEOS:163H_2O$ 的莫耳比混合攪拌均勻，在 $95^{\circ}C$ 下老化回流三天得到 ZSM-11 晶種導向劑。稱取 200 克白碳黑、12.5 克田菁粉、36 克含矽擬薄水鋁石粉(SiO_2 含量為 26wt%， Al_2O_3 含量為 44wt%，和 H_2O 含量為 30wt%)和 51 克 ZSM-11 晶種導向劑，加入含 20 克 NaOH 的水溶液，再加入 475 克矽溶膠(40wt%)，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。將 40 克上述製備的圓柱狀前體與 80 克 8wt%的四丁基氫氧化銨(TBAOH)溶液的混合物置於晶化釜中在 $160^{\circ}C$ 下進行水熱處理三天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 $550^{\circ}C$ 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-11 沸石，經測定其 SiO_2/Al_2O_3 莫耳比為 43 和抗壓強度為 55N/mm。然後該無黏結劑 ZSM-11 沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-11 沸石上通過浸漬法負載 0.15wt%Pd 和 0.15wt%Pt，然後在 $400^{\circ}C$ 煅燒 4 小時，製得催化劑 G。

實施例 8

將 200 克白碳黑和 80 克鈉型 ZSM-5 沸石(SiO_2/Al_2O_3 莫耳比為 60)混合，加入 26 克鋁酸鈉(Al_2O_3 含量為 43wt%)以調整矽鋁比，再加入 45 克來自實施例 1 的 ZSM-5 晶種導向劑，再加入 410 克矽溶膠(40wt%)和 30 克水，然後混捏和乾燥得到圓柱狀前體。反應釜中預先加入 34 克乙胺和 5 克

蒸餾水的混合物，將 100 克上述製備的圓柱狀前體置於反應釜中多孔不銹鋼網上方，然後密封反應釜，在 180°C 下進行氣固相處理 5 天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550°C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-5 沸石，經測定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 56 和抗壓強度為 110N/mm。然後該無黏結劑 ZSM-5 沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.04wt%Pd 和 0.04wt%Pt，然後在 430°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 H。

實施例 9

在實施例 8 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.04wt%Pt 和 0.13wt%Pb，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 I。

實施例 10

在實施例 8 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.01wt%Pt 和 0.03wt%Sn，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 J。

在固定床反應器中對上述催化劑 A-J 進行性能測試，測試條件如下：

烴類原料組成 (wt%)：C_6 非芳烴 3.99，C_{6-8} 非芳烴 3.563，C_{6-8} 芳烴 71.662(其中乙苯 5.14，和二甲苯 9.142)，C_9 15.471(其中茚滿 (indane) 2.466)，和 C_{10}^+ 5.314(其中四

氫雙環戊二烯 4.481)；和

工藝條件：氫氣壓力 3.0MPa， H_2 /油體積比 400，入口溫度 400°C，和重時空速 WHSV 2.0-4.0 小時⁻¹。

反應結果列於表 1 中。

表 1 催化劑性能測試結果

催化劑	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
WHSV/h ⁻¹	3.7	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	
反應 產物 分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	14.90	14.31	13.25	13.53	13.98	14.40	15.02	15.50	13.78	13.27
	C ₆₋₈ 芳烴	79.48	78.65	75.86	76.08	78.99	79.21	81.92	82.05	82.4	81.0
	C ₆₋₈ 非芳烴	0.18	0.095	0.37	0.23	0.27	0.18	0.056	0.051	0.015	0.03
	C ₉	3.50	3.87	4.02	3.45	3.78	3.21	2.95	2.78	2.56	3.56
	乙苯	0.69	1.50	2.80	2.20	3.20	2.9	0.90	0.95	0.80	1.20
	二甲苯	11.38	11.72	10.58	11.26	12.05	12.10	11.80	11.72	11.50	12.0
C ₆₋₈ 非芳烴轉化率(%)	94.95	97.00	89.62	93.54	92.42	94.95	98.43	98.57	99.6	99.2	
C ₉ 轉化率(%)	77.38	75.00	74.02	77.70	75.57	79.25	80.93	82.03	83.45	76.99	

對比例 1-2

分別用二氧化矽和氧化鋁作為黏結劑對氫型 ZSM-5 沸石原粉(SiO_2/Al_2O_3 莫耳比為 60)成型，乾燥，然後在 550°C 下焙燒 4 小時，得到含有 28.6wt% 二氧化矽黏結劑的成型氫型 ZSM-5 沸石和含有 34.4wt% 氧化鋁黏結劑的成型氫型 ZSM-5 沸石。在上述兩種氫型 ZSM-5 沸石上通過浸漬均負載 0.04wt%Pt 和 0.13wt%Pb，然後在 450°C 煅燒 4 小時，製得催化劑 R 和 S。

在固定床反應器中對上述催化劑 R-S 進行性能測試，原料和測試條件同實施例 9。

反應結果列於表 2 中。

表 2 催化劑性能結果

催化劑		R	S
反應產物分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	11.22	13.83
	C ₆₋₈ 芳烴	74.82	75.02
	C ₆₋₈ 非芳烴	0.27	0.18
	C ₉	8.37	6.89
	乙苯	4.12	3.6
	二甲苯	9.32	9.18
C ₆₋₈ 非芳烴轉化率(%)		92.42	94.95
C ₉ 轉化率(%)		45.90	55.46

由表 1-2 的資料可以看出，在相同的工藝條件下，與現有技術的含黏結劑的沸石基催化劑相比，本發明的基於無黏結劑沸石的催化劑明顯具有更好的加氫脫烷基活性和裂解活性，具體為 C₉ 轉化率更高。

實施例 11

在實施例 1 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.04wt%Pt 和 0.13wt%Sn，然後在 450°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 K。

實施例 12

在實施例 1 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.5wt%Pd，然後在 450°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 L。

實施例 13

在實施例 1 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離

子交換負載 0.04wt%Pd 和 0.04wt%Pt，然後在 450°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 M。

在固定床反應器中對上述催化劑 K-M 進行性能測試，測試條件如下：

烴類原料組成 (wt%)：<C₆ 非芳烴 2.33，C₆₋₈ 非芳烴 2.393，C₆₋₈ 芳烴 76.578(其中乙苯 6.748，和二甲苯 8.884)，C₉ 12.49(其中節滿 3.425)，C₁₀⁺ 6.206 (其中四氫雙環戊二烯 3.318)，溴值 14.00 克 Br₂/100 克原料，和硫含量 105ppm；和

工藝條件：氫氣壓力 3.0MPa，H₂/油體積比 500，入口溫度 350-370°C，和重時空速 WHSV 2.0-5.0 小時⁻¹。

反應結果列於表 3 中，結果表明，對於含有硫和不飽和組分的原料，利用本發明的催化劑也可以達到很好的 C₉ 轉化率。

表 3 催化劑性能測試結果

催化劑		K	L	M
入口溫度 °C		350	370	370
WHSV/h ⁻¹		4.2	2.1	2.1
反應 產物 分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	10.14	8.93	9.59
	C ₆₋₈ 芳烴	84.21	81.12	82.78
	C ₆₋₈ 非芳烴	0	0.12	0
	C ₉	2.78	3.98	2.98
	乙苯	1.88	2.51	1.68
	二甲苯	9.69	8.96	9.07
C ₆₋₈ 非芳烴轉化率(%)		100	94.98	100
C ₉ 轉化率(%)		77.74	68.13	76.14

實施例 14

在實施例 8 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.05wt%Pt 和 0.08wt%Zn，然後在 400°C 煨燒 4

小時，製得催化劑 N。

實施例 15

將 40 克在實施例 7 中製備的圓柱狀前體與 80 克含有 5wt% 四丁基氫氧化銨 (TBAOH) 和 3wt% 四丙基氫氧化銨 (TPAOH) 的溶液的混合物置於晶化釜中在 170°C 下進行水熱處理三天。產物用蒸餾水洗滌並乾燥後，在空氣氣氛中於 550°C 焙燒。XRD 表徵顯示焙燒產物為無黏結劑 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石，經測定其 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比為 42.9 和抗壓強度為 62N/mm。然後該無黏結劑 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石通過與硝酸銨溶液離子交換和焙燒轉化為氫型沸石。在氫型無黏結劑 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石上通過浸漬法負載 0.05wt%Pt 和 0.08wt%Zn，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 O。

在固定床反應器中使用上述催化劑 N-O 連續運行 1000 小時，進行性能測試，測試條件如下：

烴類原料組成(wt%)：<C₆ 非芳烴 0.144，C₆₋₈ 非芳烴 2.985，C₆₋₈ 芳烴 52.098(其中乙苯 8.145，和二甲苯 9.892)，C₉ 30.069(其中節滿 8.084)，和 C₁₀⁺ 14.704(其中四氫雙環戊二烯 3.408)；和

工藝條件：氫氣壓力 3.0MPa，H₂/油體積比 500，入口溫度 380°C，和重時空速 WHSV 2.1 小時⁻¹。

運行 1000 小時後的反應結果列於表 4 中。

表 4 催化劑性能測試結果

催化劑		N	O
反應產物分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	18.56	20.43
	C ₆₋₈ 芳烴	71.30	72.54
	C ₆₋₈ 非芳烴	0.26	0.10
	C ₉	4.17	2.73
	乙苯	0.42	0.36
	二甲苯	17.17	10.02
C ₆₋₈ 非芳烴轉化率(%)		91.29	96.65
C ₉ 轉化率(%)		86.13	90.92

由表 4 可以看出，對於本發明的催化劑，當採用 Zn 作為促進劑時，可以達到更高的 C₉ 轉化率，當採用 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石時，則可以進一步改進 C₉ 轉化率。

實施例 16

在實施例 8 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.35wt%Pd 和 0.60wt%Zn，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 P。

在固定床反應器中對催化劑 P 進行性能測試，測試條件如下：

烴類原料組成(wt%)： C₆₋₈ 芳烴 11.552(其中乙苯 2.367，和二甲苯 9.185)，C₉ 66.203(其中節滿 17.154)，和 C₁₀⁺ 22.245(其中四氫雙環戊二烯 15.155)；和

工藝條件：氫氣壓力 3.0MPa，H₂/油體積比 800，入口溫度 380°C，和重時空速 WHSV 2.0 小時⁻¹。

反應結果列於表 5 中。

實施例 17

在實施例 8 製備的氫型無黏結劑 ZSM-5 沸石上通過離子交換負載 0.04wt%Pt、0.12wt%Pd 和 0.20wt%Zn，然後在 400°C 煨燒 4 小時，製得催化劑 Q。

在固定床反應器中使用催化劑 Q 進行性能測試，測試條件如下：

烴類原料組成(wt%)：C₆₋₈芳烴 11.704(其中乙苯 2.121，和二甲苯 9.031)，C₉ 62.627(其中茚滿 16.546)，和 C₁₀⁺ 25.669(其中四氫雙環戊二烯 16.702)；和

工藝條件：氫氣壓力 3.0MPa，H₂/油體積比 800，入口溫度 380°C，和重時空速 WHSV 2.0 小時⁻¹。

反應結果列於表 5 中。

表 5 催化劑性能測試結果

催化劑		P	Q
反應產物分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	33.938	38.404
	C ₆₋₈ 芳烴	56.875	54.904
	C ₆₋₈ 非芳烴	0	0
	C ₉	3.977	4.318
	C ₁₀ ⁺	5.21	2.374
	乙苯	0.675	0.205
	二甲苯	14.029	16.306
	茚滿	0.058	0
	四氫雙環戊二烯	0.257	0.206
C ₉ 轉化率(%)		93.99	93.10

實施例 18

利用實施例 14 中製備的催化劑 N 在固定床反應器中連續運行 1500 小時，進行性能測試，其中原料和測試條件同實施例 17。

運行 1500 小時過程中不同時間點的反應結果列於表 6 中。

表 6 催化劑性能結果

運行時間/h		384	826	1450
反應產物 分佈 (wt%)	<C ₆ 非芳烴	26.012	25.859	30.23
	C ₆₋₈ 芳烴	58.495	57.196	57.006
	C ₆₋₈ 非芳烴	0	0	0
	C ₉	7.249	7.575	6.594
	C ₁₀ ⁺	8.244	9.370	6.170
	乙苯	0.228	0.164	0.143
	二甲苯	16.657	17.061	17.554
	節滿	0.182	0.183	0.075
	四氫雙環戊二烯	4.293	5.077	2.917
C ₉ 轉化率(%)		88.42	87.90	89.47

由表 5-6 可以看出，本發明的催化劑對於重質芳烴組分含量較高的原料也能達到很好的轉化，而且穩定性良好。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

103年5月29日修(更)正替換頁

第 097127136 號申請案替換頁(103.05 修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種用於由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的催化劑，其包含在無黏結劑沸石上負載的 Pt 和/或 Pd 金屬組分，其中基於催化劑的總重量，所述 Pt 和/或 Pd 金屬組分的含量為 0.01-0.8wt%，其中所述無黏結劑沸石是指成型沸石顆粒中不含惰性黏結劑，和所述無黏結劑沸石選自 ZSM-5/USY 混晶沸石、ZSM-5/ β 混晶沸石、或 ZSM-5/ZSM-11 共晶沸石。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之催化劑，其中所述 Pt 和/或 Pd 金屬組分的含量為 0.01-0.5wt%。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之催化劑，還含有選自 Cu、Zn、Sn、Pb、Fe 及它們的混合物的促進劑，其含量基於催化劑的總重量低於 1wt%。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述之催化劑，其中所述促進劑的含量基於催化劑的總重量低於 0.6wt%。
5. 依據申請專利範圍第 4 項所述之催化劑，其中所述促進劑選自 Zn、Sn、Pb 及它們的混合物。
6. 依據申請專利範圍第 5 項所述之催化劑，其中所述促進劑為 Zn。
7. 依據申請專利範圍第 1-6 項之任一項所述之催化劑，其中所述無黏結劑沸石的二氧化矽/氧化鋁莫耳比為 10-200。
8. 依據申請專利範圍第 7 項所述之催化劑，其中所述無黏結劑沸石的二氧化矽/氧化鋁莫耳比為 20-100。

103年5月29日修(更)正替換頁

第 097127136 號申請案替換頁(103.05 修正)

9. 一種由烴類原料生產輕質芳烴和輕質烷烴的方法，其包括以下步驟：
- (a) 將氫氣和沸點為 30-250°C 的烴類原料通入至少一個反應區中；
- (b) 在反應區內，在如申請專利範圍第 1-8 項之任一項的催化劑存在下，使烴類原料中的重質芳烴發生加氫脫烷基反應和/或與輕質芳烴發生烷基轉移反應，使輕質芳烴發生異構化反應，和使非芳烴發生加氫裂解反應，使所述烴類原料轉化為富含苯、甲苯和二甲苯的輕質芳烴和輕質烷烴組分的流出物；和
- (c) 使所述流出物順序通過汽-液分離和蒸餾，以分別回收所述輕質芳烴和輕質烷烴，而分離出的重質餾分迴圈回反應區進一步反應。
10. 依據申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中在步驟(a)中所述烴類原料通入反應區的重時空速為 0.5-10 小時⁻¹，和氫氣與烴類原料的莫耳比為 0.5:1-10:1。
11. 依據申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中在步驟(a)中所述烴類原料通入反應區的重時空速為 1-4 小時⁻¹，和氫氣與烴類原料的莫耳比為 2:1-8:1。
12. 依據申請專利範圍第 9-11 項之任一項所述之方法，其中在步驟(b)中的反應溫度為 250-600°C，和反應壓力為 0.5-5.0MPa。
13. 依據申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中在步驟(b)中的反應溫度為 300-500°C，和反應壓力為 2.0-4.0MPa

107年5月29日修(更)正替換頁

第 097127136 號申請案替換頁(103.05 修正)

14. 依據申請專利範圍第 9-11 項之任一項所述之方法，其中所述煙類原料選自重整產品、裂解汽油、石腦油及它們的混合物。
15. 依據申請專利範圍第 9-11 項之任一項所述之方法，其中在步驟(c)中，使所述流出物通過汽-液分離器，以獲得包含氫氣、甲烷、乙烷和 LPG 的第一塔頂物流與包含芳烴組分及殘餘氫氣和非芳烴組分的第一塔底物流，從第一塔頂物流中回收 LPG；和使第一塔底物流通入蒸餾塔，以獲得包含殘餘氫氣和非芳烴組分的第二塔頂物流與包含芳烴組分的第二塔底物流，從第二塔頂物流中進一步回收 LPG，及從第二塔底物流中回收芳烴組分。