

212143

公告本

申請日期	81 年 11 月 3 日
案 號	81108768
類 別	B01J 21/02

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明 專利 說明 書
新型

一、發明 創作名稱	中 文	產製改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁之方法，以及藉使用此晶狀矽酸鋁來轉化烴類之方法
	英 文	A method for preparing an improved, metal-loaded crystalline aluminosilicate and a process for conversion of hydrocarbons by using the same
二、發明人	姓 名	(1) 飯野明 (2) 仲井敏
	籍 貫 (國籍)	(1) 日本 (2) 日本 (1) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内
	住、居所	(2) 日本國千葉縣袖ヶ浦市上泉一二八〇番地 出光興産株式会社内
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 出光興産股份有限公司 出光興産株式会社
	籍 貫 (國籍)	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區丸の内三丁目一番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 出光昭介

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

(a) 發明範疇

本發明有關一種改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁的製法，尤其是觸媒功能，諸如酸性質，經改良者，且有關一種烴之轉化法，其藉使用該改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁為載體組份製得之改良型觸媒而改良反應中之性能。

本發明方法所製之改良型，載荷金屬晶狀矽酸鋁適用為可用於烴轉化反應之觸媒，其包括烴之催化裂解，氫處理，選擇性異構化，烷基化或脫氫，或作為彼觸媒之載體組份。尤其，其可有利地用為對烴之加氫裂解，其過度或過深裂解之抑制有作用的觸媒所用之載體材料。此外，本發明之烴轉化法用用於由各種烴得到期望之有用烴的各種轉化法中，尤其是由沸石相當高之烴蒸餾物，諸如大氣殘留物及真空殘留物，藉充分批低輕餾物，諸如石腦油蒸餾物及氣體蒸餾物，之形成而產製高產率之中餾物。

(b) 先前技藝之描述

目前為止，載荷金屬之晶狀矽酸鋁，其為晶狀矽酸鋁，諸如沸石，且載荷有適當之金屬組份，已用為烴之加氫裂解用之觸媒或彼觸媒之載體組份。而且，此種載荷金屬之晶狀矽酸鋁有廣泛之用途，不僅用為加氫裂解之觸媒，亦用為不同烴轉化反應所用者，例如，催化裂解，氫處理，異構化，脫氫或烷基化，或作為彼觸媒之載體組份，其中，其依不同方式製備或改善其應用範疇中之金屬組份量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

而製得。先前技藝中，雖已使用各種製備彼種載荷金屬之晶狀矽酸鋁，諸如載荷金屬之沸石的方法，但其通常使用已知載荷法，諸如離子交換法，浸透或浸漬法，將所需之金屬化合物澱積於晶狀矽酸鋁上或摻入其中，諸如鈉型或質子型沸石，以得到觸媒或載體用之材料，然後滲以粘合劑，諸如鋁膠，接著在需要之適當條件下煅燒。所製之包括載荷金屬晶狀矽酸鋁所用之材料在某些情況下，原狀或以適當預處理活化後，諸如還原後，用為所需反應之觸媒。其他情況下，當用為觸媒載體時，再於其表面上澱積適當之活性金屬組份，並用於所需之反應中。例如，包括週期表 V I A 族之金屬，諸如 M o 或 W，及 V I I I 族金屬，諸如 N i 或 C o，彼二者皆承載於上述以習用方式製自載荷金屬晶狀矽酸鋁之載體上，之特定之載體上觸媒已知對沸石極高之烴餾物，諸如大氣殘留物及真空殘留物，之加氫裂解具高活性。

但是，若此種加氫裂解觸媒是使用以習用法製得之載荷金屬晶狀矽酸鋁為載體組份所製得，則常使烴過度或深度裂解。此因，例如，習用觸媒，尤其是觸媒中用為載體組份之載荷金屬晶狀矽酸鋁，之酸強度或酸度太高。因此，雖然此種觸媒在總反應中為高活性，但若在主要目的是由沸點極高之烴蒸餾物產製有用之中餾物，諸如煤油及氣油餾份之加氫裂解程序中使用此種習用觸媒，則會有形成大量輕餾物，諸如石腦油餾份及氣體餾份之問題，使得所需之中餾物的產率不足。此外，因為此種以習用方法製得之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

載荷金屬之晶狀矽酸鋁通常太酸（除非改良其酸性質），故當觸媒欲用於具良好選擇性及安定性之烴轉化反應，諸如異構化，催化裂解，烷基化及脫氫中時，其不適於作為觸媒組份，或作為其載體。因此，改良此種上述載荷金屬之晶狀矽酸鋁或其先質晶狀矽酸鋁本身之酸性質（尤其是降低其酸度或控制其酸強度）以諸如抑制過度或深度裂解得到選擇性之改良，或抑制焦沈積而改善觸媒壽命或操作安定性，是極重要者。

目前，為改善酸性質，一般進行加氫熱處理，尤其是高溫蒸汽處理以將晶狀矽酸鋁改質。例如，有人提出烴料之加氫裂解法，其中加氫裂解是使用藉自身汽蒸技術（藉增加溫度使物質中所含之水，諸如結晶水，產生蒸汽，而對固體對進汽蒸之技術）將 $\text{NH}_4 - \text{Y}$ 型沸石改質製得之觸媒進行，接著以酸性鋁鹽之溶液處理（U. S. P. 4, 415, 519之說明書）。此外，有人提出烴之加氫裂解法，其中使用經汽蒸之沸石本身作為觸媒進行加氫裂解以增進中餾物之產率（日本專利申請案Kokoku-Koho（公告）59-4474）。而且，在日本專利Kokoku-Koho（公告）61-24433之說明書中描述一種使用由經汽蒸之沸石與鐵化合物溶液接觸所得之載荷鐵之沸石為觸媒，將蒸餾剩餘油加氫裂解的方法。

此種加氫熱處理中，酸度之減少以及酸強度之改變是由晶狀矽酸鋁之脫鋁所致。但是，在此種藉加氫熱處理改善酸性質之習用方法中，因為晶狀矽酸鋁應在嚴刻條件下

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

，即在高溫蒸汽下處理以脫鋁，故易破壞結晶結構，因而易破壞晶狀矽酸鋁之特有催化性質，且易有在加氫裂解時催化性能降低之問題。此外，此種習用法中另有以下問題。即，通常很難找到將晶狀矽酸鋁充分脫鋁但不破壞其結晶結構之條件。即使可能，但因此種特定脫鋁需要極精確地控制操作條件，故操作必然複雜。而且，因為以加氫熱處理脫鋁需於高溫進行，故需損耗大量能源，因而使產製成本變高。

總之，此種加氫熱處理是目前公認改善晶狀矽酸鋁或由彼衍生之載荷金屬晶狀矽酸鋁之酸性質最有保障之方法。但是，即使精確且適當地得到所需之酸性質改良，習用法仍有其他嚴重之問題存在，諸如難以穩定地產製可信之產物，需要複雜之操作及產製此種產物之成本高。

本發明即就以上狀況完成。

發明總論

本發明提出一種改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁之實用製法。此法優點為，可在低成本下輕易且適當地改善載荷金屬之晶狀矽酸鋁之催化性質，諸如酸性質（有關酸強度及酸度之性質），可以簡單操作廣泛且穩定地控制，使得當使用形成之改良型載荷金屬晶狀矽酸鋁用為觸媒之主組份，或作為其載體組份時，亦可增進催化性質，使形成之觸媒在用於各種烴轉化程序時，亦可具充分之催化活性及選擇性，尤其是由沸點極高之烴餾物，諸如大氣殘留物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

及真空殘留物，在高產率下選擇性地產製中餾物，諸如煤油餾份及氣油餾份，並抑制過度或過深裂解成石腦油餾份或氣體餾物，之選擇性加氫裂解法。因此，本法所製之改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁可有利地用為此觸媒之組份或為其載體之組份。

本發明另一方面有關一種烴之轉化法，此法利用由上述方法所製之改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁所得且性質，諸如酸性質經改良之觸媒，使此法為有利用之烴—加氫裂解法，尤其是由沸點極高之烴餾物，諸如大氣殘留物及真空殘留物，在高產率且抑制過度或深度裂解成石腦油餾或氣體餾物之下簡易穩定地產製中餾物，諸如煤油餾份及氣油餾份之烴—加氫裂解法，或其他各種烴轉化法。

為達成以上標的，本發明者徹底研究發展一種改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁之有效製法，該觸媒可有效地用為烴轉化觸媒之組份或其載體組份，且適於製備在烴—加氫裂解法，尤其是由高沸點烴餾物，諸如大氣殘留物及真空殘留物，在較佳產率且抑制過度或深度形成石腦油餾份或氣體餾物之下，產製中餾物，諸如煤油餾份或氣油餾份之烴加氫裂解法中或在其他各種烴轉化反應中，諸如催化裂解，烷基化，異構化或加氫處理中同時具高催化活性及充分選擇性之觸媒，其中該改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁可由簡單操作在低成本下以該法輕易且穩定地製得。就吾人研究之結果，吾人認為，為得到此種至少高催化活性之轉化觸媒，載荷金屬之晶狀矽酸鋁至少必需有充分之酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (6)

功能，此外當用為觸媒組份時，其需含有充分氫化活性之金屬組份。吾人認為若發展一種方法，其，即使無習用之汽蒸處理，仍可改善將特定過渡金屬組份載荷於天然或合成晶狀矽酸鋁上或中所得之載荷金屬之晶狀矽酸鋁的酸性質（控制酸強度並減少酸度），則可達到以上標的。因此，吾人徹底研究以發展一種改善其酸性質之有效方法。研究之結果，吾人發現載荷金屬之晶狀矽酸鋁的酸性質可藉與鹼金屬鹽及／或鹼土金屬鹽接觸，即藉極簡單之操作，而輕易改善或廣泛控制至所需之程度。而且，吾人確定此種經改良之載荷金屬之晶狀矽酸鋁，其為已改善催化性質，諸如酸性質者，可用為烴轉化觸媒之組份或其載體組份，其中其可就原狀或形成具所需形狀及大小之材料，或依需要在其上或其中載荷適當之其他金屬組份以得此種觸媒或載體而使用，且所製之烴轉化觸媒可用於各烴－轉化法，尤其是選擇性烴－加氫裂化法，如上述者。

基於以上發現及事實，吾人終於完全了本發明。

即，本發明提出一種改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁的製法，其包括使載荷金屬之晶狀矽酸鋁與選自含有鹼金屬鹽，鹼土金屬鹽及其混合物之群之金屬鹽溶液接觸，該載荷金屬之晶狀矽酸鋁包括晶狀矽酸鋁及至少一種選自含有 Fe 氧化物，Ni 氧化物，Co 氧化物，Cu 氧化物，Mo 氧化物，W 氧化物，Mn 氧化物，Cr 氧化物，Pd 氧化物，Pt 氧化物及其混合物之群之過渡金屬氧化物，該過渡金屬氧化物承載於晶狀矽酸鋁上或摻於其中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝訂線

五、發明說明(7)

此外，至於本發明方法所製之改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁的適當用途，本發明提出一種烴之轉化法，其包括使烴與烴轉化觸媒接觸，該烴轉化觸媒製自改良型之載荷金屬晶狀矽酸鋁。

發明較佳實例

本發明之製法中，多種晶狀矽酸鋁皆可用為如上載荷特定過渡金屬之晶狀矽酸鋁（以下，有時稱為晶狀矽酸鋁〔I〕），較佳者之 Na_2O 含量不多於2.4%重且 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 之莫耳比至少3.5。 Na_2O 含量多於2.4%重或 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比少於3.5之晶狀矽酸鋁，因為酸度不足，孔隙結構不適當或作為觸媒組份之安定性不足，可能難以製得在烴轉化，諸如烴之加氫裂解，中具充分高活性之觸媒，故不能達成本發明之標的。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比之特佳值通常為4.6或更大。

晶狀矽酸鋁〔I〕之特例包括合成及天然沸石，更精確之例包括合成沸石，例如，合成之faujasite型沸石，諸如Y型沸石，pentasyl-型沸石，諸如L-型沸石，絲光沸石及ZSM-5，天然faujasite及天然礦型沸石或晶狀矽酸鋁，諸如clinoptilolite。特佳者為Y型沸石。

此種晶狀矽酸鋁可為以汽蒸處理改良耐熱性或改變酸性質者。

此種晶狀矽酸鋁可個別或其二或多種組合，例如依需

五、發明說明(8)

要混合使用。此外，此種晶狀矽酸鋁可依需要含其他添加物，諸如粘合組份，只要可達本發明標的。

依本發明方法，使用包括上述晶狀矽酸鋁〔I〕及上述特定過渡金屬（即，至少一種選自含有Fe、Ni、Co、Cu、Mo、W、Mn、Cr、Pd及Pt之群之過渡金屬）之氧化物之載荷金屬之晶狀矽酸鋁（以下，有時稱為載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔II〕）並使載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔II〕與鹼金屬鹽及／或鹼土金屬鹽溶液（以下，有時稱為鹼鹽溶液）接觸而得到改良型之載荷金屬之晶狀矽酸鋁（以下，有時稱為載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔III〕）。

即，欲與鹼鹽溶液接觸之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔II〕為其中至少一種上述過渡金屬以氧化物形式載荷於晶狀矽酸鋁〔I〕上。此種經承載之過渡金屬氧化物不限於特定形式。即，已知過渡金屬之各種氧化形式在本文中應皆稱為其氧化物。此外，此種經承載之過渡金屬可能有特定或各種或混合價態（氧化數）。通常，作為此種經承載氧化物或混合氧化物之金屬氧化物組份之組成極複雜且多變。因為經承載氧化物或複合氧化物通常為組成不特定之組合形式，故金屬組份通常由簡單之金屬氧化物形式表示，諸如化學式 Me_xO_y ，尤其是在觸媒範疇中。依此習慣，將各種氧化物形式組合並以單一氧化物表示，本發明所用之過渡金屬氧化物可，例如，由 Me_xO_y ，式中Me為Fe、Ni、Co、Cu、Mo、W、Mn、Cr、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽⁹⁾

Pd 或 Pt, x 通常為 1 或 2, 且 y 通常為 1 或 3, 表示。例如, 鐵可為 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 形式, 或其混合形式, 諸如 Fe_3O_4 , 且此種鐵態依 Me_xO_y 表示法一般簡單示為 FeO 及 / 或 Fe_2O_3 。事實上, 經承載之過渡金屬在某些情況下可完全為氧化物, 或在其他情況下可部分為金屬態。

承載於載荷金屬之晶狀矽酸鋁 [I I] 之過渡金屬的較佳比例通常為 0.2 至 50% 重, 0.5 至 30% 重更佳, 基於載荷金屬之晶狀矽酸鋁 [I I] 之總重 (100% 重) 以過渡金屬之氧化物 (Me_xO_y) 決定。本文中, 假設過渡金屬各以 $Me_xO_y = Fe_2O_3, NiO, CoO, CuO, Cr_2O_3, MoO_3, WO_3, MnO_2, PdO$ 及 PtO 之形式承載, 計算承載比例 (% 重之值)。

載荷金屬之晶狀矽酸鋁 [I I] 由各種方法, 包括已知方法製得。因此, 將過渡金屬組份澱積於晶狀矽酸鋁 [I] 之方法無特定限制, 可用各種方法, 例如, 離子交換法, 浸潤法, 浸漬法, 吸附法, 捏和法或其組合法。適於澱積 Fe^{3+} (Fe_2O_3) 形式之鐵的方法為離子交換法, 其中使用 $Fe(NO_3)_3$ 之水溶液。此外, 對經承載之過渡金屬之氧化法無特定限制, 可用各種方法, 例如, 熱分解法或空氣煅燒法。較佳實例為一般之空氣煅燒法。若為離子交換法, 則移除過量金屬鹽溶液所得之漿液可原樣使用, 而不乾燥及煅燒漿液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

本發明方法重點之一為載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I〕之處理，其係使之與上述鹼鹽溶液（鹼鹽金屬及／或鹼土金屬鹽之溶液）接觸。

鹼金屬鹽中之鹼金屬包括Li、Na、K、Rb及Cs。其中，較佳者為Na及K，特佳者為Na。

鹼土金屬鹽中之鹼土金屬包括Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Ra。其中，較佳者為Mg、Ca、Sr及Ba，特佳者為Mg。

至於鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽，鹽種類（陰離子組份）不特別限制，一般適合之例包括鹵化物，諸如氯化物，無機酸鹽，諸如硫酸鹽及硝酸鹽，及有機酸鹽。特佳之鹼金屬鹽為NaCl，特佳之鹼土金屬鹽為MgCl₂。

鹼金屬溶液為至少一種選自含有上述鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽之群之金屬鹽的溶液。通常，適當鹼鹽溶液為水溶液。

欲與載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I〕接觸之鹼鹽溶液中鹼組份（鹼金屬鹽及／或鹼土金屬鹽）之濃度通常調整至鹼金屬離子及鹼土金屬離子之總濃度為0.01至10N，較好由0.05至5N。

用以處理載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I〕之鹼鹽溶液量通常為每1體積份數（表現體積）載荷金屬晶狀矽酸鋁〔I I〕固體顆粒1至100體積份數，較好4至50體積份數。

雖然欲與鹼鹽溶液接觸之固體顆粒之形狀及粒徑不特

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

別限制，但平均粒徑較好不大於 1.0 mm，0.2 mm 至 0.5 μ m 更佳，因為期望以漿態進行接觸。

可採用各種方法使載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I〕與鹼鹽溶液接觸，較佳者包括混攪法，浸漬法及浸潤法。

與鹼鹽溶液接觸之處理可在室溫至 100℃，較好 50 至 100℃ 之溫度適當地進行。接觸時間通常為即時至 10 小時、30 分鐘至 3 小時較佳。

藉與鹼鹽溶液接觸，因為控制酸強度及控制之（減低）之酸度，故可輕易改善載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I〕之催化性質，主要是其酸性質。所得之經改良，載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕具適當之酸強度及適當之酸度，使載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕在用於上述各種烴轉化中時保持高活性及充分改善之選擇性。

藉與鹼鹽溶液接觸處理後，經處理之固體依需要，例如，藉過濾，與溶液分離。若為浸潤法，則蒸發溶劑收集固體之經浸潤產物。雖然以鹼鹽溶液處理後所得之固體可原樣使用，但通常較好以水或溫水洗滌。

通常，所得之固體較好以一般方法乾燥並煅燒。乾燥溫度通常為 50 至 150℃。充分乾燥之時間約 1 至 10 小時。煅燒溫度通常 400 至 550℃。充分煅燒之時間約 30 分鐘至 6 小時。

因此，可製得標的之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕，即改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕。

藉本發明方法，因為可藉與鹼鹽溶液接觸之極簡單操

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

作廣泛控制載荷金屬之晶狀矽酸鋁之催化性質，諸如酸性質並將之改善至所需範圍，故可輕易製得等於或優於經汽蒸者，即使不採用習用汽蒸處理。因此，依本發明方法，載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕，其為具改良之催化性質，包括酸性質的載荷金屬之晶狀矽酸鋁，可在低成本下藉極簡單之操作有利且穩定地製得。

本發明方法所製之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕可原樣地用為各種反應之觸媒或觸媒之載體組份，或，例如，在使用適當之粘合組份，依一般方法形成期望形狀之觸媒材料或載體之後使用。依需要，其可另載荷適當之金屬組份以將其改質至適於特定反應之各種觸媒或觸媒組份。例如，在觸媒範疇中，其可適當地用為烴轉化，諸如上述之烴的加氫裂解之觸媒。當然，亦可用於觸媒範圍以外之範疇。

本發明之烴轉化法的特徵為使烴與烴轉化觸媒接觸，該觸媒以本發明方法製自改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁，即載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕。

烴轉化反應實例包括各種烴之加氫裂解，催化裂解，加氫處理，異構化，烷基化及脫氫。當然，本發明方法亦可為複合反應法，其包括二或多個此反應。特別適合於本發明方法之烴轉化實例為藉著充分抑低輕餾物，諸如石腦油餾份及氣體餾物之產生，即過度或深度裂解，由高沸點之烴餾物在高產率下產製中餾物，諸如煤油餾份及氣油餾份之加氫裂解法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

各種烴之轉化反應使用各種組成及形狀之轉化觸媒進行。本發明方法所用之觸媒是使用載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕製備。本發明方法中，載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕可就其用為觸媒或觸媒組份使用。但是，在許多情況下，在依一般方法，例如，使用適當之粘合劑組份，形成具所需形狀及所需組成之觸媒材料或載體後使用。成形時，載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕可另載荷適當之金屬組份以使形成之觸媒適於所需之用途。

如上述者，用以製備觸媒或載體組份之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕的形狀依所需之烴轉化法而定。

下文描述特別適於本發明烴轉化法之實例，即為高沸點烴餾物，諸如大氣殘留物或真空殘留物之加氫裂解。亦描述使用載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕製備加氫裂解用之加氫裂解觸媒之較佳實例。

高沸點之烴餾物用之觸媒（以下，有時稱為加氫裂解觸媒〔I V〕）可藉各種製備技術，包括已知技術製得，只要使用載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕為觸媒組份或載體組份。以下方法特別適於其製備。

首先，將載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕，較好在上述煅燒條件下經空氣煅燒者，形成載體，成形之載體接著載荷Ni及Co中至少一種及Mo與W中至少一種，製得期望之加氫裂解觸媒〔I V〕。

載體可依一般方法混合載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕與粘合劑組份，形成混合物，然後乾燥並煅燒成

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

形產物而適當地製備。

雖然載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕可含上述任一
種過渡金屬，但特佳之M e為F e，N i，C o或M o。
雖然欲與粘合劑組份混合之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔
I I I〕之粒徑無特定限制，但是平均粒徑之較佳範圍為
1.0 mm或更小，0.2 mm至0.5 μ m更佳。

粘合劑組份可為，例如，選自此範疇所習用者之任一
種，一般例包括耐火無機氧化物，諸如氧化鋁、氧化矽—
氧化鋁、氧化矽、氧化鋁—氧化硼及氧化鋁—氧化鈦，及
粘土。特佳者氧化鋁及主組份為氧化鋁者。欲用為粘合劑
組份之無機氧化物可為各種狀態，例如，水合物，氫氧化
物或烴氧化物，亦可為各種狀態之混合，例如，細粉漿，
凝膠，諸如水合膠，溶膠或水合物。例如，氧化鋁之適用
形式為氧化鋁凝膠。當與載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕
混合時，氧化鋁凝膠可與其他第三種添加組份，諸如氧
化矽組份、氧化硼組份、氧化鈦組份或氧化鋇組份混合。

此種粘合劑組份可個別或二或多種組合使用。依需要
，亦可添加其他添加物，諸如上述無機材料以外之粘合劑
組份，或各種粘合劑。

載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕及粘合劑組份之適
當混合比，前者通常為90至10%重，後者為10至
90%重，基於二者之總和。混合方法不特別限制，適當
例為濕式捏和法。

可使用各種方法，包括已知法，成型。成型載體之形

五、發明說明 (15)

狀不特別限制，較佳實例為 1 / 3 2 至 1 / 1 6 英吋大小之圓柱型或三葉型。

通常，較好將所得之成型載體乾燥，接著在適當溫度煅燒。充分乾燥之溫度及時間通常各為 5 0 至 3 0 0 °C 及 1 5 分鐘至 1 0 小時。例如，通常在 4 0 0 至 6 0 0 °C 溫度之空氣中將乾燥之載體煅燒 3 0 分至 6 小時。

加氫裂解觸媒，即適於高沸點烴餾物之加氫裂解之觸媒，可藉將鈷及 / 或鎳（組份 A）及鉬及 / 或鎢（組份 B）澱積於所得；較好經煅燒之載體上製得。組份（A）及組份（B）之組合物可相異，且組合物之例包括 Ni - W，Ni - Mo，Co - W，Co - Mo，Ni - Co - W，Ni - W - Mo 及 Co - Ni - Mo。

組份（A）及（B）之金屬組份可藉各種方法承載，包括已知方法。通常，可，例如，藉浸潤法或浸漬法將金屬化合物水溶液適當地澱積，接著乾燥並煅燒，將金屬化合物轉化成氧化物或複合氧化物。

可用各種化合物作為欲澱積之鉬化合物，較佳者包括 MoO_3 ，鉬酸及鉬酸鹽，諸如鉬酸鉍。可用各種化合物作為鎢化合物，較佳者包括 WO_3 ，鎢酸及鎢酸鹽，諸如鎢酸鉍。此種鉬化合物及鎢化合物可個別或二或多種組成混合物或化合物而使用。

可使用各種化合物為欲澱積之鈷化合物，較佳者包括硝酸鈷，乙酸鈷及酸式碳酸鈷。可用各種化合物為鎳化合物，較佳者包括硝酸鎳，乙酸鎳及酸式碳酸鎳。此種鈷化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明⁽¹⁶⁾

合物及鎳化合物可個別或二或多種組合成混合物或化合物使用。

通常，經承載之組份（A）之適當量（承載比），即鈷及／或鎳之總量，為0.5至10%重，較好2至6%重，基於觸媒重以對應之氧化物，NiO及CoO，決定。

通常，經承載之組份（B）之適當量（承載比），即鎢及／或鉬之總量，為7至30%重，較好10至20%重，基於觸媒重以對應之氧化物，WO₃及MoO₃，決定。

組份（A）及（B）之金屬化合物澱積後，所得之澱積物通常經乾燥且煅燒，得到加氫裂解觸媒〔IV〕。

較佳乾燥溫度通常為50至300℃。足以乾燥之時間通常為10分鐘至10小時。較佳煅燒溫度通常為400至600℃。充分煅燒之時間通常為30分鐘至6小時。

由此，得到加氫裂解觸媒〔IV〕，即適用於高沸點烴餾物之加氫裂解法之觸媒。

上述高沸點烴餾物之加氫裂解，其為本發明烴轉化法之較佳實例，適於使用以上述方式所製之加氫裂解觸媒〔IV〕進行。

用為原料油之高沸點烴餾物實例包括大氣殘留物，真空殘留物，真空氣油，重氣油，催化裂解油，溶劑脫瀝青油及催化裂解氣油。較佳原料油為大氣殘留物，且特佳例

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

為含至少 90% 重之沸點為 343℃ 或更高之餾物。此種烴餾物可個別或二或多種混合使用。依需要，亦可使用沸點集中之餾物。

雖然適於此種材料油之加氫裂解的反應條件通常依材料油之種類或性質而定且未能細述，以下條件至少可適用於大氣殘留物之加氫裂解，許多情況下，亦適用於其他材料油。

反應溫度之適當範圍通常為 310 至 430℃。通常，加氫裂解反應是在氫存在下進行，氫之分壓通常調整至 50 至 200 kg/cm²G。

至於反應系統，雖然可用非連續反應系，諸如分批法，但通常亦可用連續反應系，諸如固定床，流動床，移動床或沸騰床。適當之液體每小時空間速度 (LHSV)，其由原料油之進料速度及觸媒用量計算，通常為 0.1 至 3.0 hr⁻¹。

在上述條件下，可抑制各種原料油（高沸點之烴餾物）過度或深度裂解成石腦油餾份或氣體餾物，而在高產率下得到中餾物，諸如煤油餾物或氣油餾份。

可輕易以一般方法進行反應產物之後處理，諸如分離，收集及純化。未反應氫及部分產物油亦可依需要回流。觸媒活性低於預定值時，為重覆使用計，可進行再生處理。觸媒再生可採用一般方法輕易進行。

很明顯地，本發明方法所達之中餾物的選擇性改良是因使用加氫裂解觸媒 [IV]，其為使為用藉與鹼鹽溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

接觸而改良其催化性質，諸如酸性質，之載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕所製。事實上，當使用以同於製備載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I I〕之方式，除了不與鹼鹽溶液接觸外，製得之載荷金屬之晶狀矽酸鋁製備加氫裂解觸媒且所得之加氫裂解觸媒用於大氣殘留物等之加氫裂解時，因為過度或深度裂解產生之石腦油餾份及氣體餾物之產率增加，故中餾物，諸如煤油餾份及氣油餾份之產率降低。

某些情況下，對中餾物選擇性之改善亦可使用習用加氫裂解觸媒，其使用酸性質藉汽蒸處理改善之載荷金屬之晶狀矽酸鋁為載體組份製得，達成。但是，採用此種習用加氫裂解觸媒之加氫裂解法因上述緣故而不利。即，汽蒸處理牽涉到製備載荷金屬之晶狀矽酸鋁及由彼製得之觸媒之成本增加的問題，且不能確定穩定地改善。相對地，本發明方法中，因為催化性質，諸如酸性質，之改善可藉與鹼鹽溶液接觸之簡易操作達成，故高效觸媒可在低成本下穩定地製得。此者亦可使加氫裂解法比習用法更有利地進行。

因為上述加氫裂解以外之烴轉化反應亦可有本發明之優點，但本發明之烴轉化法優於習用法。

本發明實例說明如下。但以下實施例僅用於說明而不限制本發明。

實施例 1 及 2 及比較例 1

〔載荷金屬之晶狀矽酸鋁〔I I , I I I〕之製備〕

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

市售 Y 型沸石 (Na_2O 含量: 0.4% 重, SiO_2 / Al_2O_3 莫耳比: 5.6) 及體積為 Y 型沸石之 8 倍之硝酸鐵水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度: 0.25 mol / l) 導入裝有攪拌器之容器中, 混合物在 50℃ 攪拌 2 小時。之後, 過濾固體並以水洗且經洗滌固體在 50℃ 乾燥 4 小時, 然後在 500℃ 電子爐中煅燒 3 小時。所得之經煅燒產物再以上述方式使用體積為煅燒產物之 8 倍之硝酸鐵水溶液 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 濃度同上) 處理。依上述方式進行後續之過濾, 洗滌, 乾燥及煅燒, 得到載荷鐵之晶狀矽酸鋁 (平均粒徑: 3 μm)。下文中, 載荷鐵之晶狀矽酸鋁稱為沸石 A。

沸石 A 與體積為沸石 A 之 8 倍之氯化鈉水溶液 (NaCl 濃度: 1.0 mol / l) 導入裝有攪拌器之容器中, 混合物在 100℃ 攪拌 2 小時。之後, 過濾固體並以水洗且經洗滌固體在 100℃ 乾燥 3 小時, 然後在 500℃ 電子爐中煅燒 3 小時。所得之經煅燒產物再以上述方式使用體積為煅燒產物之 8 倍之氯化鈉水溶液 (NaCl 濃度同上) 處理。依上述方式進行後續之過濾, 洗滌, 乾燥及煅燒, 得到載荷鐵之晶狀矽酸鋁 (平均粒徑: 3 μm) (下文中, 稱為沸石 B), 其以 Na_2O 計算含 1.25% 重 Na 含量。

沸石 A 及體積為沸石 A 之 8 倍之氯化鎂水溶液 (MgCl_2 濃度: 1.0 mol / l) 導入裝有攪拌器之容器中, 混合物在 100℃ 攪拌 2 小時。之後, 過濾固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

體並以水洗且經洗滌固體在 100°C 乾燥 3 小時，然後在 500°C 電子爐中煅燒 3 小時。所得之經煅燒產物再以上述方式使用體積為煅燒產物之 8 倍之氯化鎂水溶液 (MgCl_2 濃度同上) 處理。依上述方式進行後續之過濾，洗滌，乾燥及煅燒，得到載荷鐵之晶狀矽酸鋁 (平均粒徑： $3\mu\text{m}$) (下文中，稱為沸石 C)，其含以 MgO 計算為 1.36% 重之 Mg 組份。

沸石 A，沸石 B 及沸石 C 之組成列於表 1。

表 1

	沸石 B	沸石 C	沸石 A
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (莫耳比)	11.2	11.5	11.8
$\text{Me}_x\text{O}_y(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ (wt%)	10.5	10.0	10.9
Na_2O (wt%)	1.25	≤ 0.1	≤ 0.1
MgO	-	1.36	-

實施例 1

將沸石 B 及氧化鋁凝膠 (boehmite gel) 捏和並形成柱狀載體 (大小： $1/16$ 英吋)。載體在 120°C 乾燥 3 小時，然後在 550°C 煅燒 3 小時。之後，經煅燒之載體藉浸潤法載荷以含有硝酸鎳及鎢酸銨之水溶液。經載荷

五、發明說明 (21)

之載體在 120 °C 乾燥 3 小時，然後在 550 °C 氣流中煅燒 3 小時，以得到觸媒（以下，稱為觸媒 B）。觸媒 B 包括含 60 % 重沸石 B 組份及 40 % 重之氧化鋁組份之載體，該載體承載 4.25 % 重鎳組份及 17.0 % 重鎢組份，其各基於觸媒 B 重以 NiO 及 WO₃ 決定。

實施例 2

將沸石 C 及氧化鋁凝膠 (boehmite gel) 捏和並形成柱狀載體（大小：1 / 16 英吋）。載體在 120 °C 乾燥 3 小時，然後在 550 °C 煅燒 3 小時。之後，經煅燒之載體藉浸潤法載荷以含有硝酸鎳及鎢酸銨之水溶液。經載荷之載體在 120 °C 乾燥 3 小時，然後在 550 °C 氣流中煅燒 3 小時，以得到觸媒（以下，稱為觸媒 C）。觸媒 B 包括含 60 % 重沸石 C 組份及 40 % 重之氧化鋁組份之載體，該載體承載 4.25 % 重鎳組份及 17.0 % 重鎢組份，其各基於觸媒 C 重以 NiO 及 WO₃ 決定。

比較例 1

以同於例 1 之方式，除了使用沸石 A 取代沸石 B 外，製得經煅燒之載體（大小：1 / 16 英吋），使用經煅燒之載體以相同方式製得觸媒（以下，稱為觸媒 A）。觸媒 A 包括含有 60 % 重沸石 A 組份及 40 % 重氧化鋁組份之載體，該載體承載 4.25 % 重鎳組份及 17.0 % 重鎢組份，基於觸媒 A 重各以 NiO 及 WO₃ 決定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (22)

< 加氫裂解 >

加氫裂解是在以下條件下使用觸媒 A、B 及 C 為觸媒且使用具有表 2 所列之性質之大氣殘留物 (Kuwait 大氣殘留物 KW - A R) 為原料油進行。

結果列於表 2。

表 2

比重	15/4℃	0.9620
粘度	cSt(50℃)	302.0
硫	wt%	3.81
氮	wtppm	2,330
鎳	wtppm	14.0
鈳	wtppm	45.7
343℃ [*]	wt%	95.0
525℃ [*]	wt%	55.2

反應器：固定床流動反應器

反應壓力 (氫分壓)：100 kg / cm² G

LHSV：0.5 hr⁻¹；觸媒量：100 cc

反應溫度：400℃，410℃，420℃

反應結果列於表 3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

表 3

	實施例 1		實施例 2		比較例 1		
觸媒	觸媒 B		觸媒 C		觸媒 A		
反應溫度 (°C)	410	420	410	420	400	410	420
a: 343°C * 餾物之 轉化 *	42	63	45	64	52	60	75
b: 171-343°C 餾物之產率 *	24	33	26	34	11	19	11
(中餾物產率)							
對中餾物之選擇 性 * (b/a × 100)	57	52	58	53	21	32	15

* % 重

四、中文發明摘要(發明之名稱：

產製改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁之方法，以及藉使用此晶狀矽酸鋁來轉化烴類之方法

一種改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁之製法，其包括使載荷金屬之晶狀矽酸鋁與碱金屬鹽或碱土金屬鹽之溶液接觸，載荷金屬之晶狀矽酸鋁包括晶狀矽酸鋁及至少一種載於晶狀矽酸鋁上或摻於其中之過渡金屬氧化物，及轉之轉化法，其包括使烴與烴轉化觸媒接觸，而烴轉化觸媒製自該改良型之載荷金屬之晶狀矽酸鋁。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱：

附註：本案已向

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

日本

1991.11.14 3-325075

六、申請專利範圍

1. 一種改良型載荷金屬之晶狀矽酸鋁的製法，其包括使載荷金屬之晶狀矽酸鋁與選自含有碱金屬鹽，碱土金屬鹽及其混合物之群之金屬鹽溶液接觸，該載荷金屬之晶狀矽酸鋁包括晶狀矽酸鋁及至少一種選自含有 Fe 氧化物，Ni 氧化物，Co 氧化物，Cu 氧化物，Mo 氧化物，W 氧化物，Mn 氧化物，Cr 氧化物，Pd 氧化物，Pt 氧化物及其混合物之群之過渡金屬氧化物，該過渡金屬氧化物承載於晶狀矽酸鋁上或摻於其中。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中金屬鹽溶液含有總金屬離子濃度為 0.01 至 1.0 N 之金屬鹽，且 1 體積份數之載荷金屬晶狀矽酸鋁與 1 至 100 體積份數之金屬鹽溶液接觸。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中晶狀矽酸鋁選自含有天然晶狀矽酸鋁，合成晶狀矽酸鋁及其混合物之群，且 Na₂O 含量不多於 2.4 % 重且 SiO₂ / Al₂O₃ 莫耳比至少 3.5，承載於載荷金屬晶狀矽酸鋁上或摻於其中之過渡金屬氧化物量為 0.2 至 50 % 重，基於載荷金屬晶狀矽酸鋁量，只要過渡金屬各以 Fe₂O₃，NiO，CoO，CuO，Cr₂O₃，MoO₃，WO₃，MnO₂，PdO 及 PtO 決定。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中晶狀矽酸鋁選自含有合成之 faujasite 型沸石，L 型沸石，絲光沸石，pentasyl 型沸石，天然 faujasite，clinoptilolite，及其混合物之群。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

212143

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中晶狀矽酸鋁為Y型沸石，且過渡金屬為Fe。

6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中金屬鹽溶液為選自含有Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba及其混合物之群之金屬之鹽的水溶液。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中金屬鹽溶液為NaCl水溶液或MgCl₂水溶液。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中晶狀矽酸鋁為Y型沸石，且過渡金屬為Fe。

9. 如申請專利範圍第2項之方法，其中載荷金屬之晶狀矽酸鋁與金屬鹽溶液接觸後，載荷金屬之晶狀矽酸鋁在50至150℃乾燥1至10小時並接著在400至550℃煅燒30分鐘至6小時。

10. 一種烴之轉化法，其包括使烴與烴轉化觸媒接觸，其中轉化反應選自含有加氫裂解，催化裂解，加氫處理，異構化，烷基化，脫氫及其組合之群；該烴轉化觸媒製自由如申請專利範圍第1至9項之任一方法所製之改良型載荷金屬之晶狀矽酸鋁。

11. 如申請專利範圍第10項之烴轉化方法，其中轉化反應為加氫裂解，該烴轉化觸媒是將改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁形成載體形，接著在載體型之改良型，載荷金屬之晶狀矽酸鋁上澱積選自含有Ni, Co及其混合物之群之金屬及選自含有Mo, W及其混合物之群之金屬製得，基於烴轉化觸媒之總量，Ni及Co總量為0.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

至 10 wt % 且 Mo 與 W 之總量為 7 至 30 wt %，只要金屬各以 NiO，CoO，MoO₃ 及 WO₃ 決定。

12. 如申請專利範圍第 11 項之烴轉化方法，其中烴之加氫裂解在 310 至 430 °C，氫分壓為 50 至 200 kg / cm²G 之氫存在且 LHSV 為 0.1 至 3.0 hr⁻¹ 之下進行。

13. 如申請專利範圍第 12 項之烴轉化方法，其中烴選自含有大氣殘留物，真空殘留物，真空氣油，重氣油，催化裂解殘留物，溶劑脫瀝青油，催化裂解氣油及其混合物之群。

14. 如申請專利範圍第 13 項之烴轉化方法，其中烴為大氣殘留物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線