

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/201644 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/50 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01) *C07C 5/09* (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/082976

(22) 国际申请日: 2016 年 5 月 23 日 (23.05.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司(PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号,
Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 车春霞(CHE, Chunxia); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 梁

玉龙(LIANG, Yulong); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 钱颖(QIAN, Ying); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 韩伟(HAN, Wei); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 张峰(ZHANG, Feng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 苟朵莲(GOU, Galian); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 景喜林(JING, Xilin); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 常晓昕(CHANG, Xiaoxin); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 桂强(GUI, Qiang); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 谷丽芬(GU, Lifan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 颀

(54) Title: PALLADIUM-BASED SUPPORTED HYDROGENATION CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种钯系负载型加氢催化剂及其制备方法与应用

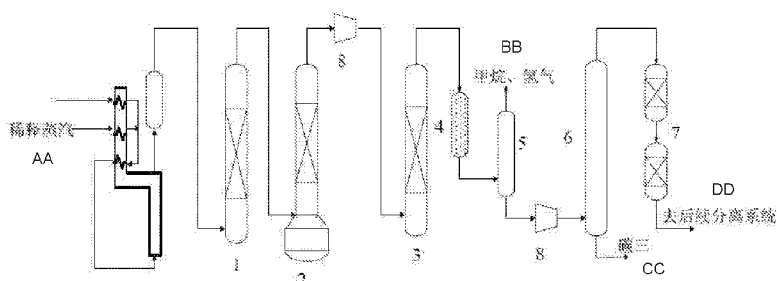


图 1

AA Diluted steam
BB Methane and hydrogen
CC C3
DD To a subsequent separation system

(57) Abstract: Provided are a palladium-based supported hydrogenation catalyst and a preparation method therefor and an application thereof. The catalyst is prepared by the following method: using an organic solution containing a bipyridine derivative with a hydroxyl group to impregnate a support containing Al_2O_3 , optionally drying, then using a mixed solution containing palladium ions as main active components and M^{n+} ions (M is selected from one of Ag, Au, Ni, Pb and Cu) as auxiliary active components for impregnation, then optionally drying, and calcinating to obtain the catalyst. The prepared and obtained catalyst has an excellent hydrogenation activity, ethylene selectivity and anti-coking performance; and can be used in the selective hydrogenation process for a C2 fraction.

(57) 摘要: 一种钯系负载型加氢催化剂及其制备方法与应用。该催化剂是通过以下方法制备: 采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体, 可选择地经干燥后再采用含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{n+} 离子 (M 选自 Ag、Au、Ni、Pb 和 Cu 中的一种) 的混合溶液浸渍, 再可选择地经干燥后, 经焙烧, 得到所述的催化剂。制备得到的催化剂具有优异的加氢活性、乙烯选择性及抗结焦性能, 可用于碳二馏分的选择性加氢工艺中。



伟(XIE, Wei); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 张忠东(ZHANG, Zhongdong); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 黄德华(HUANG, Dehua); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 谭都平(TAN, Duping); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 高源(GAO, Yuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。 程琳(CHENG, Lin); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种钯系负载型加氢催化剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及加氢催化剂技术领域，具体为一种钯系负载型加氢催化剂及其制备方法与应用。

5 背景技术

乙烯是石油化学工业最重要的基础原料之一，作为合成各种聚合物的单体，其一般是由石油烃（如乙烷、丙烷、丁烷、石脑油和轻柴油等）蒸汽裂解制得。经这种方法得到的以乙烯为主的 C2 馏分中还含有 0.5%~2.5%（摩尔分数）的乙炔。乙炔的存在会使乙烯的聚合过程复杂化，并且会恶化聚合物性能。当用高压法生产聚乙烯时，由于乙炔的积累，会有爆炸的危险；另外，在生产聚乙烯时，乙炔的存在还会降低聚合催化剂活性，增加催化剂的消耗；所以必须将乙烯中的乙炔降到一定值以下，才能将其作为合成聚合物的单体。因此，作为乙烯工业主要产物的 C2 馏分，需要经过加氢除炔精制后，才能作为聚合级的生产原料，用于生产聚乙烯等下游产品。

目前工业中通常采用选择性加氢法和溶剂提取法除去 C2 馏分中的乙炔。溶剂提取法既可得到精乙烯，又可回收产品乙炔，但其工艺流程复杂，操作难度较大。目前，催化选择性加氢的方法是乙炔转化为乙烯最经济和最普遍接受的方法。

在乙烯的生产过程中，催化选择性加氢的工艺一般分为前加氢工艺和后加氢工艺。前加氢工艺和后加氢工艺之分主要是基于加氢反应器的位置的不同，加氢反应器位于脱甲烷塔之前的称为前加氢工艺，加氢反应器位于脱甲烷塔之后的称为后加氢工艺。后加氢工艺主要以美国 ABB 鲁玛斯集团（ABB Lummus Global）开发的加氢工艺为代表，采用顺序分离流程，即依次脱除甲烷、乙烷后再进行 C2 馏分的加氢除乙炔，后加氢工艺在国内早期引进的乙烯生产系统中较为普遍。前加氢工艺又分为前脱乙烷前加氢和前脱丙烷前加氢两种工艺，分别由德国林德公司（Linde Group）和美国斯通-韦伯斯特工程公司（Stone & Webster Engineering Corporation）开发，前脱丙烷前加氢工艺的加氢反应器设置在脱丙烷塔之后脱甲烷塔之前，而前脱乙烷前加氢工艺的加氢反应器设置在脱乙烷塔之后脱甲烷塔之前。

C2、C3 馏分中所含的炔烃和二烯烃，通常通过选择性加氢进行脱除，选择性加氢催化剂是通过将贵金属（如钯）负载在多孔的无机材料载体上得到的（例如 US4762956 中介绍的）。US4404124 通过分步浸渍法制备了具有活性组分壳层的选择性加氢催化剂，可应用于 C2、C3 馏分的选择性加氢，以消除乙烯中的乙炔和丙烯中的丙炔、丙二烯。

US5587348 以氧化铝为载体,通过银与钯的复合,并加入碱金属的氟化物制备了性能优良的乙炔加氢催化剂;该催化剂具有减少绿油生成量,提高乙烯选择性,减少含氧化合物生成量的特点。US5519566 公开了一种湿法还原制备银与钯催化剂的方法,通过在浸渍液中加入有机或无机还原剂,制备得到了银与钯双组分选择性加氢催化剂。

- 5 以上传统的选择性加氢催化剂均采用浸渍法制备,并且其活性组分均为 Pd、Ag 双金属。这些方法存在以下缺点:(1) 受载体孔结构的影响,活性组分的分散不能精确控制,随机性较强;(2) 受浸渍液表面张力、溶剂化效应的影响,金属活性组分前驱体以聚集体形式沉积于载体表面,不能形成均匀分布;(3) C2 馏分加氢对催化剂选择性要求较高,助活性组分 Ag 与主活性组分 Pd 的相互作用是提高催化剂选择性的关键因素,传统方法制备的催化剂,由于钯盐溶液与银盐溶液不同的表面张力,在载体上无法形成 Pd、Ag 同层分布,Ag 的助剂作用表现得不明显,必须通过加大 Ag 的用量来促进其助剂作用的发挥,由此导致氢的传递受到阻碍,齐聚反应发生的可能性增大,以至绿油生成量增多,影响催化剂的寿命。以上三个问题的发生容易导致金属活性组分的分散性差,反应的选择性低,进而影响到催化剂的性能。
- 10

- 15 US4714692 采用微乳液的方法进行单组分贵金属催化剂的制备。采用这种方法制备多组分催化剂时,仍然避免不了溶剂化效应对催化剂活性组分分布的影响。

- CN102206130A、CN102205243A 均是通过在载体上吸附特定的高分子化合物,在载体表面形成高分子链包覆层,以带有特定官能基的化合物与载体上的高分子链进行反应,使之具有能够与活性组分络合的官能基,通过活性组分在载体表面官能基上发生络合反应,保证活性组分有序和高度分散。采用这两种方法制备催化剂时,载体吸附特定
- 20 的高分子化合物,是通过载体氧化铝的羟基与高分子化合物进行化学吸附,载体吸附高分子化合物的量将受到氧化铝羟基数量的限制;经过官能化的高分子链与钯离子的络合作用不强,有时活性组分负载量达不到要求,浸渍液中还残留部分活性组分,造成催化剂成本提高;并且采用这两种方法制备 C2 馏分加氢催化剂还存在工艺流程复杂的缺点。

- 25 CN104971698A 公开了一种含有 $R_1R_2R_3N^+X^-$ 的氧化铝成型物及其制备方法和应用,其中所述的 $R_1R_2R_3N^+X^-$ 选自伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐、季胺盐中一种或者几种, X 选自氯、溴或碘,取代基可以为直链或支链烷基,也可以为环烷基、芳基,也可以为带羟基和/或带杂环取代基的烃基。该氧化铝成型物的制备方法是将含有氧化铝的载体成型干燥后,置于高压反应釜中,用适量 $R_1R_2R_3N^+X^-$ 溶液在室温至 250℃ 进行热处理,降温后在
- 30 40℃~250℃ 干燥,脱除多余的溶剂,制备得到含有 $R_1R_2R_3N^+X^-$ 的大比表面积、大孔体积的氧化铝载体。该载体特别适用于 Mo-Ni 系负载型加氢催化剂的制备,用于汽油、柴

- 油加氢，有助于提高催化剂加氢脱硫活性。但是，对于贵金属 Pd 系催化剂而言，由于该方法所采用的有机物中含有氯、溴或碘，活化后容易在催化剂表面形成强酸中心 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ，造成不饱和烯烃、炔烃、二烯烃聚合，导致“绿油”大量生成，催化剂结焦大幅增加，影响催化剂使用寿命；同时该方法制备的载体为大比表面积、大孔体积的载体，
- 5 不适合于制备壳层分布的 Pd 系催化剂。

发明内容

- 为解决上述技术问题，本发明的目的在于提供一种性能更为优异的钯系负载型加氢催化剂及其制备方法与应用。本发明提供的催化剂制备方法使钯原子和另一种金属原子能够在载体上高度均匀分散，能够克服浸渍液表面张力及溶剂化效应对活性组分的分散
- 10 性的不利影响。

- 为达到上述目的，本发明首先提供了一种钯系负载型加氢催化剂的制备方法，其包括以下步骤：采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体，可选择地经干燥后再采用含有主活性组分钯离子（即 2 价钯阳离子）和助活性组分 M^{n+} 离子的混合溶液浸渍，其中 M 选自 Ag、Au、Ni、Pb 和 Cu 中的一种，再可选择地经干燥后，
- 15 经焙烧，得到所述的钯系负载型加氢催化剂。

在本发明的制备方法中，带羟基的联吡啶衍生物与含有 Al_2O_3 的载体形成强吸附后，再与主活性组分 Pd 和助活性组分 M 的金属阳离子形成有机络合物，最后得到活性组分高度分散的 Pd-M 负载型催化剂。

更具体地，本发明的钯系负载型加氢催化剂的制备方法包括以下步骤：

- 20 （1）采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体，可选择地经干燥（即可以进行干燥或不进行干燥）后，形成羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体；
- （2）然后，采用含有钯离子和 M^{n+} 离子的混合溶液浸渍所述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体，可选择地经干燥（即可以进行干燥或不进行干燥）后，形成(Pd-M)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体；
- 25 （3）再焙烧所述(Pd-M)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体，得到所述的钯系负载型加氢催化剂。

在上述的制备方法中，优选地，采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体（即上述步骤（1））是在 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 进行的，并且浸渍的时间为 2~24 小时。之后的干燥的温度可以为 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，时间可以为 2~10 小时。

- 30 在上述的制备方法中，优选地，采用含有钯离子和 M^{n+} 离子的混合溶液浸渍羟基-

联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（即上述步骤（2））是在 $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ （优选为 $30^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ ）进行的，并且浸渍的时间为 2~24 小时。之后的干燥的温度可以为 $60^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ ，时间可以为 2~10 小时。

在上述的制备方法中，优选地，所述焙烧（即上述步骤（3））的温度是 $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ ，
5 时间为 2~12 小时。更优选地，所述焙烧的温度是 $350^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 。此外，所述焙烧优选是在含氧气氛中进行的。

在上述的制备方法中，优选地，所采用的含有 Al_2O_3 的载体包括氧化铝和/或含有氧化铝及其他氧化物的混合物等。其中，所述的其他氧化物可以包括氧化硅、氧化钛、氧化镁和氧化钙等中一种或几种的组合。此外，载体中的 Al_2O_3 的晶型可以为 γ 、 δ 、 θ 、 α
10 或以上这些晶型中的几种的混合晶型，优选为 θ 、 α 或其混合晶型。

在上述的制备方法中，优选地，所采用的含有 Al_2O_3 的载体可以是球形、齿球形、圆柱形、圆环形、条形、三叶草形或四叶草形等。

在上述的制备方法中，优选地，所述带羟基的联吡啶衍生物包括带羟基的 2,2'-联吡啶衍生物和/或带羟基的 3,3'-联吡啶衍生物，更优选为带羟基的 2,2'-联吡啶衍生物。

15 在本发明的制备方法中，所述含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液中的溶剂可以为本领域常用的有机溶剂，例如乙醇和/或乙醚等。该溶剂的作用是使所述带羟基的联吡啶衍生物能够完全溶解，有利于其吸附于载体上。对于该溶剂的用量并不做特殊限制，只要能够使所述带羟基的联吡啶衍生物完全溶解即可。

在上述的制备方法中，优选地，所述带羟基的联吡啶衍生物与所述含有钯离子和
20 M^{n+} 离子的混合溶液中的 Pd 和 M 的摩尔比为 1~100:1；更优选地，该摩尔比为 5~80:1；最优选地，该摩尔比为 20~60:1。

在上述的制备方法中，优选地，所述含有钯离子和 M^{n+} 离子的混合溶液可以为一种或几种钯的可溶性盐以及一种或几种 M 的可溶性盐的混合溶液。例如，可以是 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ 的混合溶液。该混合溶液中钯盐和 M 盐的用量是依据催化剂中所需的 Pd、M
25 的含量决定的；优选地，当 M 为 Ag 时，该混合溶液中 Ag 与 Pd 的摩尔比为 0.4~10:1；当 M 为 Au 时，该混合溶液中 Au 与 Pd 的摩尔比为 0.5~15:1；当 M 为 Ni 时，该混合溶液中 Ni 与 Pd 的摩尔比为 0.4~20:1；当 M 为 Pb 时，该混合溶液中 Pb 与 Pd 的摩尔比为 1~10:1；当 M 为 Cu 时，该混合溶液中 Cu 与 Pd 的摩尔比为 1~10:1。

在上述的制备方法中，优选地，所述含有钯离子和 M^{n+} 离子的混合溶液的 pH 值为
30 1.5~4.0，更优选为 2.0~4.0。可以采用常用的 pH 值调节剂对该混合溶液的 pH 值进行调节。

在本发明一优选的具体实施方式中,该钯系负载型加氢催化剂的制备方法可以包括以下步骤:

步骤(1) 羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体的制备:

采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体,并在 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 反应 2~24 小时,然后可选择地将反应产物在 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 干燥 2~10 小时,得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体;其中,优选地,所述含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液的体积为所述含有 Al_2O_3 的载体的体积的 80%以上(包括 80%);

步骤(2) (Pd-M)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体的制备:

采用 pH 值为 1.5~4.0 的含有钯离子和 M^{n+} 离子的混合溶液浸渍步骤(1)制备得到的羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体,并在 $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 2~24 小时,然后可选择地将反应产物在 $60^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 干燥 2~10 小时,得到(Pd-M)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体(其中的羟基-联吡啶与(Pd+M)的摩尔比为 1~100:1,优选为 5~80:1,更优选为 20~60:1);其中,优选地,所述混合溶液的体积为所述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体的体积的 60%~200%;

步骤(3) 钯系负载型加氢催化剂的制备:

将步骤(2)制备得到的(Pd-M)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 焙烧 2~12 小时,得到所述的钯系负载型加氢催化剂。

在本发明一具体实施方式中,上述的钯系负载型加氢催化剂的制备方法还包括以下步骤:在使用该钯系负载型加氢催化剂之前,先采用含氢气的气体对其进行还原处理,得到还原态钯系负载型加氢催化剂。

在本发明的制备方法中,首先,含有 Al_2O_3 的载体中的 Al-O 键会对带羟基的联吡啶衍生物中的羟基产生强吸附,使的带羟基的联吡啶衍生物负载到载体上,得到负载有官能化的分子链的前躯体。然后,该前躯体中来自羟基联吡啶的剩余的羟基(即与 Al-O 键吸附之后剩余的羟基)和/或氨基,与钯离子和 M^{n+} 离子发生络合反应,使钯离子和 M^{n+} 离子结合到吸附于载体上的分子链上,该络合反应是络合基-金属离子的原位化学反应,金属离子是通过化学反应而非物理吸附结合到分子链上,因此 Pd、M 的原子在分子链上是呈均匀有序分布,分子链上结合的 Pd 原子与 M 原子的数量与分子链上的羟基与氨基的数量成正比。之后,在焙烧过程中, Pd 原子和 M 原子会在原位进行氧化反应,形成 Pd-M 共晶复合金属氧化物,制备得到钯系双金属负载型加氢催化剂。

本发明提供的制备方法主要具有以下优点:首先,由于含有 Al_2O_3 的载体中的 Al-O 键对带羟基的联吡啶衍生物中的羟基产生强吸附,因此可以有效确保载体对羟基联吡啶的吸附量,避免溶液中羟基联吡啶的损失;此外,由于吸附在载体上的羟基联吡啶的羟

基及氨基与主活性组分 Pd、助活性组分 M 的络合能力强，因此可以确保溶液中的钯离子和 M^{n+} 离子反应完全，避免溶液中活性组分 Pd 和 M 的损失，降低生产成本，并且使金属原子能够在载体上高度均匀分散；同时，该制备方法克服了浸渍液表面张力及溶剂化效应对 Pd 和 M 在载体上的分散的不利影响。采用本发明的制备方法制备得到的催化剂具有优异的加氢活性、乙烯选择性及抗结焦性能。

另一方面，本发明还提供了一种钯系负载型加氢催化剂，其是由上述的钯系负载型加氢催化剂的制备方法制备得到的。该催化剂具有优异的活性、选择性及抗结焦性能。

根据本发明的具体实施方式，优选地，以所述钯系负载型加氢催化剂的质量为 100% 计，该催化剂中 Pd 的含量为 0.01%~0.8%；当 M 为 Ag 时，其含量为 0.03%~3%，当 M 为 Au 时，其含量为 0.02~0.25%，当 M 为 Ni 时，其含量为 0.04~3%，当 M 为 Pb 时，其含量为 0.04~3%，当 M 为 Cu 时，其含量为 0.02~1%。

根据本发明的具体实施方式，优选地，所述钯系负载型加氢催化剂的比表面积为 1~200m²/g，孔体积为 0.15~0.8mL/g，堆密度为 0.5~1.2g/cm³。

此外，本发明还提供了上述钯系负载型加氢催化剂在乙炔选择性加氢工艺中的应用。

在上述应用中，优选地，所述乙炔选择性加氢工艺为微量乙炔的选择性加氢工艺。

在上述应用中，优选地，所述乙炔选择性加氢工艺包括碳二馏分前脱丙烷前加氢工艺、碳二馏分前脱乙烷前加氢工艺、碳二馏分后加氢工艺、乙烯精制制备聚合级乙烯过程中的乙炔选择性加氢工艺、以及甲醇制烯烃过程中的乙炔选择性加氢工艺。

综上所述，本发明提供的催化剂制备方法使 Pd 原子和 M 原子在载体上高度均匀分散，克服了浸渍液表面张力及溶剂化效应对活性组分的分散性的不利影响。本发明提供的钯系负载型加氢催化剂具有优异的加氢活性、乙烯选择性及抗结焦性能，能够用于催化微量乙炔的选择性加氢。

附图说明

- 图 1 为采用顺序分离流程的碳二馏分后加氢工艺的流程图；
图 2 为碳二馏分前脱乙烷前加氢工艺的流程图；
图 3 为碳二馏分前脱丙烷前加氢工艺的流程图；
图 4 为采用顺序分离流程的乙烯精制工艺的流程图；
图 5 为采用前脱乙烷前加氢工艺流程的乙烯精制工艺的流程图；
图 6 为采用顺序分离流程的甲醇制烯烃（MTO）工艺的流程图；

图 7 为采用前脱丙烷前加氢工艺流程的乙烯精制工艺的流程图；

图 8 为采用前脱丙烷前加氢工艺流程的甲醇制烯烃（MTO）工艺的流程图；

主要组件符号说明：

- 1—油洗塔、2—水洗塔、3—碱洗塔、4—干燥器、5—脱甲烷塔、6—脱乙烷塔、7—
5 碳二加氢反应器、8—压缩机、9—乙烯精馏塔、10—乙烯精制反应器、11—脱丙烷塔、
12—丙烯精馏塔、13—甲醇制乙烯反应器、14—再生器、15—分离器、16—甲醇脱水制
二甲醚反应器、17—甲醇制丙烯反应器、18—预急冷分离器、19—急冷分离器、20—四
级压缩机、21—四级分离器。

具体实施方式

- 10 分析测试方法：

比表面积：按照标准 GB/T-5816；

孔体积：按照标准 GB/T-5816；

堆密度：按照标准 Q/SY142-2006；

- 15 催化剂中 Pd、Ag、Au、Ni、Cu 或 Pb 含量：采用等离子体发射光谱仪或原子吸收
光谱仪（按照标准 GB/T 1537-94）；

乙烯选择性=（反应后乙烯的摩尔百分含量-反应前乙烯的摩尔百分含量）/（反应前
乙炔的摩尔百分含量-反应后乙炔的摩尔百分含量）。

实施例 1

- 20 称取 $\Phi 3.5\text{mm}$ ，比表面积为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.48mL/g ，堆密度为 0.82g/cm^3 的球
形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 $20\sim 50\text{nm}$ ， $300\sim 500\text{nm}$ 。

将 34.12g 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸
渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到载体上后，
将固体反应产物在 60°C 干燥 10 小时，得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体。

- 25 将 0.37g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 0.79g AgNO_3 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH
值为 3.5，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅
拌 10 分钟后，静置 2 小时，倾出残液，将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时，得到 (Pd-Ag)-
羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（其中的羟基-联吡啶与 (Pd+Ag) 的摩尔比为 30）。

将上述 (Pd-Ag)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 550°C 、空气气氛中焙烧 3 小时，得到
(Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂。

- 30 将上述 (Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9% 的氢气，以

200h⁻¹的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-1。测得该催化剂 S-1 中 Pd 的含量为 0.03wt.%，Ag 的含量为 0.10wt.%。

对比例 1

称取 Φ3.5mm，比表面积为 20.0m²/g，孔体积为 0.48mL/g，堆密度为 0.82g/cm³的球形 α-Al₂O₃ 载体 500g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 20~50nm，300~500nm。

将 8.9g 聚氯乙烯 (PVC) 溶于 800mL 四氢呋喃 (THF) 中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 PVC 吸附于载体表面，将固体反应产物在 60℃干燥 10 小时，得到 PVC/Al₂O₃ 前躯体。

将 19.28g 双氰胺、4.0g Na₂CO₃ 加热溶于 1000mL 去离子水中，再加入上述 PVC/Al₂O₃ 前躯体，回流反应 1 小时，冷却至室温后，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 60℃干燥 10 小时，得到官能化的 PVC/Al₂O₃ 前躯体。

将 0.37g Pd(NO₃)₂·xH₂O、0.79g AgNO₃ 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 3.5，得到一混合溶液；将上述官能化的 PVC/Al₂O₃ 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 0.5 小时，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 120℃干燥 4 小时，得到 (Pd-Ag)-PVC/Al₂O₃ 前躯体。

将上述 (Pd-Ag)-PVC/Al₂O₃ 前躯体在 550℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到 (Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂。

将上述 (Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9% 的氢气，以 200h⁻¹ 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-1。测得该催化剂 D-1 中 Pd 的含量为 0.03wt.%，Ag 的含量为 0.10wt.%。

催化剂应用

将实施例 1 与对比例 1 制备得到的催化剂分别用于采用顺序分离流程的碳二馏分后加氢工艺中，其工艺流程图如图 1 所示，将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱甲烷塔 5、脱乙烷塔 6 进行处理之后，再进入碳二加氢反应器 7 进行选择性的加氢以脱除微量的乙炔，其中，在水洗塔 2 和碱洗塔 3 之间、脱甲烷塔 5 和脱乙烷塔 6 之间设置压缩机 8。

采用两个碳二加氢反应器串联进行反应，即一段反应器的出口物料进入二段反应器；每个反应器均有独立的配气系统；两个反应器均为固定床绝热反应器。

进入碳二加氢反应器进行处理的碳二物料的组成为：C₂H₂ 1.58%、C₂H₄ 81.55% 和 C₂H₆ 16.87%（以体积百分含量计）。

反应条件：物料气体空速为 2000h⁻¹，反应压力为 1.7MPa，两个反应器的催化剂装

填量均为 450mL, 一段反应器中的 $H_2/C_2H_2=1.5:1$ (摩尔比), 二段反应器中的 $H_2/C_2H_2=3:1$ (摩尔比), 反应 500 小时后的结果如表 1 所示。

表 1

催化剂	反应器段次	入口温度 (°C)	温升 (°C)	C_2H_2 残余量 (v/v%)	乙烯选择性 (%)	绿油量(g)
S-1	一段	40	28	0.15	78	5.5
	二段	50	12	0	46	3.9
D-1	一段	40	30	0.28	70	9.2
	二段	50	16	0.11	39	6.3

实施例 2

- 5 称取 $\Phi 2.5$ mm, 比表面积为 $50m^2/g$, 孔体积为 $0.75mL/g$ 的球形载体 500g, 其含有 $\theta-Al_2O_3$ 440 g、氧化钛 60g。

将 6.82g 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 600mL 乙醇中, 得到一溶液; 将上述载体浸渍于该溶液中, 静置 8 小时, 使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到载体上后, 将固体反应产物在 $110^\circ C$ 干燥 6 小时, 得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体。

- 10 将 0.38g 氯化钯、1.72g 氯金酸溶于 600mL 去离子水中, 再加入适量盐酸调节 pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中, 搅拌 1 小时后, 静置 8 小时, 倾出残液, 得到(Pd-Au)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体 (其中的羟基-联吡啶与(Pd+Au)的摩尔比为 5.03)。

- 15 将上述(Pd-Au)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 $500^\circ C$ 、空气气氛中焙烧 6 小时, 得到 (Pd-Au)/ Al_2O_3 催化剂 S-2。测得该催化剂 S-2 中 Pd 的含量为 0.045wt.%, Au 的含量为 0.20wt.%。

对比例 2

称取 $\Phi 2.5$ mm, 比表面积为 $50m^2/g$, 孔体积为 $0.75mL/g$ 的球形载体 500g, 其含有 $\theta-Al_2O_3$ 440 g、氧化钛 60g。

- 20 将 2.2 g 聚苯乙烯丙烯腈 (SAN) 加入到 600 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 室温下搅拌至 SAN 完全溶解, 得到一溶液; 将上述载体加入到该溶液中, 充分搅拌后静置 1 小时, 将固体反应产物在 $120^\circ C$ 干燥 6 小时, 得到 SAN/ Al_2O_3 前躯体。

- 25 将上述 SAN/ Al_2O_3 前躯体加入到 1000mL 去离子水中, 再加入 57.6g 乙二胺, 搅拌至完全溶解后回流反应 1 小时, 冷却至室温后, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 然后在 $80^\circ C$ 干燥 5 小时, 得到官能化的 SAN/ Al_2O_3 前躯体。

将 0.38g 氯化钯、1.72g 氯金酸溶于 1200mL 去离子水中, 再加入适量盐酸调节 pH

值为 2.5，得到一混合溶液；取将上述官能化的 SAN/Al₂O₃ 前驱体加入到该混合溶液中，搅拌 2 小时，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，得到(Pd-Au)-SAN/Al₂O₃ 前驱体。

将上述(Pd-Au)-SAN/Al₂O₃ 前驱体在 380℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到
5 (Pd-Au)/Al₂O₃ 催化剂 D-2。测得该催化剂 D-2 中 Pd 的含量为 0.045wt.%，Au 的含量为 0.20wt.%。

催化剂应用

将实施例 2 与对比例 2 制备得到的催化剂分别用于采用顺序分离流程的碳二馏分后加氢工艺，其工艺流程图如图 1 所示。

10 采用两个碳二加氢反应器串联进行反应，即一段反应器的出口物料进入二段反应器；每个反应器均有独立的配气系统；两个反应器均为固定床绝热反应器。

进入碳二加氢反应器进行处理的碳二物料的组成为：C₂H₂1.7%、C₂H₄74.3%和 C₂H₆24.0%（以体积百分含量计）。

反应条件：物料气体空速为 4000h⁻¹，反应压力为 1.2MPa，两个反应器的催化剂装
15 填量均为 500mL，一段反应器中的 H₂/C₂H₂=1.6:1（摩尔比），二段反应器中的 H₂/C₂H₂=2.8:1（摩尔比），反应 1000 小时后的结果如表 2 所示。

表 2

催化剂	反应器段次	入口温度(℃)	温升(℃)	C ₂ H ₂ 残余量(v/v%)	乙烯增量(mol%)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-2	一段	38	16	0.14	1.2	85	7.0
	二段	45	5	0		50	3.0
D-2	一段	40	20	0.34	0.5	65	10.6
	二段	50	10	0.09		32	6.7

实施例 3

称取 Φ4.5mm，高 4.5mm，比表面积为 17m²/g，孔体积为 0.33mL/g 的圆柱形载体
20 500g，其含有 α-Al₂O₃ 400g、氧化镁 100g。

将 82.65g 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 12 小时，使溶液中的 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶完全负载到载体上后，将固体反应产物在 120℃干燥 4 小时，得到羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体。

将 0.68g Pd(NO₃)₂、2.43g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸
25 调节 pH 值为 3.4，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体加入到该混合溶液中，搅拌 60 分钟后，静置 10 小时，倾出残液，得到(Pd-Ni)-羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱

体（其中的羟基-联吡啶与(Pd+Ni)的摩尔比为 40）。

将上述(Pd-Ni)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 450℃、空气气氛中焙烧 8 小时，得到 (Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述(Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200 h^{-1} 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-3。测得该催化剂 S-3 中 Pd 的含量为 0.056wt.%，Ni 的含量为 0.098wt.%。

对比例 3

称取 $\Phi 4.5\text{mm}$ ，高 4.5mm，比表面积为 17 m^2/g ，孔体积为 0.33 mL/g 的圆柱形载体 500g，其含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 400g、氧化镁 100g。

10 将 8.9g 聚氯乙烯 (PVC) 溶于 800mL 四氢呋喃 (THF) 中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 PVC 吸附于载体表面，将固体反应产物在 60℃干燥 10 小时，得到 PVC/ Al_2O_3 前躯体。

将 19.28g 双氰胺、4.0g Na_2CO_3 加热溶于 1000mL 去离子水中，再加入上述 PVC/ Al_2O_3 前躯体，回流反应 1 小时，冷却至室温后，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后 15 在 60℃干燥 10 小时，得到官能化的 PVC/ Al_2O_3 前躯体。

将 0.68g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、2.43g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2400mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 3.4，得到一混合溶液；将上述官能化的 PVC/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 0.5 小时，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 120℃干燥 4 小时，得到(Pd-Ni)-PVC/ Al_2O_3 前躯体。

20 将上述(Pd-Ni)-PVC/ Al_2O_3 前躯体在 450℃、空气气氛中焙烧 8 小时，得到 (Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述(Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200 h^{-1} 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-3。测得该催化剂 D-3 中 Pd 的含量为 0.056wt.%，Ni 的含量为 0.098wt.%。

25 催化剂应用

将实施例 3 与对比例 3 制备得到的催化剂分别用于碳二馏分前脱乙烷前加氢工艺中，其工艺流程图如图 2 所示，将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱乙烷塔 6 进行处理之后，再进入碳二加氢反应器 7 进行选择性加氢以脱除微量的乙炔，之后进入脱甲烷塔 5 进行处理，其中，在水洗塔 2 30 和碱洗塔 3 之间、脱乙烷塔 6 和碳二加氢反应器 7 之间设置压缩机 8。

采用一个碳二加氢反应器进行反应，该反应器设置有配气系统，该反应器为固定床

绝热反应器。

反应物料来自脱乙烷塔塔顶，其组成如表 3 所示。

表 3

加氢原料	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	CO
含量(v/v%)	25.32	0.5	34.3	8.88	31	0.005

反应条件：物料气体空速为 7000h⁻¹，反应压力为 3.0MPa，反应器的催化剂装填量
5 为 500mL，反应 500 小时后的结果如表 4 所示。

表 4

催化剂	入口温度(°C)	温升(°C)	C ₂ H ₂ 残余量(v/v %)	乙烯选择性(%)	绿油量(wt.%)
S-3	100	41	0.02	54	0.5
D-3	100	44	0.08	32	2.0

实施例 4

称取 Φ2.4mm, 比表面积为 18.0m²/g, 孔体积为 0.16mL/g 的球形 α-Al₂O₃ 载体 500g。

将 53.26g 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 600mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸
10 渍于该溶液中，静置 16 小时，使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到载体上后，
将固体反应产物在 120℃干燥 5 小时，得到羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体。

将 0.61g Pd(NO₃)₂、3.90g Pb(NO₃)₂ 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节
pH 值为 3.5，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体加入到该混合溶液中，
搅拌 10 分钟后，静置 12 小时，倾出残液，将固体反应产物在 90℃干燥 8 小时，得到
15 (Pd-Pb)-羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体（其中的羟基-联吡啶与(Pd+Pb)的摩尔比为 20）。

将上述(Pd-Pb)-羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体在 450℃、空气气氛中焙烧 8 小时，得到
(Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂。

将上述(Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中，用 N₂:H₂ 的摩尔比为 1:1 的
混合气体，以 200h⁻¹ 的空速，在 115℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯
20 系负载型加氢催化剂 S-4。测得该催化剂 S-4 中 Pd 的含量为 0.05wt.%，Pb 的含量为
0.48wt.%。

对比例 4

称取 Φ2.4mm, 比表面积为 18.0m²/g, 孔体积为 0.16mL/g 的球形 α-Al₂O₃ 载体 500g。

将 3.3 g 聚苯乙烯丙烯腈 (SAN) 加入到 600 mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中，室温
25 下搅拌至 SAN 完全溶解，得到一溶液；将上述载体加入到该溶液中，充分搅拌后静置 1
小时，将固体反应产物在 120℃干燥 6 小时，得到 SAN/Al₂O₃ 前驱体。

将上述 SAN/Al₂O₃ 前驱体加入到 1000mL 去离子水中，再加入 85.2g 乙二胺，搅拌

至完全溶解后回流反应 1 小时, 冷却至室温后, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 然后在 80℃干燥 5 小时, 得到官能化的 SAN/Al₂O₃ 前躯体。

- 将 0.61g Pd(NO₃)₂、3.90g Pb(NO₃)₂ 溶于 1200mL 去离子水中, 再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.7, 得到一混合溶液; 将上述官能化的 SAN/Al₂O₃ 前躯体加入到该混合溶液中,
- 5 搅拌 2 小时, 倾出残液, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 得到(Pd-Pb)-SAN/Al₂O₃ 前躯体。

将上述(Pd-Pb)-SAN/Al₂O₃ 前躯体在 450℃、空气气氛中焙烧 8 小时, 得到(Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂。

- 将上述(Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中, 用 N₂:H₂ 的摩尔比为 1:1 的
- 10 混合气体, 以 200h⁻¹ 的空速, 在 115℃对该催化剂进行还原处理 3 小时, 得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-4。测得该催化剂 D-4 中 Pd 的含量为 0.05wt.%, Pb 的含量为 0.48wt.%。

催化剂应用

- 将实施例 4 与对比例 4 制备得到的催化剂分别用于碳二馏分前脱丙烷前加氢工艺
- 15 中, 其工艺流程图大致如图 3 所示, 将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱丙烷塔 11 进行处理之后, 再进入碳二加氢反应器 7 进行选择性的加氢以脱除微量的乙炔, 之后进入脱甲烷塔 5 进行处理, 其中, 在水洗塔 2 和碱洗塔 3 之间、脱丙烷塔 11 和碳二加氢反应器 7 之间设置压缩机 8。

- 采用两个碳二加氢反应器串联进行反应, 即一段反应器的出口物料进入二段反应
- 20 器; 每个反应器均有独立的配气系统; 两个反应器均为固定床绝热反应器。

反应物料来自脱丙烷塔塔顶, 其组成如表 5 所示。

表 5

加氢原料	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	PDMA	CO	C ₄ ⁺
含量(v/v%)	18	0.6	33	6.2	26.2	13	2	0.8	0.2	0.47

反应条件: 物料气体空速为 4000h⁻¹, 反应压力为 3.5MPa, 两个反应器的催化剂装填量均为 500mL, 反应 200 小时后的结果如表 6 所示。

25

表 6

催化剂	阶段	反应器段次	入口温度(℃)	温升(℃)	C ₂ H ₂ 残余量(v/v%)	乙烯选择性(%)	绿油量(wt.%)
S-4	0-50h	一段	80	20	0.23	82	1.9
		二段	90	11	0.01	51	1.3
D-4	0-50h	一段	80	25	0.48	35	7.0
		二段	90	16	0.20	30	4.1

S-4	50-100h	一段	80	20	0.21	82	2.6
		二段	90	11	0.01	65	1.5
D-4	50-100h	一段	80	25	0.28	66	9.0
		二段	90	18	0.09	45	4.9
S-4	100-150h	一段	80	20	0.22	86	2.6
		二段	90	11	0.02	68	1.4
D-4	100-150h	一段	80	20	0.65	63	9.9
		二段	90	16	0.20	45	6.2

实施例 5

称取 $\Phi 4.2\text{mm}$ ，比表面积为 $45.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.35ml/g ，堆密度为 $0.77\text{g}/\text{cm}^3$ 的齿球形载体 500g，其含有 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 460g、氧化钛 40g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 $20\sim 35\text{nm}$ ， $200\sim 450\text{nm}$ 。

- 5 将 15.79g 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 12 小时，使溶液中的 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶完全负载到载体上后，将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时，得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体。

- 将 0.25g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、0.59g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.1，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，
10 搅拌 1 小时后，静置 8 小时，倾出残液，将固体反应产物在 100°C 干燥 8 小时，得到 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（其中的羟基-联吡啶与 (Pd+Cu) 的摩尔比为 20）。

将上述 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 450°C 、空气气氛中焙烧 6 小时，得到 (Pd+Cu)/ Al_2O_3 催化剂。

- 将上述 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9% 的氢气，以
15 200h^{-1} 的空速，在 120°C 对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-5。测得该催化剂 S-5 中 Pd 含量为 0.02wt.%，Cu 含量为 0.04wt.%。

对比例 5

- 称取 $\Phi 4.2\text{mm}$ ，比表面积为 $45.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.35mL/g ，堆密度为 $0.77\text{g}/\text{cm}^3$ 的齿球形载体 500g，其含有 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 460g、氧化钛 40g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分
20 别为 $20\sim 35\text{nm}$ ， $200\sim 450\text{nm}$ 。

将 16.0g 氯化聚乙烯 (CPE) 溶于 800mL 四氢呋喃 (THF) 中，然后加入 480g 双氰胺和 4.0g Na_2CO_3 ，搅拌至完全溶解后回流反应 2 小时，冷却至室温后，将反应产物用去离子水洗涤至中性，得到官能化 CPE 溶液。

将 0.25g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、0.59g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 以及 1mL 硝酸，加入到上述官能化 CPE 溶液中，

搅拌 1 小时，得到(Pd-Cu)-CPE 前驱体溶液。

将上述载体加入到上述(Pd-Cu)-CPE 前驱体溶液中，充分搅拌后，静置 4 小时，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 100℃干燥 8 小时，得到(Pd-Cu)-CPE/Al₂O₃ 前驱体。

- 5 将上述(Pd-Cu)-CPE/Al₂O₃ 前驱体在 450℃、空气气氛中焙烧 8 小时，得到(Pd-Cu)/Al₂O₃ 催化剂。

将上述(Pd-Cu)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200h⁻¹的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-5。测得该催化剂 D-5 中 Pd 的含量为 Pd 含量为 0.02wt.%, Cu 含量为 0.04wt.%。

10 催化剂应用

将实施例 5 与对比例 5 制备得到的催化剂分别用于碳二馏分前脱丙烷前加氢工艺中，其工艺流程图大致如图 3 所示。

采用两个碳二加氢反应器串联进行反应，即一段反应器的出口物料进入二段反应器；每个反应器均有独立的配气系统；两个反应器均为固定床绝热反应器。

- 15 反应物料来自脱丙烷塔塔顶，其组成如表 7 所示。

表 7

加氢原料	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	PDMA	CO	C ₄ ⁺
含量(v/v%)	18.0	0.7	35.6	6.2	24.5	11	3.0	0.6	0.2	0.3

反应条件：物料气体空速为 8000h⁻¹，反应压力为 3.6MPa，两个反应器的催化剂装填量均为 500mL，反应 1000 小时后的结果如表 8 所示。

表 8

催化剂	反应器段次	入口温度(℃)	温升(℃)	C ₂ H ₂ 残余量 (v/v%)	乙烯选择性 (%)	绿油量 (wt.%)
S-5	一段	75	23	0.28	75	4.3
	二段	80	14	0.02	46	1.1
D-5	一段	75	27	0.45	37	8.8
	二段	80	18	0.16	22	3.8

20 实施例 6

称取 Φ4.0mm，比表面积为 20.0m²/g，孔体积为 0.48mL/g，堆密度为 0.87g/cm³的球形 α-Al₂O₃ 载体 500g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 20~50nm，300~500nm。

将 167.81g 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到 Al₂O₃

- 25 载体上后，将固体反应产物在 60℃干燥 10 小时，得到羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体。

将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、1.57g AgNO_3 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.7，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 10 分钟后，静置 2 小时，倾出残液，将固体反应产物在 120℃干燥 4 小时，得到(Pd-Ag)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（其中的羟基-联吡啶与(Pd+Ag)的摩尔比为 80）。

- 5 将上述(Pd-Ag)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 550℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到(Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述(Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200h^{-1} 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-6。测得该催化剂 S-6 中 Pd 的含量为 0.04wt.%，Ag 的含量为 0.20wt.%。

10 对比例 6

称取 $\Phi 4.0\text{mm}$ ，比表面积为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.48mL/g ，堆密度为 0.87g/cm^3 的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 20~50nm，300~500nm。

- 15 将 8.9g 聚氯乙烯 (PVC) 溶于 800mL 四氢呋喃 (THF) 中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 PVC 吸附于载体表面，将固体反应产物在 90℃干燥 6 小时，得到 PVC/ Al_2O_3 前躯体。

将 119.28g 双氰胺、4.0g Na_2CO_3 加热溶于 1000mL 去离子水中，再加入上述 PVC/ Al_2O_3 前躯体，回流反应 1 小时，冷却至室温后，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 60℃干燥 10 小时，得到官能化的 PVC/ Al_2O_3 前躯体。

- 20 将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、1.57g AgNO_3 溶于 200mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.7，得到一混合溶液；将上述官能化的 PVC/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 0.5 小时，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 120℃干燥 4 小时，得到(Pd-Ag)-PVC/ Al_2O_3 前躯体。

将上述(Pd-Ag)-PVC/ Al_2O_3 前躯体在 550℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到(Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂。

- 25 将上述(Pd-Ag)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200h^{-1} 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-6。测得该催化剂 D-6 中 Pd 的含量为 0.038wt.%，Ag 的含量为 0.19wt.%。

催化剂应用

- 30 将实施例 6 与对比例 6 制备得到的催化剂分别用于采用顺序分离流程的乙烯精制工艺中，其工艺流程图如图 4 所示，将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱甲烷塔 5、脱乙烷塔 6 进行处理之后，再进入碳二加

氢反应器 7 进行选择性的加氢以脱除微量的乙炔，然后依次经过乙烯精馏塔 9、乙烯精制反应器 10 进行处理，其中，在水洗塔 2 和碱洗塔 3 之间、脱甲烷塔 5 和脱乙烷塔 6 之间设置压缩机 8。

采用一个碳二加氢反应器进行反应，该反应器设置有配气系统，该反应器为固定床绝热反应器。

进入碳二加氢反应器的反应物料中 C_2H_2 的含量为 $5\mu L/L$ 。

反应条件：物料气体空速为 $2500h^{-1}$ ，反应压力为 $2.0MPa$ ，反应器催化剂装填量为 $200mL$ ，反应器中的 H_2 含量为 $10\mu L/L$ ，反应 500 小时后的结果如表 9 所示。

表 9

催化剂	反应器入口温度($^{\circ}C$)	温升($^{\circ}C$)	C_2H_2 残余量($\mu L/L$)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-6	35	4	0	55	0.8
D-6	35	6	1.4	37	1.9

10 实施例 7

称取 $\Phi 3.5mm$ ，高 $3.5mm$ ，比表面积为 $47.0m^2/g$ ，孔体积为 $0.30mL/g$ ，堆密度为 $0.70g/cm^3$ 的圆柱形 $\delta-Al_2O_3$ 载体 $500g$ 。该载体经碱土金属元素 Mg 进行改性后的 Mg 含量为 $0.35wt\%$ 。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 $20\sim 30nm$ ， $100\sim 450nm$ 。

将 $5.30g$ $4,4'$ -二羟基- $2,2'$ -联吡啶溶于 $600mL$ 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 10 小时，使溶液中的 $4,4'$ -二羟基- $2,2'$ -联吡啶完全负载到载体上后，将固体反应产物在 $100^{\circ}C$ 干燥 6 小时，得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体。

将 $0.61g Pd(NO_3)_2$ 、 $0.21g$ 氯金酸溶于 $600mL$ 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 3.0，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 1 小时后，静置 10 小时，倾出残液，将固体反应产物在 $90^{\circ}C$ 干燥 10 小时，得到 $(Pd-Au)$ -羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（其中的羟基-联吡啶与 $(Pd+Au)$ 的摩尔比为 10）。

将上述 $(Pd-Au)$ -羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 $600^{\circ}C$ 、空气气氛中焙烧 2 小时，得到 $(Pd-Au)/Al_2O_3$ 催化剂。

将上述 $(Pd-Au)/Al_2O_3$ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9% 的氢气，以 $200h^{-1}$ 的空速，在 $120^{\circ}C$ 对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-7。测得该催化剂 S-7 中 Pd 的含量为 $0.05wt\%$ ， Au 的含量为 $0.02wt\%$ 。

对比例 7

称取 $\Phi 3.5mm$ ，高 $3.5mm$ ，比表面积为 $47.0m^2/g$ ，孔体积为 $0.30mL/g$ ，堆密度为 $0.70g/cm^3$ 的圆柱形 $\delta-Al_2O_3$ 载体 $500g$ 。该载体经碱土金属元素 Mg 进行改性后的 Mg 含

量为 0.35wt.%。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 20~30nm，100~450nm。

将 0.61g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 300mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，搅拌 5 分钟后，倾出残液，将固体反应产物在 110℃干燥 6 小时，得到 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体。

- 5 将 0.21g 氯金酸溶于 600 mL 去离子水中，得到一溶液；将上述 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体加入到该溶液中，搅拌 5 分钟后，倾出残液，将固体反应产物在 110℃干燥 6 小时，然后在 500℃、空气气氛中焙烧 4 小时，得到 $(\text{Pd-Au})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

- 将上述 $(\text{Pd-Au})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 200h^{-1} 的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢
10 催化剂 D-7。测得该催化剂 D-7 中 Pd 的含量为 0.05wt.%，Au 的含量为 0.02wt.%。

催化剂应用

- 将实施例 7 与对比例 7 制备得到的催化剂分别用于采用前脱乙烷前加氢工艺流程的乙烯精制工艺中，其工艺流程图如图 5 所示，将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱乙烷塔 6 进行处理之后，再进入碳二加
15 氢反应器 7 进行选择加氢以脱除微量的乙炔，然后依次经过脱甲烷塔 5、乙烯精馏塔 9、乙烯精制反应器 10 进行处理，其中，在水洗塔 2 和碱洗塔 3 之间、脱乙烷塔 6 和碳二加氢反应器 7 之间设置压缩机 8。

采用一个碳二加氢反应器进行反应，该反应器设置有配气系统，该反应器为固定床绝热反应器。

- 20 进入碳二加氢反应器的反应物料中 C_2H_2 的含量为 $15\mu\text{L/L}$ 。

反应条件：物料气体空速为 8000h^{-1} ，反应压力为 1.8MPa，反应器催化剂装填量为 500mL，反应器中的 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2=5:1$ （摩尔比），反应 100 小时后的结果如表 10 所示。

表 10

催化剂	反应器入口温度(℃)	温升(℃)	C_2H_2 残余量($\mu\text{L/L}$)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-7	30	14	0	80	1.5
D-7	30	13	1.3	33	5.8

实施例 8

- 25 称取 $\Phi 4.5\text{mm}$ ，高 4.5mm，比表面积为 $50.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.31mL/g ，堆密度为 0.73g/cm^3 的圆柱形 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g。该载体经碱土金属元素 Mg 进行改性后的 Mg 含量为 0.15wt.%。载体孔径为 20~220nm。

将 130.79g g 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体

浸渍于该溶液中，静置 8 小时，使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到载体上后，将固体反应产物在 90℃干燥 8 小时，得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体。

将 1.03g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ，6.94g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液 5 液中，搅拌 1 小时后，静置 8 小时，倾出残液，将固体反应产物在 110℃干燥 6 小时，得到(Pd- Ni)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体（其中的羟基-联吡啶与(Pd+ Ni)的摩尔比为 25）。

将上述(Pd-Ni)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前躯体在 500℃、空气气氛中焙烧 4 小时，得到(Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述(Pd+Ni)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 10 200h⁻¹的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-8。测得该催化剂 S-8 中 Pd 的含量为 Pd 含量为 0.084%，Ni 含量为 0.28wt.%。

对比例 8

称取 $\Phi 4.5\text{mm}$ ，高 4.5mm，比表面积为 50.0m²/g，孔体积为 0.31mL/g，堆密度为 0.73g/cm³的圆柱形 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g。该载体经碱土金属元素 Mg 进行改性后的 Mg 含 15 量为 0.15wt.%。载体孔径为 20~220nm。

将 2.2g 聚苯乙烯丙烯腈（SAN）加入到 600mL 二甲基甲酰胺（DMF）中，室温下搅拌至 SAN 完全溶解，得到一溶液；将上述载体加入到该溶液中，充分搅拌后静置 1 小时，将固体反应产物在 80℃干燥 5 小时，得到 SAN/ Al_2O_3 前躯体。

将上述 SAN/ Al_2O_3 前躯体加入到 1000mL 去离子水中，再加入 57.6g 乙二胺，搅拌 20 至完全溶解后回流反应 4 小时，冷却至室温后，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 80℃干燥 5 小时，得到官能化的 SAN/ Al_2O_3 前躯体。

将 1.03g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ，6.94g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 500mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5，得到一混合溶液；将上述官能化的 SAN/ Al_2O_3 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 5 分钟，倾出残液，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 100℃ 25 干燥 3 小时，得到(Pd- Ni)-SAN/ Al_2O_3 前躯体。

将上述(Pd-Ni)-SAN/ Al_2O_3 前躯体在 450℃、空气气氛中焙烧 4 小时，得到(Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述(Pd-Ni)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 30 200h⁻¹的空速，在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-8。测得该催化剂 D-8 中 Pd 的含量为 0.084wt.%，Ni 的含量为 0.28wt.%。

催化剂应用

将实施例 8 与对比例 8 制备得到的催化剂分别用于采用顺序分离流程的甲醇制烯烃 (MTO) 工艺中, 其工艺流程图如图 6 所示, 将甲醇制乙烯反应器 13 制备得到的产品依次经过分离器 15、碱洗塔 3、干燥器 4、脱甲烷塔 5、脱乙烷塔 6 进行处理之后; 使脱乙烷塔 6 的塔顶产物进入碳二加氢反应器 7 进行选择加氢以脱除微量的乙炔, 然后

5 进入乙烯精制反应器 10 进行处理; 使脱乙烷塔 6 的塔底产物依次进入丙烯精馏塔 12、脱丙烷塔 11 进行处理; 其中, 甲醇制乙烯反应器 13 还与再生器 14 连接。

采用一个碳二加氢反应器进行反应, 该反应器设置有配气系统, 该反应器为固定床绝热反应器。

进入碳二加氢反应器的反应物料中 C_2H_2 的含量为 $10\mu L/L$ 。

10 反应条件: 物料气体空速为 $6000h^{-1}$, 反应压力为 $2.0MPa$, 反应器催化剂装填量为 $300mL$, 反应器中的 $H_2/C_2H_2=5:1$ (摩尔比), 反应 500 小时后的结果如表 11 所示。

表 11

催化剂	反应器入口温度($^{\circ}C$)	温升($^{\circ}C$)	C_2H_2 残余量($\mu L/L$)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-8	32	6	0	45	1.8
D-8	32	9	0.2	12	2.9

实施例 9

称取 $\Phi 4.5mm$, 高 $4.5mm$, 比表面积为 $48.0m^2/g$, 孔体积为 $0.32mL/g$, 堆密度为 $0.73g/cm^3$ 的圆柱形 Al_2O_3 载体 $500g$, Al_2O_3 为 δ 和 θ 的混合晶型。该载体经碱金属元素 Na 进行改性后的 Na 含量为 $0.12wt\%$ 。载体孔径呈双峰孔径分布, 孔径分别为 $20\sim 35nm$, $200\sim 450nm$ 。

将 $106.52g$ 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶溶于 $600mL$ 乙醇中, 得到一溶液; 将上述载体浸渍于该溶液中, 静置 8 小时, 使溶液中的 4,4'-二羟基-2,2'-联吡啶完全负载到 Al_2O_3 载体上后, 将固体反应产物在 $90^{\circ}C$ 干燥 8 小时, 得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体。

20

将 $0.49g Pd(NO_3)_2$ 、 $1.77g Cu(NO_3)_2$ 溶于 $600mL$ 去离子水中, 再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体加入到该混合溶液中, 搅拌 1 小时后, 静置 8 小时, 倾出残液, 将固体反应产物在 $110^{\circ}C$ 干燥 8 小时, 得到 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体 (其中的羟基-联吡啶与 (Pd+Cu) 的摩尔比为 50)。

25 将上述 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体在 $500^{\circ}C$ 、空气气氛中焙烧 4 小时, 得到 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中, 用纯度为 99.9% 的氢气, 以 $200h^{-1}$ 的空速, 在 $120^{\circ}C$ 对该催化剂进行还原处理 3 小时, 得到还原态钯系负载型加氢

催化剂 S-9。测得该催化剂 S-9 中 Pd 的含量为 0.04wt.%, Cu 的含量为 0.12wt.%。

对比例 9

称取 $\Phi 4.5\text{mm}$, 高 4.5mm, 比表面积为 $48.0\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 0.32mL/g , 堆密度为 0.73g/cm^3 的圆柱形 Al_2O_3 载体 500g, Al_2O_3 为 δ 和 θ 的混合晶型。该载体经碱金属元素 Na 进行改性后的 Na 含量为 0.12wt.%。载体孔径呈双峰孔径分布, 孔径分别为 20~35nm, 200~450nm。

将 2.2g 聚苯乙烯丙烯腈 (SAN) 加入到 600mL 二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 室温下搅拌至 SAN 完全溶解, 得到一溶液; 将上述载体加入到该溶液中, 充分搅拌后静置 1 小时, 将固体反应产物在 70°C 干燥 5 小时, 得到 SAN/ Al_2O_3 前驱体。

10 将上述 SAN/ Al_2O_3 前驱体加入到 1000mL 去离子水中, 再加入 57.6g 乙二胺, 搅拌至完全溶解后回流反应 4 小时, 冷却至室温后, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 然后在 80°C 干燥 3 小时, 得到官能化的 SAN/ Al_2O_3 前驱体。

将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、1.77g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中, 再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述官能化的 SAN/ Al_2O_3 前驱体加入到该混合溶液中, 15 搅拌 5 分钟, 倾出残液, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 然后在 120°C 干燥 5 小时, 得到 (Pd-Cu)-SAN/ Al_2O_3 前驱体。

将上述 (Pd-Cu)-SAN/ Al_2O_3 前驱体在 500°C 、空气气氛中焙烧 4 小时, 得到 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中, 用纯度为 99.9% 的氢气, 以 200 h^{-1} 的空速, 在 120°C 对该催化剂进行还原处理 3 小时, 得到还原态钯系负载型加氢 20 催化剂 D-9。测得该催化剂 D-9 中 Pd 的含量为 0.04wt.%, Cu 的含量为 0.12wt.%。

催化剂应用

将实施例 9 与对比例 9 制备得到的催化剂分别用于采用前脱丙烷前加氢工艺流程的乙烯精制工艺中, 其工艺流程图如图 7 所示, 将石油烃蒸汽裂解得到的碳二馏分依次经过油洗塔 1、水洗塔 2、碱洗塔 3、干燥器 4、脱丙烷塔 11 进行处理之后, 再进入碳二 25 加氢反应器 7 进行选择加氢以脱除微量的乙炔, 然后依次经过脱甲烷塔 5、脱乙烷塔 6、乙烯精馏塔 9、乙烯精制反应器 10 进行处理, 其中, 在水洗塔 2 和碱洗塔 3 之间、脱丙烷塔 11 和碳二加氢反应器 7 之间设置压缩机 8。

采用一个碳二加氢反应器进行反应, 该反应器设置有配气系统, 该反应器为固定床 30 绝热反应器。

进入碳二加氢反应器的反应物料中 C_2H_2 的含量为 $12\mu\text{L/L}$ 。

反应条件：物料气体空速为 20000h^{-1} ，反应压力为 2.0MPa ，反应器催化剂装填量为 500mL ，反应器中的 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2=5.6:1$ （摩尔比），反应 1000 小时后的结果如表 12 所示。

表 12

催化剂	反应器入口温度($^{\circ}\text{C}$)	温升($^{\circ}\text{C}$)	C_2H_2 残余量($\mu\text{L/L}$)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-9	32	11	0	69	0.8
D-9	32	12	0.5	17	2.7

实施例 10

- 5 称取 $\Phi 4.0\text{mm}$ ，比表面积为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.52mL/g ，堆密度为 0.85g/cm^3 的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g 。载体孔径为 $80\sim 350\text{nm}$ 。

将 69.5g 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶溶于 700mL 乙醇中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶完全负载到载体上后，将固体反应产物在 60°C 干燥 10 小时，得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体。

- 10 将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 1.82g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.7，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体加入到该混合溶液中，搅拌 10 分钟后，静置 2 小时，倾出残液，将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时，得到 (Pd-Pb)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体（其中的羟基-联吡啶与 (Pd+Pb) 的摩尔比为 20）。

- 15 将上述 (Pd-Pb)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体在 550°C 、空气气氛中焙烧 2 小时，得到 (Pd-Pb)/ Al_2O_3 催化剂。

将上述 (Pd-Pb)/ Al_2O_3 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9% 的氢气，以 200h^{-1} 的空速，在 120°C 对该催化剂进行还原处理 3 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-10。测得该催化剂 S-10 中 Pd 的含量为 $0.04\text{wt.}\%$ ，Pb 的含量为 $0.23\text{wt.}\%$ 。

对比例 10

- 20 称取 $\Phi 4.0\text{mm}$ ，比表面积为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积为 0.52mL/g ，堆密度为 0.85g/cm^3 的球形 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 500g 。载体孔径为 $80\sim 350\text{nm}$ 。

将 8.9g 聚氯乙烯 (PVC) 溶于 800mL 四氢呋喃 (THF) 中，得到一溶液；将上述载体浸渍于该溶液中，静置 2 小时，使溶液中的 PVC 吸附于载体表面，将固体反应产物在 100°C 干燥 3 小时，得到 PVC/ Al_2O_3 前驱体。

- 25 将 119.28g 双氰胺、 4.0g Na_2CO_3 加热溶于 1000mL 去离子水中，再加入上述 PVC/ Al_2O_3 前驱体，回流反应 1 小时，冷却至室温后，将固体反应产物用去离子水洗涤至中性，然后在 60°C 干燥 10 小时，得到官能化的 PVC/ Al_2O_3 前驱体。

将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 1.82g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节

pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述官能化的 PVC/Al₂O₃ 前驱体加入到该混合溶液中, 搅拌 0.5 小时, 倾出残液, 将固体反应产物用去离子水洗涤至中性, 然后在 120℃干燥 4 小时, 得到(Pd-Pb)-PVC/Al₂O₃ 前驱体。

将上述(Pd-Pb)-PVC/Al₂O₃ 前驱体在 550℃、空气气氛中焙烧 2 小时, 得到
5 (Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂。

将上述(Pd-Pb)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中, 用纯度为 99.9%的氢气, 以 200h⁻¹的空速, 在 120℃对该催化剂进行还原处理 3 小时, 得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-10。测得该催化剂 D-10 中 Pd 的含量为 0.04wt.%, Pb 的含量为 0.23wt.%。

催化剂应用

10 将实施例 10 与对比例 10 制备得到的催化剂分别用于采用前脱丙烷前加氢工艺流程的甲醇制烯烃(MTO)工艺中, 其工艺流程图如图 8 所示, 将甲醇依次经过甲醇脱水制二甲醚反应器(即 DME 反应器)16、甲醇制丙烯反应器(即 MTP 反应器)17、预急冷分离器 18、急冷分离器 19、四级压缩机 20、四级分离器 21、干燥器 4 进行处理之后, 再进入碳二加氢反应器 7 进行选择性的加氢以脱除微量的乙炔, 然后依次经过脱甲烷塔 5、
15 脱乙烷塔 6 进行处理。

采用一个碳二加氢反应器进行反应, 该反应器设置有配气系统, 该反应器为固定床绝热反应器。

进入碳二加氢反应器的反应物料中 C₂H₂ 的含量为 5.3μL/L。

反应条件: 物料气体空速为 2700h⁻¹, 反应压力为 2.0MPa, 反应器催化剂装填量为
20 500mL, 反应器中的 H₂/C₂H₂=5:1 (摩尔比), 反应 1000 小时后的结果如表 13 所示。

表 13

催化剂	反应器入口温度(℃)	温升(℃)	C ₂ H ₂ 残余量(μL/L)	乙烯选择性(%)	绿油量(g)
S-10	32	7	0	44	1.5
D-10	32	8	1.0	24	2.7

实施例 11

称取 Φ4.5mm, 高 4.5mm, 比表面积为 10.0m²/g, 孔体积为 0.21mL/g, 堆密度为 0.75g/cm³的圆柱形载体 500g, 其含有 Al₂O₃ 487.5g、氧化镁 12.5g, 其中 Al₂O₃ 为 θ、α
25 的混合晶型。载体孔径呈双峰孔径分布, 孔径分别为 100~180nm, 350~750nm。

将 47.2g 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶溶于 600mL 乙醇中, 得到一溶液; 将上述载体浸渍于该溶液中, 静置 10 小时, 使溶液中的 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶完全负载到载体上后, 将固体反应产物在 100℃干燥 6 小时, 得到羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前驱体。

将 0.37g Pd(NO₃)₂、1.18g AgNO₃ 溶于 450mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5，得到一混合溶液；将上述羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前躯体加入到该混合溶液中，搅拌 1 小时后，静置 10 小时，倾出残液，将固体反应产物在 90℃干燥 10 小时，得到(Pd-Ag)-羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前躯体（其中的羟基-联吡啶与(Pd+Ag)的摩尔比为 30）。

5 将上述(Pd-Ag)-羟基-联吡啶/Al₂O₃ 前躯体在 600℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到 (Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂。

将上述(Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 300h⁻¹ 的空速，在 100℃对该催化剂进行还原处理 4 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 S-11。测得该催化剂 S-11 中 Pd 的含量为 0.03wt.%，Ag 的含量为 0.15wt.%。

10 对比例 11

称取 Φ4.5mm，高 4.5mm，比表面积为 10.0m²/g，孔体积为 0.21mL/g，堆密度为 0.75g/cm³的圆柱形载体 500g，其含有 Al₂O₃ 487.5g、氧化镁 12.5g，其中 Al₂O₃ 为 θ、α 的混合晶型。载体孔径呈双峰孔径分布，孔径分别为 100~180nm，350~750nm。

15 将 0.37g Pd(NO₃)₂、1.18g AgNO₃ 溶于 450mL 去离子水中，再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5，得到一混合溶液；将该混合溶液喷淋至上述载体后震荡 0.5 小时，倾出残液，将固体反应产物在 90℃干燥 10 小时后，在 600℃、空气气氛中焙烧 2 小时，得到 (Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂。

20 将上述(Pd-Ag)/Al₂O₃ 催化剂放置于固定床反应装置中，用纯度为 99.9%的氢气，以 300h⁻¹ 的空速，在 100℃对该催化剂进行还原处理 4 小时，得到还原态钯系负载型加氢催化剂 D-11。测得该催化剂 D-11 中 Pd 的含量为 0.03wt.%，Ag 的含量为 0.15wt.%。

催化剂应用

将实施例 11 与对比例 11 制备得到的催化剂分别用于碳二馏分前脱丙烷前加氢工艺中，其工艺流程图大致如图 3 所示。

25 采用三个碳二加氢反应器串联进行反应，即一段反应器的出口物料进入二段反应器，二段反应器出口物料进入三段反应器；每个反应器均有独立的配气系统；三个反应器均为固定床绝热反应器。

反应物料来自脱丙烷塔塔顶，其组成如表 14 所示。

反应条件：物料气体空速为 10000h⁻¹，反应压力为 3.9MPa，三个反应器的催化剂装填量均为 500mL，反应 1000 小时后的结果如表 15 所示。

30

表 14

	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	PDMA	CO	C ₄ ⁺
--	----------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-----------------	-------------------------------	-------------------------------	------	----	-----------------------------

含量(v/v%)	16.0	0.9	39.0	9.5	19.5	12	2.0	0.7	0.1	0.3
----------	------	-----	------	-----	------	----	-----	-----	-----	-----

表 15

催化剂	反应器段次	入口温度(°C)	温升(°C)	C ₂ H ₂ 残余量(v/v%)	乙烯选择性(%)	绿油量(wt.%)
S-11	一段	78	17	0.49	87	3.5
	二段	86	14	0.18	76	2.6
	三段	93	7	0	63	1.4
D-11	一段	78	20	0.68	49	4.0
	二段	86	16	0.47	40	3.2
	三段	93	10	0.18	32	2.9

实施例 12

称取 $\Phi 4.5\text{mm}$, 高 4.5mm, 比表面积为 $8.0\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 0.38mL/g , 堆密度为 0.75g/cm^3 的圆柱形载体 500g, 其含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 481.5g、氧化镁 12.5g、氧化钙 6g。载体
5 孔径呈双峰孔径分布, 孔径分别为 $100\sim 180\text{nm}$, $350\sim 750\text{nm}$ 。

将 16.68g 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶溶于 650mL 乙醇中, 得到一溶液; 将上述载体浸渍于该溶液中, 静置 12 小时, 使溶液中的 6,6'-二羟基-3,3'-联吡啶完全负载到载体上后, 将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时, 得到羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体。

将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、0.83g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中, 再加入适量硝酸调节
10 pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体加入到该混合溶液中, 搅拌 1 小时后, 静置 12 小时, 倾出残液, 将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时, 得到 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体 (其中的羟基-联吡啶与 (Pd+Cu) 的摩尔比为 15)。

将上述 (Pd-Cu)-羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体在 450°C 、空气气氛中焙烧 8 小时, 得到 (Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂 S-12。测得该催化剂 S-12 中 Pd 的含量为 0.04wt.%, Cu 的含量为
15 0.056wt.%。

对比例 12

称取 $\Phi 4.5\text{mm}$, 高 4.5mm, 比表面积为 $8.0\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 0.38mL/g , 堆密度为 0.75g/cm^3 的圆柱形载体 500g, 其含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 481.5g、氧化镁 12.5g、氧化钙 6g。载体
孔径呈双峰孔径分布, 孔径分别为 $100\sim 180\text{nm}$, $350\sim 750\text{nm}$ 。

将 6.0g 十二烷基吡啶盐酸盐溶于 600mL 乙醇中, 得到一溶液; 将上述载体浸渍于该溶液中, 密闭于室温下静置 48 小时, 然后将固体反应产物在 120°C 干燥 4 小时, 得到含有 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$ 的 Al_2O_3 前驱体。

将 0.49g $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、0.83g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 600mL 去离子水中, 再加入适量硝酸调节 pH 值为 2.5, 得到一混合溶液; 将上述含有 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$ 的 Al_2O_3 前驱体加入到该

混合溶液中,静置 2 小时,倾出残液,将固体反应产物在 120℃干燥 4 小时,得到(Pd-Cu)-烷基吡啶盐酸盐/ Al_2O_3 前驱体。

将上述(Pd-Cu)-烷基吡啶盐酸盐/ Al_2O_3 前驱体在 500℃、空气气氛中焙烧 2 小时,得到(Pd-Cu)/ Al_2O_3 催化剂 D-12。测得该催化剂 D-12 中 Pd 的含量为 0.04wt.%, Cu 的含量为 0.056wt.%。

催化剂应用

将实施例 12 与对比例 12 制备得到的催化剂分别用于碳二馏分前脱乙烷前加氢工艺中,其工艺流程图如图 2 所示。

采用一个碳二加氢反应器进行反应,该反应器设置有配气系统,该反应器为固定床绝热反应器。

反应物料来自脱乙烷塔塔顶,其组成如表 16 所示。

反应条件:物料气体空速为 12000h^{-1} ,反应压力为 3.6MPa,反应器催化剂装填量为 500mL,反应 1000 小时后的结果如表 17 所示。

表 16

	H_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	CH_4	CO	C_4^+
含量(v/v%)	30	0.6	33.2	5.88	30	0.008	0.312

表 17

催化剂	反应器入口温度(℃)	温升(℃)	C_2H_2 残余量($\mu\text{L/L}$)	乙烯选择性(%)	绿油量(wt.%)
S-12	85	32	0.5	60	1.9
D-12	85	34	475	28.6	15.6

由上述实施例与对比例可以看出,与采用传统浸渍法制备得到的催化剂、采用含有含氯有机物的载体制备得到的催化剂以及采用有机高分子化合物接枝官能团并负载在载体上制备得到的催化剂相比,在活性组分含量相同时,采用本发明的方法制备得到的催化剂,在用于各种乙炔选择性加氢工艺中时,催化剂均表现出更为优异的活性、选择性及抗结焦性能,并且加氢过程中绿油的生成量也大幅度降低,同时绿油生成量的降低,减少了催化剂的活性中心被副产物覆盖,催化剂活性及选择性得以很好的保持,催化剂使用寿命延长。

权利要求书

1. 一种钯系负载型加氢催化剂的制备方法，其包括以下步骤：采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体，可选择地经干燥后再采用含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{II} 离子的混合溶液浸渍，其中 M 选自 Ag、Au、Ni、Pb 和 Cu 中的一种，再可选择地经干燥后，经焙烧，得到所述的钯系负载型加氢催化剂。
5
2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，采用含有带羟基的联吡啶衍生物的有机溶液浸渍含有 Al_2O_3 的载体是在 $20^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 进行的，并且浸渍的时间为 2~24 小时。
3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，采用含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{II} 离子的混合溶液浸渍羟基-联吡啶/ Al_2O_3 前驱体是在 $30^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 进行的，并且浸渍的时间为 2~24 小时。
10
4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述焙烧的温度是 $300^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ ，时间为 2~12 小时。
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述含有 Al_2O_3 的载体包括氧化铝和/或含有氧化铝及其它氧化物的混合物；其中，所述其他氧化物包括氧化硅、氧化钛、氧化镁和氧化钙中一种或几种的组合。
15
6. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述含有 Al_2O_3 的载体中的 Al_2O_3 的晶型为 γ 、 δ 、 θ 、 α 或以上这些晶型中的几种的混合晶型。
7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述含有 Al_2O_3 的载体是球形、齿球形、圆柱形、圆环形、条形、三叶草形或四叶草形。
8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述带羟基的联吡啶衍生物包括带羟基的 2,2'-联吡啶衍生物和/或带羟基的 3,3'-联吡啶衍生物。
20
9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述带羟基的联吡啶衍生物与所述含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{II} 离子的混合溶液中的钯和 M 的摩尔比为 1~100:1。
10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，在所述含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{II} 离子的混合溶液中，当 M 为 Ag 时，Ag 与 Pd 的摩尔比为 0.4~10:1，当 M 为 Au 时，Au 与 Pd 的摩尔比为 0.5~15:1，当 M 为 Ni 时，Ni 与 Pd 的摩尔比为 0.4~20:1，当 M 为 Pb 时，Pb 与 Pd 的摩尔比为 1~10:1，当 M 为 Cu 时，Cu 与 Pd 的摩尔比为 1~10:1。
25
11. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述含有主活性组分钯离子和助活性组分 M^{II} 离子的混合溶液的 pH 值为 1.5~4.0。
30
12. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其还包括以下步骤：在使用所述钯系负载型

加氢催化剂之前，先采用含氢气的气体对其进行还原处理，得到还原态钯系负载型加氢催化剂。

13. 一种钯系负载型加氢催化剂，其是由权利要求 1-12 任一项所述的钯系负载型加氢催化剂的制备方法制备得到的。

5 14. 根据权利要求 13 所述的钯系负载型加氢催化剂，以所述钯系负载型加氢催化剂的质量为 100% 计，该催化剂中 Pd 的含量为 0.01%~0.8%，当 M 为 Ag 时，其含量为 0.03%~3%，当 M 为 Au 时，其含量为 0.02~0.25%，当 M 为 Ni 时，其含量为 0.04~3%，当 M 为 Pb 时，其含量为 0.04~3%，当 M 为 Cu 时，其含量为 0.02~1%；该催化剂的比表面积为 1~200m²/g，孔体积为 0.15~0.8mL/g，堆密度为 0.5~1.2g/cm³。

10 15. 权利要求 13 或 14 所述的钯系负载型加氢催化剂在乙炔选择性加氢工艺中的应用。

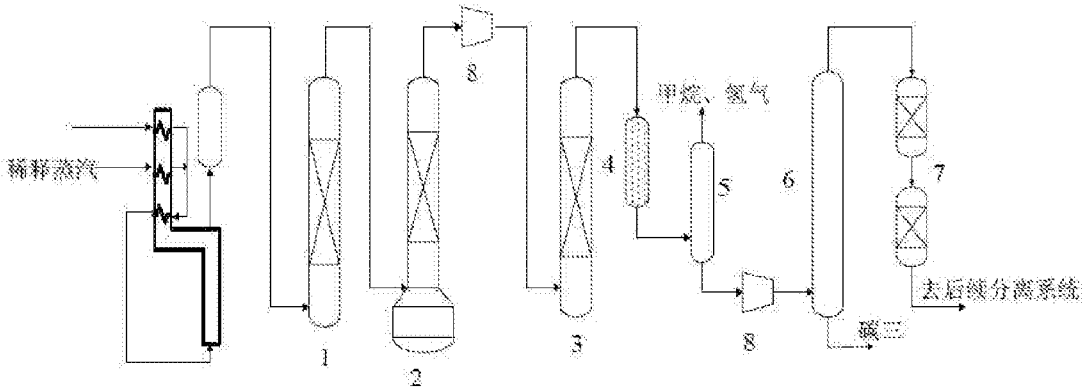


图 1

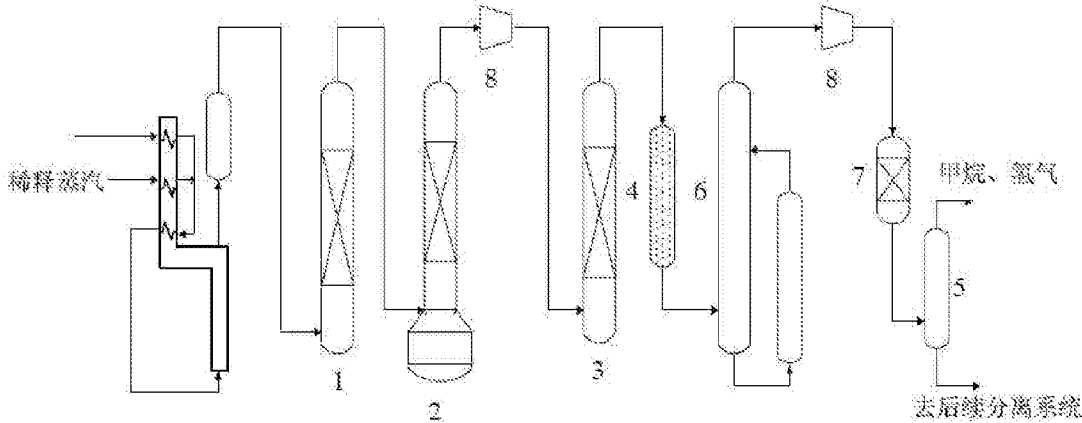


图 2

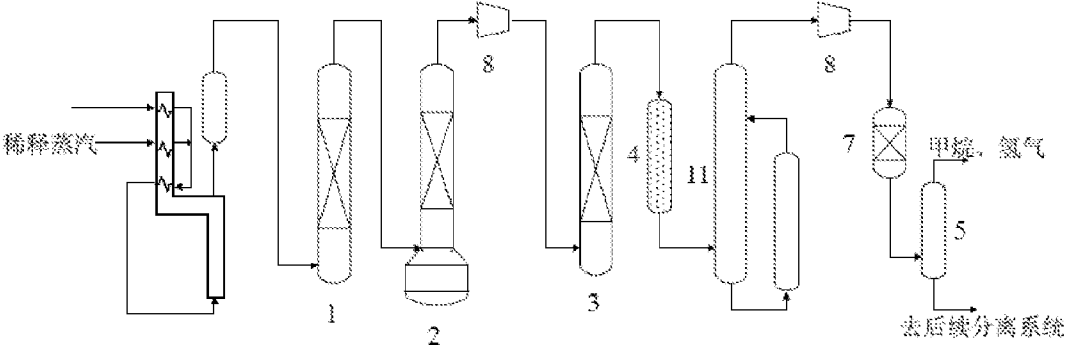


图 3

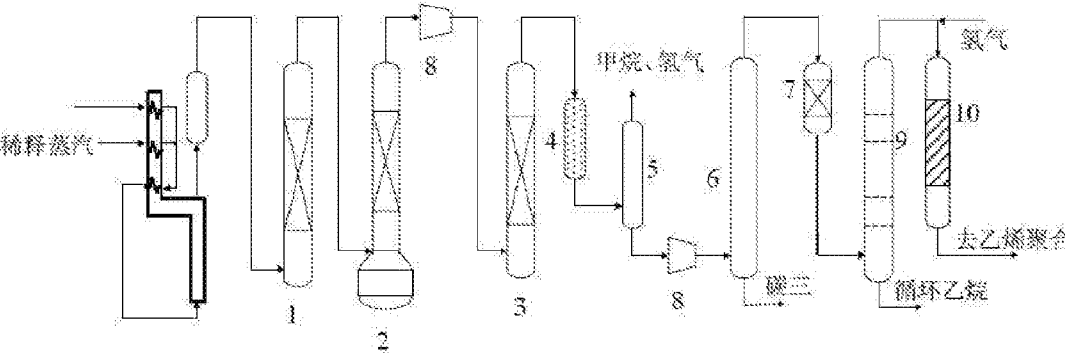


图 4

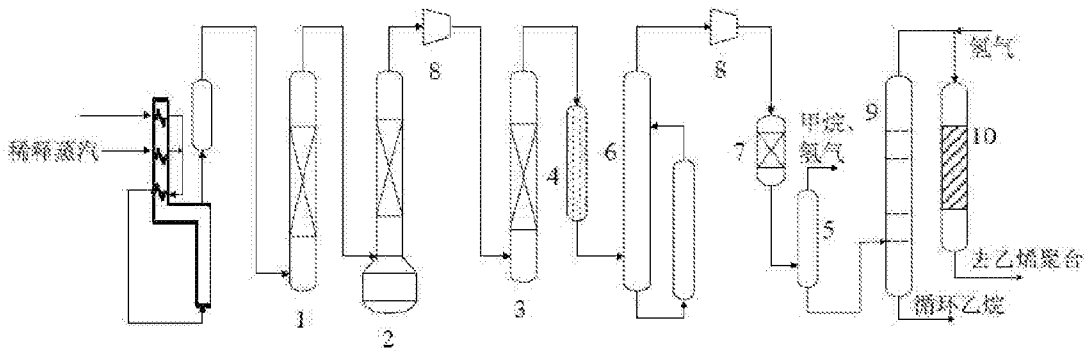


图 5

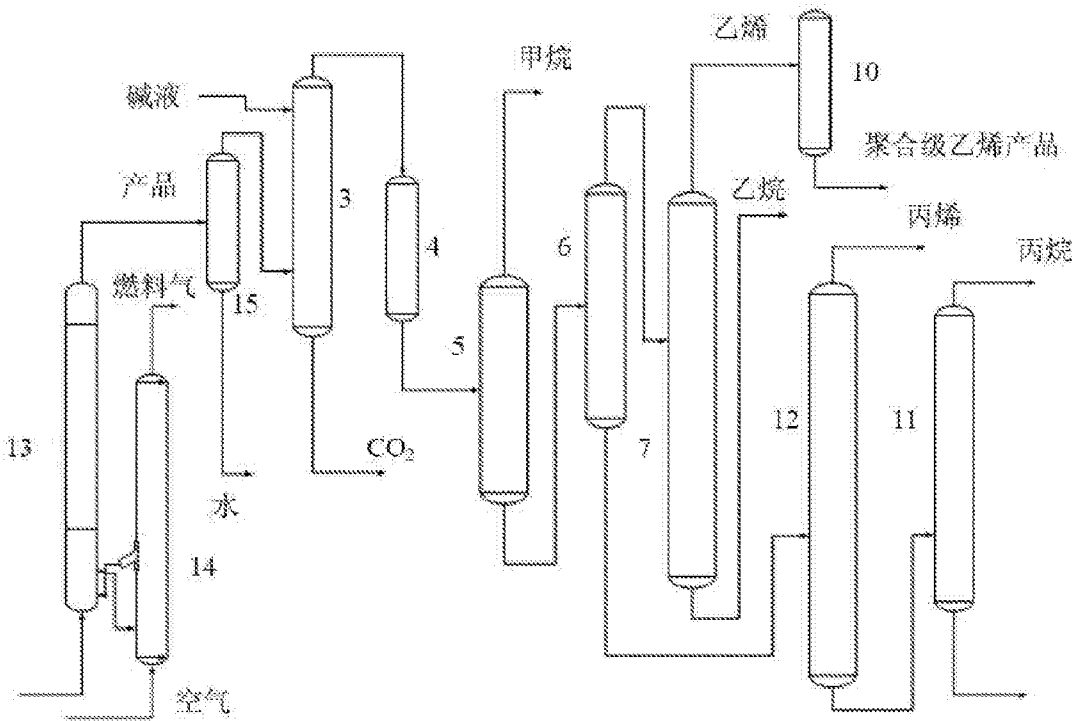


图 6

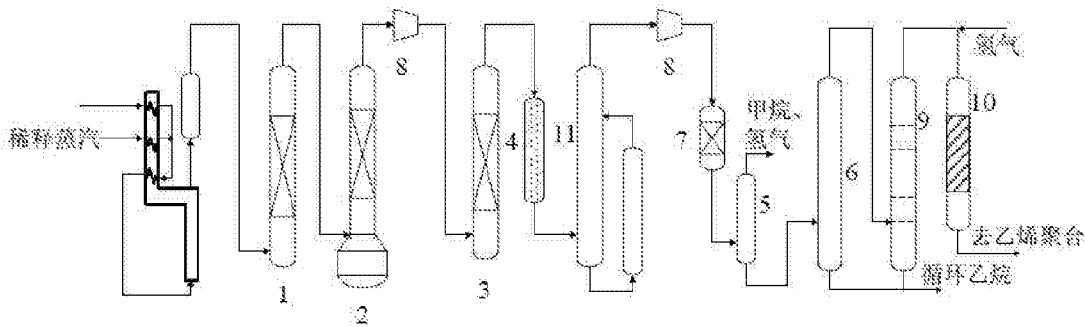


图 7

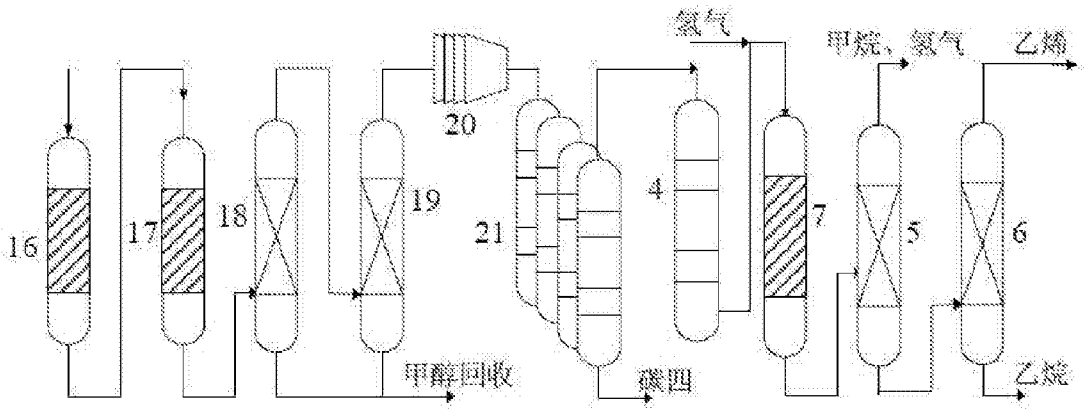


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/082976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/50 (2006.01) i; B01J 23/52 (2006.01) i; B01J 23/62 (2006.01) i; B01J 23/89 (2006.01) i; C07C 5/09 (2006.01) i; C07C 11/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/-; C07C 5/-; C07C 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: Pd, Al2O3, acetylene, ethine, ethyne, hydrogenat+, palladium, aluminium oxide, alumina, bipyridine, hydroxyl

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 105732271 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06 July 2016 (06.07.2016) description, paragraphs [0037] and [0044]-[0059], and embodiment 1	1-15
E	CN 105732261 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06 July 2016 (06.07.2016) description, paragraphs [0032] and [0039]-[0054], and embodiment 1	1-15
E	CN 105777475 A (PETROCHINA CO., LTD.) 20 July 2016 (20.07.2016) description, paragraphs [0036] and [0043]-[0059], and embodiment 1	1-15
E	CN 105732268 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06 July 2016 (06.07.2016) description, paragraphs [0033] and [0040]-[0055], and embodiment 1	1-15
E	CN 105732264 A (PETROCHINA CO., LTD.) 06 July 2016 (06.07.2016) description, paragraphs [0033] and [0040]-[0055], and embodiment 1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 January 2017	Date of mailing of the international search report 07 March 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer YANG, Xiujuan Telephone No. (86-10) 62085013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/082976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102206130 A (PETROCHINA CO., LTD.) 05 October 2011 (05.10.2011) description, paragraph 24	1-15
A	JP 2012143742 A (NE CHEMCAT CORP) 02 August 2012 (02.08.2012) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/082976

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105732271 A	06 July 2016	None	
CN 105732261 A	06 July 2016	None	
CN 105777475 A	20 July 2016	None	
CN 105732268 A	06 July 2016	None	
CN 105732264 A	06 July 2016	None	
CN 102206130 A	05 October 2011	CN 102206130 B	16 October 2013
JP 2012143742 A	02 August 2012	JP 5786621 B2	30 September 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/082976

A. 主题的分类

B01J 23/50(2006.01)i; B01J 23/52(2006.01)i; B01J 23/62(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; C07C 5/09(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J23/-; C07C5/-; C07C11/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: 乙炔, 加氢, 氢化, Pd, 钯, Al₂O₃, 氧化铝, 吡啶, 羟基, acetylene, ethine, ethyne, hydrogenat+, palladium, aluminium oxide, alumina, bipyridine, hydroxyl

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
E	CN 105732271 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第37、44-59段, 实施例1	1-15
E	CN 105732261 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第32、39-54段, 实施例1	1-15
E	CN 105777475 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 说明书第36、43-59段, 实施例1	1-15
E	CN 105732268 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第33、40-55段, 实施例1	1-15
E	CN 105732264 A (中国石油天然气股份有限公司) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 说明书第33、40-55段, 实施例1	1-15
A	CN 102206130 A (中国石油天然气股份有限公司) 2011年 10月 5日 (2011 - 10 - 05) 说明书第24段	1-15
A	JP 2012143742 A (NE CHEMCAT CORP) 2012年 8月 2日 (2012 - 08 - 02) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 1月 23日

国际检索报告邮寄日期

2017年 3月 7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

杨秀娟

电话号码 (86-10)62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/082976

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105732271	A	2016年 7月 6日	无	
CN	105732261	A	2016年 7月 6日	无	
CN	105777475	A	2016年 7月 20日	无	
CN	105732268	A	2016年 7月 6日	无	
CN	105732264	A	2016年 7月 6日	无	
CN	102206130	A	2011年 10月 5日	CN 102206130 B	2013年 10月 16日
JP	2012143742	A	2012年 8月 2日	JP 5786621 B2	2015年 9月 30日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)