

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310121167.5

[51] Int. Cl.

B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/882 (2006.01)
B01J 23/883 (2006.01)
C07C 5/05 (2006.01)
C10G 70/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1272103C

[22] 申请日 2003.12.22

[21] 申请号 200310121167.5

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 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 李明丰 褚 阳 胡云剑 查宇慧

夏国富 聂 红 石亚华 李大东

张润强 朱 玫 李 坚

审查员 张麦红

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种二烯烃选择性加氢催化剂

[57] 摘要

一种二烯烃选择性加氢催化剂，该催化剂含有一种氧化铝载体和负载在该载体上的选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属组分，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂含有 0.5 - 8 重量%的选自第 VIII 族的钴和/或镍、2 - 15 重量%的选自第 VIB 族的钼和/或钨、>2 - 8 重量%的碱金属和平衡量的氧化铝载体。与现有催化剂相比，本发明提供的催化剂在用于汽油馏分油加氢时，二烯烃加氢的活性与选择性高。

1、一种二烯烃选择性加氢催化剂，该催化剂含有一种氧化铝载体和负载在该载体上的选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属组分，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂含有 0.5-8 重量%的选自第 VIII 族的钴和/或镍、2-15 重量%的选自第 VIB 族的钼和/或钨、>2-8 重量%的碱金属和平衡量的氧化铝载体。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂含有 1-6 重量%的选自第 VIII 族的钴和/或镍、4-12 重量%的选自第 VIB 族的钼和/或钨、2.5-6 重量%的碱金属和平衡量的氧化铝载体。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于，所述第 VIII 族金属组分为镍。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其特征在于，所述碱金属为钾。

5、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述第 VIII 族金属组分与第 VIB 族金属组分的原子比为 0.5-2。

6、根据权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于，所述第 VIII 族金属组分与第 VIB 族金属组分的原子比为 0.7-1.5。

一种二烯烃选择性加氢催化剂

技术领域

本发明是关于一种加氢精制催化剂，更具体地说是关于一种二烯烃选择性加氢催化剂。

背景技术

催化裂化汽油中含有较多的二烯烃，在一定的反应温度下，二烯烃除本身聚合外，还会同催化裂化汽油中其它烃类发生反应，生成胶质及其它的结焦前身物。通常是采用加氢的方法选择性地将其脱除。

US6,084,140 公开了一种对烯烃馏分中高度不饱和烃选择性加氢催化剂的制备方法。该催化剂由氧化铝和负载在该氧化铝上的金属钯组成。金属钯的含量为 0.02 - 3.0 重量%。该催化剂可有效脱除烯烃馏分中的高度不饱和烃。

US6,255,548 公开了一种对不饱和烃类如炔烃和二烯烃选择性加氢催化剂的制备方法。该催化剂由至少一种VIII族金属和至少一种助剂金属M负载在载体上制得。该VIII族金属可以为镍、钯、铂、铑、钌、铱中的一种或几种，优选钯，镍，铂，上量范围 0.01 - 50 重量%，如果是贵金属优选 0.05 - 1 重量%，如果该金属为镍则优选 5 - 30 重量%。金属M选自锆、锡、金、银中的一种或几种，金属M上量范围 0.01 - 10 重量%，优选 0.02 - 5 重量%。该催化剂还可含 0.1 - 3 重量%的碱性金属如钾或钠和/或 0.01 - 2.0 重量%元素硫。

US6,388,162 公开了一种在烯烃原料中脱除二烯烃的方法。该方法是对碳数在 10 到 20 的富含烯烃的原料进行精制，脱除其中的二烯烃。该方法使用的催化剂由氧化铝载体和负载在该氧化铝载体上的金属钯组成，金属上量 0.05 - 0.2 重量%，优选 0.2 重量%，其中氧化铝比表面积不大于 15 米²/克，优选 2 - 5 米²/克。

采用贵金属催化剂进行选择性的加氢，可很好地将原料油中的二烯烃脱除。但对于硫、氮含量较高的全馏分或重馏分催化裂化汽油，贵金属容易失活，使这类催化剂的使用受到限制。

一般而言，在加氢精制条件下烯烃特别是二烯烃的加氢容易进行。但是，在采用非贵金属加氢精制催化剂选择性地加氢脱除原料油中的二烯烃时，存在的问题是如何在保证脱除二烯烃的同时，避免或减少烯烃聚合、单烯烃加氢饱和，以提高加氢反应的选择性。

碱金属的存在对抑制催化剂表面积碳有利，因此现有技术制备用于烯烃含量较高原料油的加氢精制催化剂时，常作为助剂组分引入碱金属。

CN 1113829A 公开了一种含钼、镍、钾金属组分的加氢精制催化剂的制备方法，其主要特点在于将预成形的过渡态氧化铝载体，一次浸渍含钼、镍、钾溶液，经干燥、焙烧制得催化剂。过渡态氧化铝包括 η 、 γ 、 θ 氧化铝，优选 γ -氧化铝。该催化剂金属组分含量为 MoO_3 10.0~24.0%、 NiO 2.6~8.8%、 K 0.3~1.5%。该催化剂可用于含有机硫的轻油馏分或气体的加氢脱硫，特别适用于石脑油和焦化干气的加氢脱硫。

CN 1302849A 公开了一种加氢活性保护剂及其制备方法，保护剂所用载体中同时含有 γ -氧化铝和 δ -氧化铝；保护剂中含 VIB 族金属氧化物 3~22% 和 VIII 族金属氧化物 0.5~5m%，含 IA 族元素 0~2m%，含 VA 族元素 0~3m%，比表面 100~250 m^2/g 。孔容 0.4~0.8 ml/g 。该保护剂中 VIB 族金属氧化物为 Mo、W 的氧化物，第 VIII 族金属氧化物为 Fe、Co、Ni 的氧化物，VA 族元素为 P、As、Sb、Bi 元素。该催化剂适合用于重质油加氢处理催化剂的保护剂使用。

这类含碱金属组分的加氢精制催化剂可用于汽油馏分的二烯烃选择性加氢，但活性低。

发明内容

本发明的目的是克服现有加氢精制催化剂在用于二烯烃选择性加氢时活性低的缺点，提供一种新的活性较高的二烯烃选择性加氢催化剂。

本发明的发明人发现，现有技术提供的含碱金属组分的加氢精制催化剂中，碱金属的含量低（小于 2 重量%），这是导致这类催化剂二烯烃选择性加氢活性低的重要原因。

本发明提供的二烯烃选择性加氢催化剂含有一种氧化铝载体和负载在该载体上的选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属组分，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂含有 0.5~8 重量%的选自第

VIII族的钴和/或镍、2-15重量%的选自第VIB族的钼和/或钨、>2-8重量%的碱金属和平衡量的氧化铝载体。

与现有催化剂相比，本发明提供的催化剂用于汽油馏分油加氢精制时具有较高的二烯烃加氢活性。

例如，在相同的反应条件下，对一种二烯值为 $1.6 \text{ gI. (100g)}^{-1}$ 、溴价 $37.1 \text{ gBr. (100ml)}^{-1}$ 的催化裂化汽油重馏分油进行加氢脱二烯，采用本发明提供的催化剂（氧化镍的含量为 1.4 重量%、氧化钼的含量为 4.5 重量%、氧化钾的含量为 2.1 重量%）时，生成油的二烯值降低至 $0.3 \text{ gI. (100g)}^{-1}$ 、溴价为 $36.1 \text{ gBr. (100ml)}^{-1}$ ；而对比例催化剂（载体与前剂相同，氧化镍的含量为 1.4 重量%、氧化钼的含量为 4.6 重量%、氧化钾的含量为 1.4 重量%）时，生成油的二烯值降低至 $0.5 \text{ gI. (100g)}^{-1}$ 、溴价为 $34.7 \text{ gBr. (100ml)}^{-1}$ 。

具体实施方式

按照本发明提供的催化剂，以氧化物计并以催化剂为基准，优选含有 1-6 重量%的选自第 VIII 族的钴和/或镍、4-12 重量%的选自第 VIB 族的钼和/或钨、2.5-6 重量%的碱金属和平衡量的氧化铝载体。其中，第 VIII 族金属组分与第 VIB 族金属组分的原子比为 0.5-2，优选为 0.7-1.5。

所述第 VIII 族金属组分优选为镍，碱金属优选为钾。

所述氧化铝载体是选自 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 χ 之中一种或一种以上的过渡相氧化铝，也可以是含有一种或几种选自硅、钛、镁、硼、锆、钽、铌、稀土之中一种或几种填加组分的 γ 、 η 、 θ 、 δ 和 χ 之中一种或一种以上的过渡相氧化铝，优选为 γ -氧化铝和含有一种或几种选自硅、钛、镁、硼、锆、钽、铌、稀土之中一种或几种填加组分的 γ -氧化铝。

所述氧化铝可以是市售的商品也可由现有技术中任意一种方法制备。例如，可以由选自三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物，或者是含硅、钛、镁、硼、锆、钽、铌、稀土的三水合氧化铝、一水合氧化铝和无定形氢氧化铝之中的一种或一种以上的混合物经成型并焙烧后制得。

本发明提供的催化剂的制备方法包括在足以将选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属组分属沉积于所述氧化铝载体上的条件

下，将氧化铝载体与含有选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属的化合物的溶液接触，例如通过浸渍、共沉淀等方法，优选浸渍法。其中，选自第 VIII 族的钴和/或镍、第 VIB 族的钼和/或钨及碱金属可同时，也可分别引入到氧化铝载体中。

所述的含钼化合物选自含钼的可溶性化合物中的一种或几种，如氧化钼、钼酸盐、仲钼酸盐中的一种或几种，优选其中的氧化钼、钼酸铵、仲钼酸铵。

所述的含钨化合物选自含钨的可溶性化合物中的一种或几种，如钨酸盐、偏钨酸盐、乙基偏钨酸盐中的一种或几种，优选其中的偏钨酸铵、乙基偏钨酸铵。

所述的含钴化合物选自含钴的可溶性化合物中的一种或几种，如硝酸钴、醋酸钴、碱式碳酸钴、氯化钴和钴的可溶性络合物中的一种或几种，优选为硝酸钴、碱式碳酸钴。

所述含镍的化合物选自镍金属可溶性化合物中的一种或几种，如硝酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍、氯化镍和镍的可溶性络合物中的一种或几种，优选为硝酸镍、碱式碳酸镍。

所述含碱金属的化合物，优选其中的氢氧化物、无机或有机酸盐中的一种或几种。例如选自含钾化合物中的氢氧化钾、硝酸钾、氯化钾、醋酸钾、磷酸钾、磷酸氢钾和磷酸二氢钾中的一种或几种。

按照本发明提供的催化剂，视不同目的或要求可制成各种易于操作的成型物，例如微球、球形、片剂或条形等。成型可按常规方法进行，如压片、滚球、挤条等方法均可。

按照本领域中的常规方法，本发明提供的催化剂在使用之前，通常可在氢气存在下，于 140-370℃ 的温度下用含硫原料进行预硫化，这种预硫化可在器外进行也可在器内原位硫化，将其转化为硫化物型。

本发明提供的催化剂对汽油馏分油中的二烯烃具有较高的加氢活性与选择性，特别适合用于含二烯烃的汽油馏分油的以加氢脱二烯烃为目的的加氢精制。所述汽油馏分可以是催化裂化汽油、焦化汽油、直馏汽油、热裂化汽油等。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

实例 1

本实例说明本发明提供的催化剂及其制备方法。

称取长岭炼油厂催化剂厂生产的干胶粉 800 克，挤成外接圆直径为 1.4 毫米的三叶形条，120℃烘干，630℃空气气氛下焙烧 3 小时得到 584 克载体 Z。

称取硝酸镍 4 克，钼酸铵 6 克，氢氧化钾(KOH 含量 82%，北京化工试剂厂产品，下同)3.3 克，采用 16 重量%的 NH_3 水溶液溶解，配成浸渍液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z 4 小时，于 120℃干燥 4 小时、420℃焙烧 4 小时，降至室温后用含 2 克硝酸镍的水溶液 80 毫升再次浸渍，并于 120℃干燥 4 小时、420℃焙烧 4 小时，得到催化剂 C1。催化剂 C1 中镍、钼、钾氧化物含量列于表 1 中。

镍、钼、钾含量采用 X 射线荧光光谱法方法测定（下同）。

对比例 1

本对比例说明对比例催化剂及其制备方法。

称取硝酸镍 4.0 克，钼酸铵 6 克，氢氧化钾 2.2 克，采用 16 重量% NH_3 的水溶液溶解，配成浸渍液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z 4 小时，然后在 120℃干燥 4 小时，420℃焙烧 4 小时，得到催化剂 B1。催化剂 B1 中镍、钼、钾氧化物含量列于表 1 中。

对比例 2

本对比例说明对比例催化剂及其制备方法。

称取硝酸镍 4 克，钼酸铵 6 克，氢氧化钾 2.2 克，采用 16 重量%的 NH_3 水溶液溶解，配成浸渍液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z 4 小时，于 120℃干燥 4 小时、420℃焙烧 4 小时，降至室温后用含硝酸镍 2 克水溶液 80 毫升再次浸渍，并于 120℃干燥 4 小时、420℃焙烧 4 小时，得到催化剂 B2。催化剂 B2 中镍、钼、钾氧化物含量列于表 1 中。

实例 2

本实例说明本发明提供的催化剂及其制备方法。

称取硝酸镍 4 克, 钼酸铵 6 克, 氢氧化钾 9 克, 采用 16 重量% 的 NH_3 水溶液溶解, 配成浸渍液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z 4 小时, 于 120°C 干燥 4 小时、 420°C 焙烧 4 小时, 降至室温后用含 10 克硝酸镍的水溶液 80 毫升再次浸渍, 并于 120°C 干燥 4 小时、 420°C 焙烧 4 小时, 得到催化剂 C2。催化剂 C2 中镍、钼、钾氧化物含量列于表 1 中。

实例 3

本实例说明本发明提供的催化剂及其制备方法。

称取硝酸镍 10 克, 钼酸铵 14 克, 氢氧化钾 6.5 克, 采用 16 重量% 的 NH_3 水溶液溶解, 配成浸渍液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z 4 小时, 于 120°C 干燥 4 小时、 420°C 焙烧 4 小时, 降至室温后用含 14 克硝酸镍的水溶液 80 毫升再次浸渍, 并于 120°C 干燥 4 小时、 420°C 焙烧 4 小时, 得到催化剂 C3。催化剂 C3 中镍、钼、钾氧化物含量列于表 1 中。

实例 4

本实例说明本发明提供的催化剂及其制备方法。

称取德国 CONDEA 公司生产的 SB 氢氧化铝粉 800 克, 与含硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 115 克的水溶液 750 毫升混合均匀, 挤成外接圆直径为 1.4 毫米的三叶形条, 120°C 烘干, 550°C 空气气氛下焙烧 2 小时得到 602 克含氧化镁 3.1 重量% 的氧化铝载体 Z2。

称取硝酸镍 7.5 克, 偏钨酸铵溶液 11 毫升 (79.3 克三氧化钨/100 毫升溶液), 硝酸钾 11.8 克, 采用 16 重量% 的 NH_3 水溶液溶解, 配成共浸液 90 毫升。用此溶液浸渍 100 克载体 Z2 4 小时, 然后在 120°C 干燥 4 小时, 420°C 焙烧 4 小时, 得到催化剂 C4。催化剂 C4 中镍、钨、钾氧化物含量列于表 1 中。

表 1

实例	催化剂 编号	含量, 重 %				镍/钼或钨 (原子)
		氧化镍	氧化钼	氧化钨	氧化钾	
1	C1	1.4	4.5		2.1	0.6
对比例 1	B1	0.9	4.6		1.4	0.4
对比例 2	B2	1.4	4.6		1.4	0.6
2	C2	3.1	4.3	—	5.4	1.4
3	C3	5.5	10.5	—	4.1	1.0
4	C4	1.7	—	7.9	5.0	0.7

实例 5-8

本实例说明本发明提供催化剂用于汽油馏分油的二烯烃选择性加氢性能。

以催化裂化汽油重馏分油为原料（其性质见表 2），在 50ml 固定床反应装置上评价催化剂 C1、C2、C3、C4。在正式进料前，先用含 2 重 % 二硫化碳的直馏汽油对催化剂进行硫化，硫化条件为：氢分压 1.6 兆帕、温度 290℃、液时空速 2h^{-1} 、氢油体积比 300、硫化时间 9 小时，之后切入原料进行反应，反应温度为 240℃，氢分压为 1.6 兆帕，体积空速 20 小时⁻¹，氢油比（体积）100，反应 100 小时后取样分析，结果列于表 3。

二烯值的测定方法：用移液管准确吸取 5 毫升试样于磨口锥形瓶中，再用移液管准确加入 20 毫升苯-无水马来酸酐溶液（每升苯中含 30 克无水马来酸酐）及 0.2 毫升碘-二甲苯溶液（0.1N），同时以 10 毫升苯代替试样作空白试验。将锥形瓶装上球形回流冷凝器，放入 80℃ 恒温水浴中回流 30 分钟，再从冷凝器上口加入 5 毫升去离子水，继续回流 30 分钟，使剩余马来酸酐充分水解。冷却至室温，分别用 5 毫升乙醚、20 毫升去离子水冲洗冷凝器，然后卸下锥形瓶。将瓶中混合物倒入 250 毫升分液漏斗中进行分离。最后用 0.5N 的氢氧化钠溶液滴定分离后的水溶液，记录消耗体积。

$$\text{二烯值} = 12.692 \times N \times (B-A) L \times d$$

式中：N-NaOH 标准溶液浓度

B-空白试验所消耗的 NaOH 溶液的体积，毫升

A-试样所消耗的 NaOH 溶液的体积，毫升

L-试样体积，毫升

d-试样 20℃ 密度，克/毫升

溴价的测定方法为 RIPP 66-90。

对比例 3-4

本对比例说明参比催化剂用于汽油馏分油的加氢精制性能。

采用与实例 4 相同方法评价评价对比例催化剂 B1、B2，反应结果见表 3。

表 2

油品名称	催化裂化汽油重馏分
密度 (20℃), g/cm ³	0.7855
硫, ppm	1680
二烯值, gI ₂ /100g	1.6
溴价, gBr/100g	37.1
馏程 D-86, °C	
初馏点	92
10%	112
50%	135
90%	165
95%	174
干点	190

表 3

实例	5	对比剂 3	对比剂 4	6	7	8
催化剂	C1	B1	B2	C2	C3*	C4
产物性质						
二烯值, gI ₂ /100g	0.3	0.6	0.5	<0.2	<0.2	<0.2
溴价, gBr/100g	36.1	33.9	34.7	36.3	36.4	35.4

*C3 反应温度为 230℃

表3的结果可以说明,与现有催化剂相比,本发明提供的催化剂在用于汽油馏分油加氢精制时具有较高的二烯烃加氢活性。

原料油的溴价为37.1gBr/100ml,加氢后的生成油溴价均有所降低。但从表3的结果可以看出,采用本发明提供催化剂时,生成油溴价降低的程度低于现有催化剂,说明本发明提供催化剂具有较好的选择性。