



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106925272 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201511032409.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.12.31

B01J 23/745(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 7/167(2006.01)

申请公布号 CN 106925272 A

C07C 7/163(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

(43)申请公布日 2017.07.07

审查员 王强

(73)专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9
号中国石油大厦

(72)发明人 梁玉龙 车春霞 韩伟 苟尢莲

颀伟 钱颖 张峰 景喜林

潘曦竹 王斌 何崇慧 王涛

谢培思 马好文

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

代理人 梁挥 鲍俊萍

权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

一种Fe-Cu选择加氢催化剂、制备方法及其
应用

(57)摘要

本发明涉及一种Fe-Cu选择加氢催化剂,催化剂含Fe 2~15%,含Cu0.05~0.5%。其余为氧元素和载体。催化剂比表面为10~300m²/g,孔容为0.2~0.65ml/g。本发明催化剂可用于C_{2~3}裂解馏分中乙炔、丙炔和丙二烯(MAPD)的选择性加氢。该催化剂具有温和的加氢活性和优异的烯烃选择性,烯烃增量高,操作弹性好,“绿油”生成量低,长周期运行性能好。并且催化剂成本远低于贵金属Pd催化剂。

1. 一种Fe-Cu选择加氢催化剂,是非贵金属催化剂,载体为耐高温无机氧化物,其特征在于,活性组分至少含有Fe、Cu,以催化剂质量100%计,催化剂含Fe 2~12%,含Cu 0.05~0.5%;催化剂比表面为10~300m²/g,孔容为0.2~0.65mL/g,其中Fe是通过浸渍方式负载于载体上,经250℃~600℃焙烧,用含氢气的气氛在200~400℃温度下还原制得;催化剂中,Fe主要以 α -Fe₂O₃形态存在。

2. 根据权利要求1所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于 α -Fe₂O₃形态的Fe要占Fe总质量的50%以上。

3. 根据权利要求1所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于载体是氧化铝或氧化铝系载体,氧化铝系载体是指氧化铝与其他氧化物的复合载体,其中氧化铝占复合载体质量的50%以上;氧化铝可以为 θ 、 α 、 γ 型或其多种晶型的混合物。

4. 根据权利要求1所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于所述浸渍方式为等体积浸渍、过量浸渍、表面喷浸、真空浸渍或多次浸渍。

5. 根据权利要求1所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于,以催化剂质量100%计,催化剂含Fe 4~12%,Cu 0.08~0.3%;催化剂比表面为30~170m²/g,孔容为0.30~0.63mL/g。

6. 根据权利要求3所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于,所述氧化铝系载体指氧化铝与氧化硅、氧化锆、氧化镁的复合物。

7. 根据权利要求3所述Fe-Cu选择加氢催化剂,其特征在于,所述氧化铝系载体指氧化铝-氧化锆复合载体,其中氧化铝含量在60%以上;氧化铝是 α -Al₂O₃或含 α -Al₂O₃的混合晶型氧化铝。

8. 一种权利要求1-7任一所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于催化剂的制备过程包括:制备含Fe前驱物水溶液、Cu前驱物水溶液的浸渍液,分别浸渍载体、分别陈化、干燥、焙烧或以其混合溶液浸渍载体后陈化、干燥、焙烧,最后还原获得。

9. 根据权利要求8所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于浸渍温度30~60℃,负载时间10~60min,浸渍液pH值1.5~5.0,陈化温度30~60℃,陈化时间30~120min,焙烧温度250℃~600℃,焙烧时间180~300min。

10. 根据权利要求9所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于,焙烧温度为300~400℃。

11. 根据权利要求8所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于干燥条件为:室温 $\xrightarrow{60\sim120\text{ min}}$ 100~120℃ $\xrightarrow{120\sim180\text{ min}}$ 100~120℃。

12. 根据权利要求8所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于焙烧为程序升温焙烧,焙烧温度程序设定为:室温 $\xrightarrow{60\text{ min}}$ 100~120℃

$\xrightarrow{60\sim120\text{ min}}$ 200~250℃ $\xrightarrow{120\sim180\text{ min}}$ 250℃~600℃ $\xrightarrow{180\sim240\text{ min}}$ 250℃~600℃。

13. 根据权利要求8所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于催化剂还原是指催化剂使用前,焙烧后的催化剂用N₂+H₂混合气气体进行还原,H₂含量为10~50%,还原温度200~400℃,还原时间240~360min,体积空速100~500h⁻¹,还原压力0.1~0.8MPa。

14. 根据权利要求13所述Fe-Cu选择加氢催化剂的制备方法,其特征在于,催化剂还原条件为在260~330℃下进行还原,体积空速200~400h⁻¹,还原压力为0.1~0.5MPa。

15. 一种权利要求1所述Fe-Cu选择加氢催化剂的用途,其特征在于Fe-Cu选择加氢催化剂用于乙烯气氛中所含乙炔和丙炔、丙二烯的选择性加氢脱除。

一种Fe-Cu选择加氢催化剂、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种Fe-Cu选择加氢催化剂、制备方法及其应用,该催化剂可用于乙烯气氛微量乙炔和丙炔(MA)、丙二烯(PD)选择性加氢制备乙烯。

背景技术

[0002] 乙烯、丙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,绝大部分由石油烃(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,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,才能作为合成高聚物的单体。

[0003] 目前工业中通常采用贵金属Pd系加氢催化剂,选择性除去C2馏分中的乙炔和C3馏分中的丙炔(MA)、丙二烯(PD)。专利US4404124通过分步浸渍法制备了活性组分钯壳层分布的选择加氢催化剂,可应用于碳二、碳三馏分的选择加氢,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,调节助催化剂银与钯作用,加入碱金属、化学键合的氟制备了性能优良的碳二加氢催化剂。该催化剂具有减少绿油生成,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,制备银与钯双组分选择加氢催化剂。

[0004] 由于使用贵金属Pd作为活性组分,催化剂成本居高不下,而且贵金属催化剂由于活性高,在装置开工稳定性,操作弹性和催化剂长周期运行性能方面存在一定问题。研发价格低廉、性能卓越的新型碳二加氢催化剂体系,一直是该领域科研人员努力的目标。

[0005] CN2005800220708.2公布了一种轻质烯烃原料中乙炔和二烯烃的选择加氢催化剂,该催化剂由选自铜、金、银的第一组分和选择镍、铂、钯、铁、钴、钨、铑的第二种组分组成,另外催化剂还包括选自锆、镧系元素和碱土金属混合物的至少一种无机盐和氧化物。催化剂煅烧、使用或者再生后形成萤石结构。催化剂氧化物总含量0.01~50%,优选焙烧温度700~850℃。通过添加第三种氧化物,改性氧化铝或氧化硅载体,有助于增加催化剂选择性和再生之后的活性、选择性。该技术仍旧是以铜、金、银、钯等为活性组分,镍、铂、钯、铁、钴、钨、铑等作为助组分,通过对载体的氧化物改性,提高催化剂的再生性能。

[0006] CN102218323A公布了一种不饱和烃的加氢催化剂,活性组分为5~15%的氧化镍和1~10%的其他金属氧化物的混合物,其他金属氧化物可以为氧化钼、氧化钴和氧化铁中的一种或者几种,另外还包括1~10%的助剂。该发明技术主要用于将煤制油工业尾气中乙烯、丙烯、丁烯等加氢转化为饱和烃,具有良好的深度加氢能力。该技术主要用于富含CO和氢气的各种工业尾气中乙烯、丙烯、丁烯等的全加氢,不适合用于炔烃、二烯烃的选择加氢。

[0007] ZL201080011940.0公布了一种有序钴-铝和铁-铝间化合物作为乙炔加氢催化剂,所述的金属间化合物选自由CoAl、CoAl₃、Co₂Al₅、Co₂Al₉、o-Co₄Al₁₃、h-Co₄Al₁₃、m-Co₄Al₁₃、FeAl、FeAl₂、Fe₃Al、Fe₂Al₅、Fe₄Al₁₃组成的组。其中优选Fe₄Al₁₃和o-Co₄Al₁₃。所述的金属间化

合物采用固态化学中的热熔融法制备得到。在石英管式炉中进行催化剂加氢性能测试,反应温度473K,稳定反应20h后, α - $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$ 催化剂乙炔转化率达到62%,乙烯选择性达到71%, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 催化剂上乙炔转化率达到40%,乙烯选择性达到75%。该技术是在高温条件下制备金属间化合物,用于乙炔的选择性加氢,乙炔转化率低,反应温度高,不利于工业化应用。并且催化剂采用热熔融法制备,条件苛刻。

[0008] 综上所述,低碳炔烃和二烯烃的选择性加氢,目前主要采用贵金属催化剂,对于非贵金属催化剂的研发开展大量工作,但是距离工业化应用尚有很远的距离。为了解决这一问题,本发明提供一种新型Fe系加氢催化剂及其制备方法。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种Fe-Cu催化剂,用于碳二馏分中炔烃和二烯烃选择性加氢。采用本发明的催化剂,可以将裂解气氛中所含少量乙炔和丙炔(MA)、丙二烯(PD)进行选择加氢,转化为乙烯、丙烯。也可以用于乙烯、丙烯精制反应,将乙烯、丙烯原料气中所含微量乙炔和丙炔(MA)、丙二烯(PD)完全去除,用于生产聚合级原料。

[0010] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案:以耐高温无机氧化物为载体,以催化剂质量100%计,催化剂含Fe 2~15%,含Cu 0.05~0.5%,优选含量为Fe 4~12%,Cu 0.08~0.3%;催化剂比表面为10~300 m^2/g 优选30~170 m^2/g ,孔容为0.2~0.65 ml/g ,优选0.30~0.63 ml/g ;其中Fe是通过浸渍方式载负于载体上,经250 $^{\circ}\text{C}$ ~600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,用含氢气的气氛在200~400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下还原制得,催化剂中的Fe元素主要以 α - Fe_2O_3 形式存在。

[0011] 本发明的催化剂中Fe元素可以Fe、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO等多种形态存在,但其中 α - Fe_2O_3 形态的Fe要比其它形态的含量要高,最好占Fe总质量的50%以上。

[0012] 本发明的载体为耐高温无机氧化物,本发明的技术关键在于催化剂中含Fe,并且经过了焙烧与还原过程,对载体并无特别要求,如可以是氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化镁等中的一种或几种。但最常用的,也是最好的是氧化铝或氧化铝系载体,氧化铝系载体是指氧化铝与其他氧化物的复合载体,其中氧化铝占复合载体质量的50%以上,如可以是氧化铝与氧化硅、氧化锆、氧化镁等氧化物的复合物,最好是氧化铝-氧化锆复合载体,其中氧化铝含量在60%以上。氧化铝可以为 θ 、 α 、 γ 型或其多种晶型的混合物,最好是 α - Al_2O_3 或含 α - Al_2O_3 的混合晶型氧化铝。

[0013] 本发明还提供了该催化剂的制备方法:

[0014] 催化剂通过制备Fe前驱物水溶液、Cu前驱物水溶液,分别浸渍载体、分别陈化、干燥、焙烧或以其混合溶液浸渍载体后陈化、干燥、焙烧,最后还原获得。

[0015] 本发明制备方法中优选的条件为:

[0016] 浸渍温度30~60 $^{\circ}\text{C}$,负载时间10~60min,浸渍液pH值1.5~5.0,陈化温度30~60 $^{\circ}\text{C}$,陈化时间30~120min,焙烧温度300 $^{\circ}\text{C}$ ~400 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间180~300min。

[0017] 本发明中干燥最好为程序升温干燥,干燥温度程序设定为:

室温 $\xrightarrow{60\sim120\text{min}}$ 100~120 $^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{120\sim180\text{min}}$ 100~120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0018] 本发明中焙烧即活化过程,最好为程序升温焙烧,焙烧温度程序设定为:

室温 $\xrightarrow{60\text{ min}}$ 100 ~ 120 °C $\xrightarrow{60\sim 120\text{ min}}$ 200 ~ 250 °C $\xrightarrow{120\sim 180\text{ min}}$ 300 °C ~ 400 °C
 $\xrightarrow{180\sim 240\text{ min}}$ 300 °C ~ 400 °C。

[0019] 本发明中所述催化剂可以采用等体积浸渍、过量浸渍、表面喷浸、真空浸渍和多次浸渍法中的任意一种浸渍方式制备。

[0020] 本发明推荐的催化剂制备方法的具体步骤如下：

[0021] (1) 测量载体吸水率后称取载体。

[0022] (2) 按负载量准确称取一定量的Fe前驱物(推荐可溶性硝酸盐、氯化物或硫酸盐)，根据载体吸水率和浸渍方法，配制浸渍溶液，并按要求调节浸渍液pH值1.5~5.0，并将溶液加热到30~60°C备用。

[0023] (3) 采用等体积浸渍或者喷浸法时，可将称取好的载体放入转鼓中，调节转鼓转速25~30转/min，使载体完全翻转起来，将配制好的30~60°C的浸渍液以一定速率倒入或喷洒到载体上，负载5~10min。

[0024] 采用过量浸渍法时，将称取的载体置于容器中，然后加入配制的30~60°C的浸渍溶液，快速摇动容器，使吸附过程中放出的热量迅速释放，并使活性组分均匀负载到载体上，静置5~10min使表面活性组分与溶液中活性组分竞争吸附平衡。

[0025] 采用真空浸渍法时，将称取好的载体置于旋流蒸发器中，抽真空，加入30~60°C的浸渍液浸渍5~10min，水浴加热至载体表面水分完全干燥。

[0026] (4) 浸渍好的催化剂移入容器中，25~60°C下进行催化剂陈化30~120min。

[0027] (5) 将浸渍后多余的溶液滤出，然后在烘箱中采用程序升温的方法进行干燥，干燥温度程序：室温 $\xrightarrow{60\sim 120\text{ min}}$ 100 ~ 120 °C $\xrightarrow{120\sim 180\text{ min}}$ 100 ~ 120 °C。

[0028] (6) 将干燥好的催化剂在马弗炉或者管式炉中进行焙烧即活化，焙烧升温程序：

室温 $\xrightarrow{60\text{ min}}$ 100 ~ 120 °C $\xrightarrow{60\sim 120\text{ min}}$ 200 ~ 250 °C $\xrightarrow{120\sim 180\text{ min}}$ 250~600 °C $\xrightarrow{180\sim 240\text{ min}}$ 250~600 °C。

[0029] 催化剂Cu组分采用上述相同步骤进行负载，焙烧温度250~600°C，最好为300~400°C，两种组分也可以配制成混合溶液，按照上述步骤一次性浸渍至载体表面。

[0030] 本发明催化剂使用前，需要用含氢气体还原，H₂含量最好为10~50%，还原温度最好是200~400°C，推荐的条件是使用N₂+H₂混合气在微正压条件下260~330°C进行还原，还原时间最好是240~360min，体积空速最好60~500h⁻¹，还原压力最好为0.1~0.5MPa。

[0031] 本发明中催化剂的活性组分主要是Fe，可以是非贵金属催化剂，甚至不含钴、镍、钼、钨，大大降低了成本，催化剂成本远低于贵金属Pd催化剂。

[0032] 本发明催化剂中Fe元素可以以Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO中几种形态存在，本发明中推荐在含铁的活性组成中至少再加入Cu，有利于催化剂活化相的形成、分散，并且有利于活化相的稳定，提高催化剂选择性和抗结焦性能。

[0033] 本发明中催化剂的活化温度与催化剂的活性组成、含量以及载体有关，经活化过程后形成了α-Fe₂O₃形态的Fe，并且较为稳定，活化温度不可过高；另一方面，其活化程度又决定了催化剂的还原条件，本发明中提供使用的催化剂中仍以α-Fe₂O₃形态的Fe为主要成分，过分还原反而会影响催化剂的效果，影响选择性，易结焦。

[0034] 本发明中推荐在含铁的活性组成中再加入Cu,更有利于降低活化温度,有利于催化剂活化相的形成、分散,提高催化剂选择性。

[0035] 本发明催化剂具有以下有益效果:

[0036] (1) 本发明催化剂成本远低于贵金属Pd催化剂,所用原材料无害易取得,并且制备方法简单,技术上易实现。

[0037] (2) 本发明所述催化剂加氢活性温和,操作弹性好,适于工业化装置应用。

[0038] (3) 本发明所述催化剂选择性好,烯烃增量高于贵金属催化剂。

[0039] (4) 本发明所述催化剂“绿油”生成量远低于贵金属催化剂,适于催化剂长周期运行。

附图说明

[0040] 图1为本发明实施例3的催化剂还原后XRD谱图(扣除载体背景)。

[0041] 图2为对比例2高温焙烧催化剂还原后XRD谱图(扣除载体背景)。

[0042] 图3为对比例5的催化剂高温还原后XRD谱图(扣除载体背景)。

[0043] XRD测定条件:

[0044] 德国布鲁克公司D8ADVANCE X衍射仪

[0045] 管电压:40kV电流40mA

[0046] 扫描:步长 0.02° 频率0.5s扫描范围 $4^{\circ} \sim 120^{\circ}$ 温度 25°C

[0047] Cu K α 1波长,图中横坐标为衍射角 2θ ,纵坐标为衍射强度

[0048] 图1中符号说明:

[0049] ▲为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,◆为Cu,■为 Fe_3O_4 。

[0050] 图2中符号说明:

[0051] ▲为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,●为 CuFeO_3 ,■为 Fe_3O_4 。

[0052] 图3中符号说明:

[0053] ★为 $\alpha\text{-Fe}$,■为 Fe_3O_4 ,◆为Cu。

[0054] 图1中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相对含量11.20%。

[0055] 图2中Fe与第二种组分结合形成 CuFe_2O_4 ,助组分与活性组分烧结,破坏了活性组分分布和结构。

[0056] 图3中不含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相,Fe主要以单质 $\alpha\text{-Fe}$ 形式出现,相对含量8.92%,第三组分以单质Cu形式出现。

[0057] 具体实施方法如下:

[0058] 分析测试方法:

[0059] 比表面:GB/T-5816

[0060] 孔容:GB/T-5816

[0061] 不同晶型Fe氧化物含量:XRD

[0062] 催化剂中活性组分含量:原子吸收法

[0063] 实施例中转化率和选择性按下面公式计算:

[0064] 乙炔转化率(%) = $100 \times \Delta\text{乙炔} / \text{入口乙炔含量}$

[0065] 乙烯选择性(%) = $100 \times \Delta\text{乙烯} / \Delta\text{乙炔}$

[0066] 实施例1

[0067] 称取 $\Phi 4.5 \times 4.5\text{mm}$ 的三叶草型 α -氧化铝载体100ml,置于1000ml烧杯中。取硝酸铁,加热溶解于60ml去离子水中,调节pH值2.5,浸渍液温度50℃,等体积浸渍于载体表面,迅速摇动载体浸渍6min,静置30min至吸附平衡,用保鲜膜完全密封烧杯口,在60℃水浴中陈化30min,然后在烘箱中按照程序:室温 $\xrightarrow{120\text{min}}$ 100℃ $\xrightarrow{180\text{min}}$ 100℃烘干催化剂,将催化剂移入蒸发皿,在马弗炉中采用程序升温法进行催化剂活化,活化程序:

室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120℃ $\xrightarrow{120\text{min}}$ 250℃ $\xrightarrow{180\text{min}}$ 350℃ $\xrightarrow{240\text{min}}$ 350℃。称取硝酸铜,按照上述制备步骤进行浸渍。物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0068] 评价方法:

[0069] 在10ml微反装置上进行催化剂性能评价,催化剂在研钵中破碎,取10~20目筛分3ml,用20目玻璃珠稀释到5ml进行装填。

[0070] 催化剂先用40%氢气+60%氮气进行还原,还原温度300℃,压力0.5MPa,还原时间4h。

[0071] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0072] 反应原料气采用标准气体,组成如下:

[0073]	氢气	CO	乙烯	丙烯	丙二烯	乙炔	正丁烯	丙炔
	26.506	1686.932	17.099	5.461	0.205	0.287	0	0.297

[0074] 反应结果如表1所示。

[0075] 实施例2

[0076] 在50℃,将NaAlO₂溶液和ZrCl₄溶液搅拌混合,然后用硝酸溶液中和,搅拌10h,共沉淀生成均匀的Al-Zr颗粒。将生成物过滤,用去离子水洗涤其中的Na⁺和Cl⁻离子,然后加入质量浓度为15%的聚乙烯醇作为造孔剂,捏合成型。130℃干燥2h,650℃焙烧4h得到Zr-Al复合载体,载体中氧化铝与氧化锆质量比为4:1。

[0077] 称取复合载体100ml,置于1000ml大烧杯中。取氯化铁和氯化铜,加热溶解于100ml去离子水中,调节pH值2.0,浸渍液温度80℃,过量浸渍到载体上,摇动烧杯浸渍10min,将多余浸渍液滤除,催化剂在60℃水浴中陈化50min,然后在烘箱中按照程序:

室温 $\xrightarrow{120\text{min}}$ 100℃ $\xrightarrow{180\text{min}}$ 100℃烘干催化剂,将催化剂移入蒸发皿,在马弗炉中采用程序升温法进行催化剂活化,活化程序:

室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120℃ $\xrightarrow{120\text{min}}$ 250℃ $\xrightarrow{180\text{min}}$ 280℃ $\xrightarrow{240\text{min}}$ 280℃。物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0078] 采用实施例1相同方法进行催化剂评价,用30%氢气进行还原,还原温度260℃,压力0.5MPa,还原时间4h。

[0079] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0080] 反应原料气采用标准气体,组成如下:

[0081]	氢气	CO	乙烯	丙烯	丙二烯	乙炔	正丁烯	丙炔
	12.786	970.667	26.760	5.277	0.207	0.463	0	0.292

[0082] 反应结果如表1所示。

[0083] 实施例3

[0084] 称取 $\Phi 1.5\text{mm}$ 的球型 α -氧化铝载体 100ml。取硝酸铁溶解于 40ml 去离子水中, 调节 pH 值 3.0, 浸渍液温度 40°C , 喷壶喷浸到载体上, 在转鼓中负载 10min 使活性组分上载均匀, 负载过程控制在 6min 完成, 然后在烘箱中按照程序: 室温 $\xrightarrow{120\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{180\text{min}}$ 120°C 烘干催化剂, 将催化剂移入蒸发皿, 在马弗炉中采用程序升温法进行催化剂活化, 活化程序: 室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{120\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{180\text{min}}$ 500°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 500°C 。得到一浸催化剂。

[0085] 采用第一步相同方法, 取硝酸铜, 溶解后喷浸到一浸催化剂表面, 然后干燥, 焙烧, 得到最终催化剂。干燥程序: 室温 $\xrightarrow{90\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{180\text{min}}$ 120°C , 焙烧程序:

室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{120\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 300°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 300°C 。还原后催化剂 XRD 分析如图 1 所示。物性指标及催化剂各组分含量见表 1。

[0086] 采用实施例 1 相同方法进行评价, 催化剂用 20% 氢气进行还原, 还原温度 280°C , 压力 0.5MPa, 还原时间 4h。

[0087] 反应条件: 空速 8000h^{-1} , 压力 1.5MPa, 反应温度 80°C 。

[0088] 反应原料气采用标准气体, 组成如下:

[0089]	氢气	CO	乙烯	丙烯	丙二烯	乙炔	丙炔
	14.177	1032.162	31.515	6.500	0.249	0.574	0.374

[0090] 反应结果如表 1 所示。

[0091] 实施例4

[0092] 称取 50ml 的 $\Phi 2.0\text{mm}$ 的球形氧化铝-氧化钛载体, 置于旋转蒸发器中。取硝酸铁溶解于 15ml 去离子水中, 调节 pH 值 3.5 备用。打开旋转蒸发器抽真空泵, 至真空度 0.1mmHg, 然后从加料口缓慢加入配制好的浸渍液, 5min 加完, 在 60°C 水浴加热下旋转蒸发至催化剂表面流动水分完全消失, 完成负载, 将负载好的催化剂移出旋转蒸发器, 在烘箱中按照程序:

室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 110°C $\xrightarrow{120\text{min}}$ 110°C 烘干, 在马弗炉中按照:

室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{120\text{min}}$ 300°C $\xrightarrow{180\text{min}}$ 550°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 550°C 焙烧。得到一浸催化剂。

[0093] 取硝酸铜, 按照上述相同方法进行浸渍, 然后干燥, 焙烧, 得到最终催化剂。干燥程序: 室温 $\xrightarrow{90\text{min}}$ 120°C $\xrightarrow{180\text{min}}$ 120°C , 焙烧程序: 室温 $\xrightarrow{60\text{min}}$ 120

$^{\circ}\text{C}$ $\xrightarrow{120\text{min}}$ 300°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 380°C $\xrightarrow{240\text{min}}$ 380°C 。

[0094] 物性指标及催化剂各组分含量见表 1。

[0095] 采用实施例 1 相同方法进行评价, 催化剂用 15% 氢气进行还原, 还原温度 300°C , 压力 0.5MPa, 还原时间 4h。

[0096] 反应条件: 空速 8000h^{-1} , 压力 1.5MPa, 反应温度 80°C 。

[0097] 反应原料气采用标准气体, 组成如下:

	氢气	CO	乙烯	丙烷	丙烯	丙二烯	乙炔	丙炔
[0098]	13.048	996.979	30.938	0.656	6.072	0.221	0.554	0.330

[0099] 反应结果如表1所示。

[0100] 实施例5

[0101] 称取100ml Φ 4.0mm的氧化铝载体,采用实施例3相同方法制备催化剂。活化温度400℃。

[0102] 得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0103] 催化剂用25%氢气进行还原,温度320℃,压力0.5MPa,活化时间4h。

[0104] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0105] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0106] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

	氢气	乙烯	乙炔
[0107]	2.048	80.938	0.554

[0108] 反应结果如表1所示。

[0109] 实施例6

[0110] 将市售拟薄水铝石、硅胶、氧氯化锆粉末和助挤剂按照一定比例混合均匀,然后在挤条机上挤条成型,120℃干燥,在马弗炉中550℃焙烧3h,得到Zr-Si-Al复合氧化物载体。称取制备的Zr-Si-Al载体,采用实施例4相同方法制备催化剂。

[0111] 得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0112] 催化剂在管式炉中进行高温活化,活化气氛为45%氢气+55%氮气,温度360℃,压力0.5MPa,活化时间4h。

[0113] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0114] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0115] 反应原料气采用标准气体(乙烷为平衡气),组成如下:

	氢气	乙烯	CO	丙烯	丙二烯	乙炔	正丁烯	丙炔
[0116]	21.506	37.099	750.6	5.461	0.205	0.687	0	0.297

[0117] 反应结果如表1所示。

[0118] 实施例7

[0119] 取 Φ 4.0mm的氧化铝作载体,采用实施例1相同方法制备催化剂,在450℃进行活化。得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0120] 催化剂使用前,在还原炉中用20%氢气进行还原,温度280℃,压力0.5MPa,活化时间4h。采用实施例1相同方法进行评价。

[0121] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力2.5MPa,反应温度50℃。

[0122] 反应结果如表1所示。

[0123] 对比例1

[0124] 取 Φ 4.0mm氧化铝载体,比表面为4.5m²/g,孔容为0.32ml/g。采用等体积浸渍法,将的硝酸银溶液等体积浸渍到载体上,陈化-干燥-焙烧,得到一浸催化剂,然后将的氯化钯溶解,等体积浸渍,陈化-干燥-焙烧,得到最终催化剂(石化研究院PAH-01加氢催化剂)。催化剂Pd含量为0.050%,Ag含量为0.20%。物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0125] 催化剂在100℃用氢气还原160min,压力0.5MPa,氢气空速100h⁻¹。

[0126] 评价原料气组成:

[0127]	氢气	乙烯	CO	丙烯	丙二烯	乙炔	正丁烯	丙炔
	21.506	37.099	750.6	5.461	0.205	0.687	0	0.297

[0128] 反应结果如表1所示。

[0129] 对比例2

[0130] 以Φ4.0mm氧化铝作载体,采用实施例1相同的方法制备催化剂,催化剂活化温度850℃。

[0131] 催化剂用25%氢气进行还原,温度300℃,压力0.5MPa,时间4h。还原后催化剂的XRD衍射谱图如图2所示。

[0132] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0133] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0134] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

[0135]	氢气	CO	乙烯	丙烯	丙二烯	乙炔	丙炔
	20.03	770.6	30.9	4.07	0.201	0.654	0.230

[0136] 反应结果如表1所示。

[0137] 对比例3

[0138] 称取Φ4.0mm的氧化铝载体,采用实施例1相同方法制备低铁含量催化剂。得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0139] 催化剂用35%氢气进行还原,温度300℃,压力0.5MPa,活化时间4h。

[0140] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0141] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0142] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

[0143]	氢气	CO	乙烯	丙烯	丙二烯	乙炔
	14.177	1032.162	31.515	6.500	0.249	0.574

[0144] 反应结果如表1所示。

[0145] 对比例4

[0146] 取实施例1相同催化剂,在450℃活化后直接开车,不用氢气进行还原。

[0147] 得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0148] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0149] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0150] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

[0151]	氢气	CO	乙烯	丙炔	丙二烯	乙炔
	24.177	832.162	31.515	0.180	0.249	0.674

[0152] 反应结果如表1所示。

[0153] 对比例5

[0154] 取实施例1相同催化剂,在350℃活化。得到物性指标及催化剂各组分含量见表1。

[0155] 催化剂在管式炉中进行还原,气氛为30%氢气+55%氮气,温度500℃,压力0.5MPa,活化时间4h。还原后催化剂的XRD衍射谱图如图3所示。

[0156] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0157] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0158] 反应原料气采用标准气体(乙烷为平衡气),组成如下:

[0159]	氢气	乙烯	CO	丙烯	丙二烯	乙炔	正丁烯	丙炔
	21.506	37.099	750.6	5.461	0.205	0.687	0	0.297

[0160] 反应结果如表1所示。

[0161] 表1实施例及对比例载体、催化剂物性及催化剂反应性能

	载体比表面/m ² /g	载体孔容/ml/g	催化剂比表面/m ² /g	催化剂孔容/L/g	铜含量/%	Fe 含量/%	温度/℃
实施例 1	159.4	0.54	159.4	0.53	0.15	7.8	80
实施例 2	169.4	0.57	169.4	0.56	0.08	2.5	80
实施例 3	160	0.56	160	0.55	0.25	5	80
实施例 4	148.3	0.54	148.3	0.53	0.1	10	80
实施例 5	101.4	0.64	101.4	0.63	0.2	12	80
实施例 6	93	0.30	93	0.30	0.3	14.5	80
实施例 7	62.5	0.40	62.5	0.39	0	8.6	80
对比例 1	4.5	0.32	4.5	0.32	/	/	80
对比例 2	159.4	0.54	159.4	0.53	0.05	12.8	80
对比例 3	393	0.67	393	0.66	0.15	1.0	80
对比例 4	159.4	0.54	159.4	0.53	0.15	7.8	80
对比例 5	159.4	0.54	159.4	0.53	0.15	7.8	80
[0162]	压力/Mpa	空速/h ⁻¹	乙炔转化率/%	乙烯选择性/%	MAPD 转化率/%	丙烯选择性/%	正丁烯生成量/μl/L
实施例 1	1.5	8000	88.55	75.78	19.21	90.22	39.10
实施例 2	1.5	8000	89.96	74.70	19.53	90.00	40.01
实施例 3	1.5	8000	90.12	74.12	21.55	89.80	40.31
实施例 4	1.5	8000	92.59	73.91	24.98	88.68	47.81
实施例 5	1.5	8000	87.88	78.12	19.20	90.10	40.83
实施例 6	1.5	8000	90.00	71.25	22.00	89.78	40.00
实施例 7	1.5	8000	85.02	45.23	21.03	88.58	47.21
对比例 1	1.5	8000	70.30	50.20	15.96	94.82	100.62
对比例 2	1.5	8000	70.20	34.70	14.60	80.25	40.86
对比例 3	1.5	8000	38.60	86.50	6.83	90.36	26.36
对比例 4	1.5	8000	40.5	26.2	19.6	89.98	63.45
对比例 5	1.5	8000	14.2	7.2	0	-10.32	143.36

[0163] 注:乙炔和乙烯聚和生成正丁烯,进一步聚和生成“绿油”,分析中通常用正丁烯生成量表征催化剂“绿油”生成量。

[0164] 当然,本发明还可有其它多种实施例,在不背离本发明精神及其实质的情况下,熟悉本领域的技术人员可根据本发明作出各种相应的改变和变形,但这些相应的改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

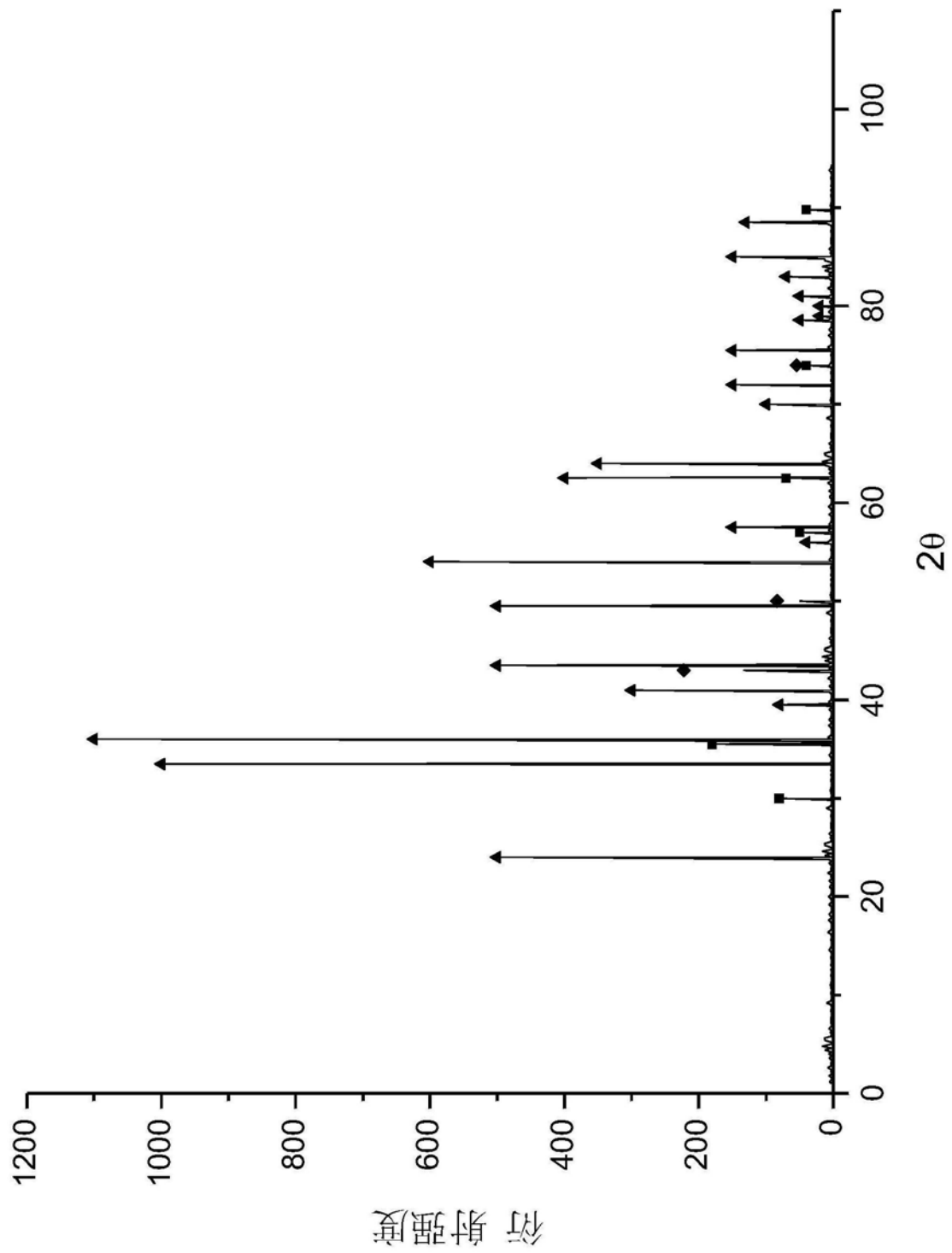


图1

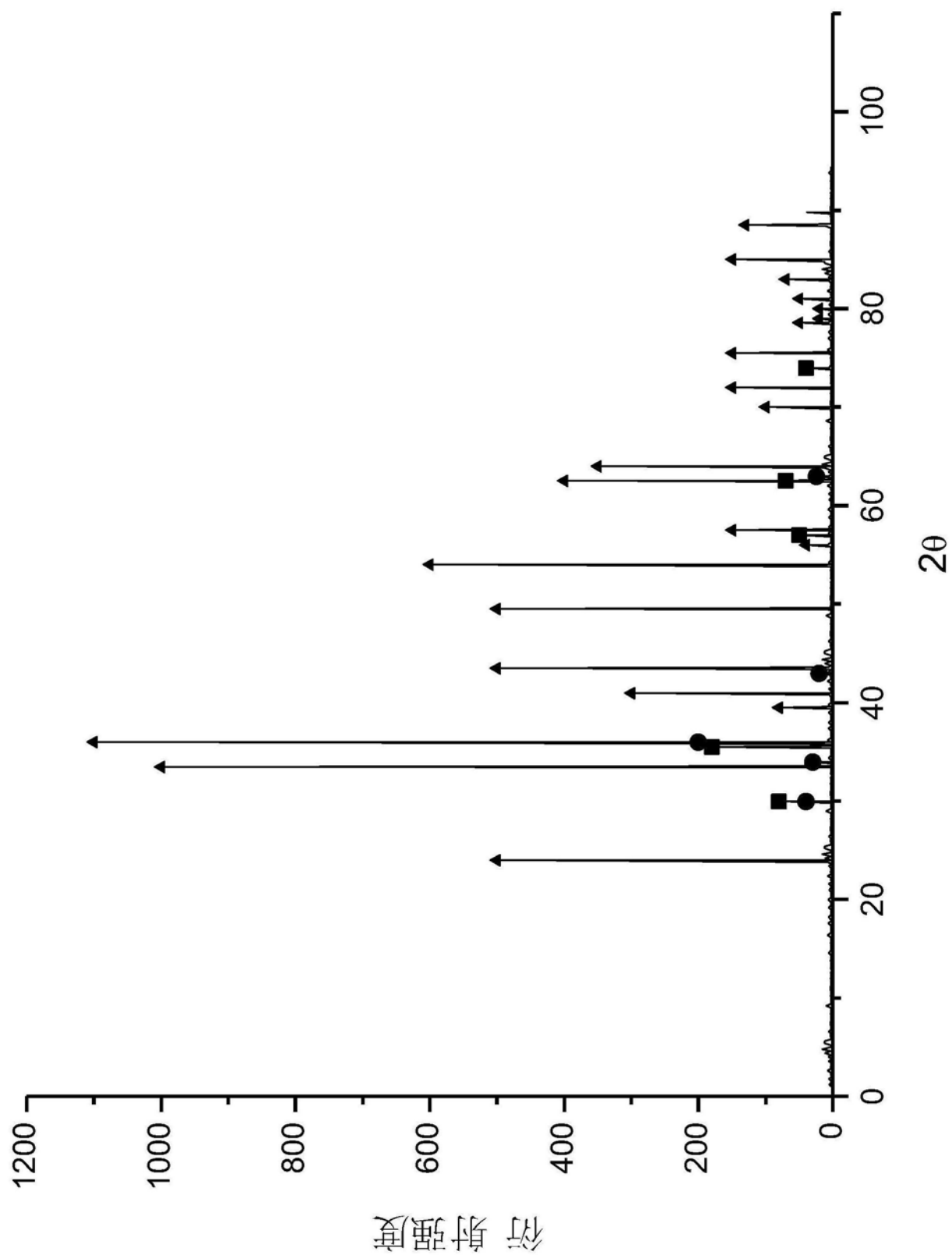


图2

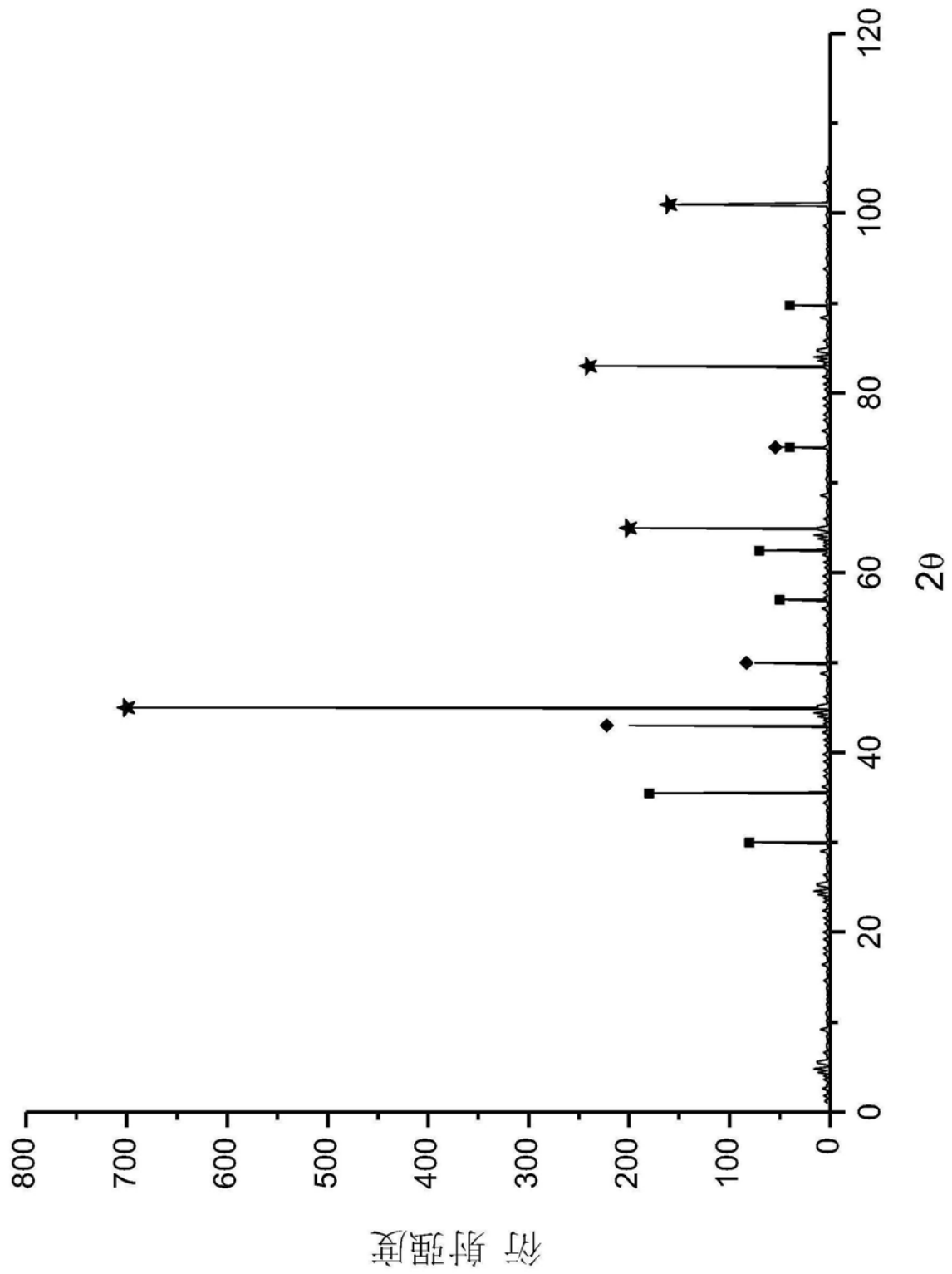


图3