



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I746559 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106117727

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : *B01J21/04 (2006.01)* *B01J23/44 (2006.01)*
B01J32/00 (2006.01) *B01J35/00 (2006.01)*
B01J35/02 (2006.01) *B01J35/10 (2006.01)*
B01J37/02 (2006.01) *C07C5/09 (2006.01)*
C07C7/163 (2006.01) *C10G45/40 (2006.01)*
C10G70/02 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/30 法國 1654832

(71)申請人：法商 I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)
法國(72)發明人：帕提客來兒 卡林 PETIT-CLAIR, CARINE (FR)；愛美尼爾 派翠莉亞 AVENIER,
PRISCILLA (FR)；包雷格 瑪麗卡 BOUALLEG, MALIKA (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101998883A

CN 103447031A

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

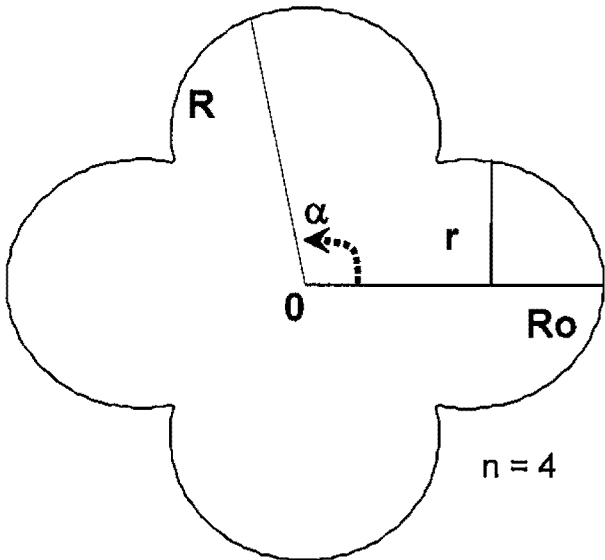
包含擠製載體之選擇性氫化觸媒

(57)摘要

本發明係關於一種觸媒，其包含鈀、多孔載體，該多孔載體包含至少一種選自由二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁構成之群的耐火氧化物，相對於觸媒總重量，該觸媒中之該鈀含量在 0.01 重量%至 2 重量%範圍內，該鈀中之至少 80 重量%分佈於該載體之周邊處的外皮中，該外皮之厚度在 20 μm 至 100 μm 範圍內，該觸媒特徵在於該載體係呈擠製物形式且該載體包含在 165 m^2/g 至 250 m^2/g 範圍內之比表面積。

A catalyst comprising palladium, a porous support comprising at least one refractory oxide selected from the group constituted by silica, alumina and silica-alumina, the palladium content in the catalyst being in the range 0.01% to 2% by weight with respect to the total catalyst weight, at least 80% by weight of the palladium being distributed in a crust at the periphery of said support, the thickness of said crust being in the range 20 to 100 μm , characterized in that said support is in the form of an extrudate and in that said support comprises a specific surface area in the range 165 to 250 m^2/g .

指定代表圖：



【圖1】



申請日: 106/05/26

I746559

【發明摘要】

IPC分類: *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)
C07C 7/163 (2006.01)
C10G 45/40 (2006.01)
C10G 70/02 (2006.01)

【中文發明名稱】

包含擠製載體之選擇性氫化觸媒

【英文發明名稱】

SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST COMPRISING AN
EXTRUDED SUPPORT

【中文】

本發明係關於一種觸媒，其包含鈀、多孔載體，該多孔載體包含至少一種選自由二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁構成之群的耐火氧化物，相對於觸媒總重量，該觸媒中之該鈀含量在0.01重量%至2重量%範圍內，該鈀中之至少80重量%分佈於該載體之周邊處的外皮中，該外皮之厚度在20 μm 至100 μm 範圍內，該觸媒特徵在於該載體係呈擠製物形式且該載體包含在165 m^2/g 至250 m^2/g 範圍內之比表面積。

【英文】

A catalyst comprising palladium, a porous support comprising at least one refractory oxide selected from the group constituted by silica, alumina and silica-alumina, the palladium content in the catalyst being in the range 0.01% to 2% by weight with respect to the total catalyst weight, at least 80% by weight of the palladium being distributed in a crust at the periphery of said support, the thickness of said crust being in the range 20 to 100 μm , characterized in that said support is in the form of an extrudate and in that said support comprises a specific surface area in the range 165 to 250 m^2/g .

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含擠製載體之選擇性氫化觸媒

【英文發明名稱】

SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST COMPRISING AN
EXTRUDED SUPPORT

【技術領域】

選擇性氫化方法可用於藉由將大多數不飽和化合物轉化成相應烯烴來轉變油餾份之多元不飽和化合物，避免完全飽和且由此形成相應烷烴。

本發明之目標在於提出一種具有經改良之效能的觸媒及一種用於選擇性氫化烴餾份，較佳由蒸汽裂解或催化裂解獲得之餾份中所存在之不飽和烴化合物的方法。

【先前技術】

用於選擇性氫化該等餾份之觸媒通常係基於鈀，其呈沈積於載體上的小型金屬顆粒之形式，該載體可為耐火氧化物。鈀含量及鈀顆粒大小為對於觸媒之活性及選擇性至關重要的標準中之一些。

金屬顆粒在載體中之宏觀分佈亦構成一項重要標準，主要在諸如選擇性氫化的快速及連續反應之情形下。一般而言，此等元素必須位於載體之周邊處的外皮中以避免顆粒內材料轉移問題，其可能會導致缺乏活性且失去選擇性。作為實例，文獻US2006/025302描述了一種用於選擇性氫化乙炔及二烯烴之觸媒，其包含以如下方式分佈之鈀：該方式使得鈀中之90%引入至觸媒中而處於小於250 μm 之外皮中。

選擇性氫化觸媒極通常使用熟習此項技術者已知的方法，且尤其藉

由混合-擠製、粒化、造粒或油滴方法而成形。選擇性氫化觸媒可由此呈珠粒、圓柱體、輪盤、中空圓柱體、蜂巢體形式或熟習此項技術者已知的任何其他幾何形式。然而，由與金屬顆粒之分散度相關的觸媒載體之形狀帶來的在觸媒載體方面，及因此在其催化活性方面之任何優點尚未得到分化。對於選擇性氫化觸媒之相同結構及質地特性而言，選擇性氫化觸媒之形狀由此憑經驗並不會對關於催化活性之效能產生影響。

出人意料地，本申請人發現，使用呈載體擠製物形式的比表面積為在 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之選擇性氫化觸媒意謂金屬顆粒在該觸媒之表面處的分佈可得到改良，且會獲得經改良之催化活性效能，原因在於其催化活性顯著高於呈珠粒形式之觸媒的催化活性。包含此類形狀及此類比表面積之觸媒可提供較大可利用的外表面積且可提供載體之較多的表面浸漬，且提供饋料至活性相的經改良之可接近性。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明涉及一種觸媒，其包含鈰、多孔載體，該多孔載體包含至少一種選自由二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁構成之群的耐火氧化物，相對於觸媒總重量，觸媒中之鈰含量在0.01重量%至2重量%範圍內，該鈰中之至少80重量%分佈於載體之周邊處的外皮中，該外皮之厚度在 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $100 \text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，該觸媒特徵在於該載體呈擠製物形式且該載體包含在 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積。

有利地，該多孔載體呈包含在2 mm至10 mm範圍內之長度h的擠製物形式。

在一特定實施例中，該多孔載體包含含有至少三個凸起部之部分。

較佳地，擠製物之凸起部之數目n選自由以下整數值構成之群：3、

4、5、6、7、8、9及10。

更佳地，凸起部之數目 n 選自由整數值3與4構成之群。

在另一實施例中，擠製物呈圓柱體形式。

有利地，該載體之比表面積在 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。

較佳地，該多孔載體為氧化鋁。

較佳地，鈦之金屬分散度 D 在20%至70%範圍內。

較佳地，載體之孔徑在2 nm至50 nm範圍內。

有利地，根據本發明之觸媒進一步包含銀，相對於總觸媒重量，銀含量在0.02重量%至3重量%範圍內。

有利地，根據本發明之觸媒包含至少一種金屬，該金屬選自由鹼金屬及鹼土金屬構成之群。

在另一態樣中，本發明涉及一種用於製備根據本發明之觸媒的方法，該方法包含以下步驟：

a)製備氧化鈦或氫氧化鈦之水溶液；

b) 將該溶液浸漬於呈擠製物形式的比表面積在 $165\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之多孔載體上；

c) 視情況使由步驟b)獲得的經浸漬之多孔載體進行成熟作用以便獲得觸媒前驅體；

d) 在 70°C 至 200°C 範圍內之溫度下乾燥由步驟b)或步驟c)獲得之觸媒前驅體；

e) 在 300°C 至 500°C 範圍內之溫度下煅燒由步驟d)獲得之觸媒前驅體；

f) 視情況藉由接觸還原氣體對由步驟e)獲得的經乾燥之觸媒進行還

原處理。

較佳地，在步驟a)中，在水相中製備氧化鈮或氫氧化鈮之膠態懸浮液。

在另一態樣中，本發明涉及一種選擇性氫化方法，其包含使饋料與根據本發明或藉由根據本發明之方法製備的觸媒接觸，該饋料選自由來自蒸汽裂解及/或催化裂解之C3餾份、C4餾份、C5餾份及蒸汽裂解汽油(steam cracked gasoline)構成之群。

【圖式簡單說明】

圖1顯示擠製物之一部分的例示性及非限制性圖式，其顯示全部參數 R_o 、 R 、 r 及 α ， n 為擠製物之凸起部之數目。

【實施方式】

在下文中，根據CAS分類(CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press出版, 主編D.R. Lide, 第81版, 2000-2001)提供化學元素族。舉例而言，CAS分類中之第VIII B族對應於來自新IUPAC分類之第8行、第9行及第10行之金屬。

下文所述的載體與觸媒之質地及結構特性係使用熟習此項技術者已知的表徵方法來測定。在本發明中總孔隙體積及孔隙分佈係藉由汞壓孔率測定法測定(參見Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. 「Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications」, Academic Press, 1999)。更特定言之，總孔隙體積係根據ASTM標準D4284-92藉由汞壓孔率測定法(潤濕角為 140°)，例如藉助於來自Micromeritics™之Autopore III™型儀器量測。在本發明中比表面積係藉由與汞壓孔率測定法所針對之相同參考操作中所述的BET方法，且更特定

言之，係根據ASTM標準D3663-03測定。

1.定義

顆粒之金屬分散度(D)

顆粒分散度為無因次量，通常以百分比形式表示。隨著顆粒變得較小，分散度會變得較大。其定義於公開案R. Van Hardeveld及F. Hartog, 「The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals」, Surface Science 15, 1969, 189-230中。

係數R之定義

使用Castaing微探針獲得元素在觸媒顆粒中之分佈曲線。沿珠粒或擠製物之直徑記錄至少30個分析點，其中約十個點處於活性元素(在此情況下為鈀)之外皮上且約十個點處於顆粒之中心點處。此產生分佈曲線 $c(x)$ ， $x \in [-r; +r]$ ，其中 c 為元素之局部濃度， r 為珠粒或擠製物之半徑且 x 為相對於顆粒中心的沿顆粒直徑之分析點的位置。

元素分佈係藉由無因次係數 R 表徵，該 R 係藉由隨直徑上之位置變化而升高之權數來加權局部濃度。根據定義：

$$R = \int_{-r}^r c(x)x^2 dx \bigg/ \frac{r^2}{3} \int_{-r}^r c(x) dx$$

因此，具有一定均勻濃度之元素具有等於1之係數 R ，沈積於半球形輪廓中的元素(載體之中心處濃度高於邊緣處濃度)具有超過1之係數，且呈外皮分佈之元素(載體之邊緣處濃度高於中心處濃度)具有低於1之係數。藉由Castaing微探針之分析提供針對有限數目個 x 值下的濃度值，且因此隨後使用熟習此項技術者熟知的積分法對 R 進行數值評估。較佳地，使用梯形規則測定 R 。

當如上文所定義之分佈係數 R 在0.8至1.2範圍內時，將鹼金屬元素之

分佈定義為均質的。

當如上文所定義之分佈係數 R 在0.8至1.2範圍內時，將鹼土金屬元素之分佈定義為均質的。

鈀外皮厚度之定義

為了分析金屬相在載體上之分佈，藉由Castaing微探針(或電子微探針微量分析)量測外皮厚度。所用儀器為CAMECA® SX100，其配備有四個晶體單色器以便同時分析四種元素。使用Castaing微探針之分析技術由在使用高能電子束激發固體之元素之後偵測由該固體發射之X射線來組成。出於此表徵目的，觸媒顆粒嵌入於環氧樹脂塊體中。研磨此等塊體直至獲得具有珠粒或擠製物之直徑的部分為止，隨後藉由將碳沈積於金屬蒸發器中來進行金屬化。電子探針沿五種珠粒或擠製物之直徑掃描以便獲得固體之組成元素的平均分佈曲線。

當鈀以外皮形式分佈時，其局部濃度在其經量測時通常自觸媒顆粒邊緣開始向內部不斷降低。距局部鈀含量變為零的顆粒邊緣之距離通常無法以可再現精確度得到測定。為了量測對大多數鈀顆粒具有重要意義之外皮厚度，將外皮厚度定義為距含有80重量%鈀之顆粒邊緣的距離。

其定義於公開案L. Sorbier等人「Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA」Materials Science and Engineering 32 (2012)中。為了量測對大多數鈀顆粒具有重要意義之外皮厚度，外皮厚度可替代性地定義為距含有80重量%鈀之顆粒邊緣的距離。自使用Castaing微探針獲得之分佈曲線($c(x)$)開始，可計算出隨著距具有半徑 r 之顆粒的邊緣之距離 y 而變化的顆粒中鈀之累積量 $Q(y)$ 。

對於珠粒(亦即對於並非根據本發明之觸媒顆粒)：

$$Q(y) = \int_{-r}^{-y} c(x) 4\pi \cdot x^2 dx + \int_y^r c(x) 4\pi \cdot x^2 dx$$

對於擠製物：

$$Q(y) = \int_{-r}^{-r+y} c(x) 2\pi \cdot x dx + \int_{r-y}^r c(x) 2\pi \cdot x dx$$

其中

r：顆粒半徑；

y：距顆粒邊緣之距離；

x：積分變量(曲線上之位置)。

假定濃度分佈遵循 $x = -r$ 至 $x = +r$ 之直徑 ($x=0$ 為中心)。

$Q(r)$ 由此對應於元素在顆粒中之總量。以下等式隨後在數值上對 y 進行求解：

$$\frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

其中 c 為嚴格正函數，Q 因此為嚴格遞增函數，且此等式具有唯一解，其為外皮厚度。

鄰近比率 PR

在本發明之一個實施例中，觸媒亦包含銀 (Ag)。鈀 (Pd)-銀 (Ag) 觸媒係藉由 Castaing 微探針表徵。此分析提供金屬 Pd、Ag 之局部重量濃度。

對於觸媒而言，此分析可用於藉由整合在顆粒邊緣處相隔距離 y 的一系列 XRF 分析來測定兩種金屬沿觸媒顆粒之相對分佈。可用於估算兩種金屬之鄰近度的式如下：

$$\text{鄰近比率} = RP(y) = \frac{Q(y)Pd / Q(r)Pd}{Q(y)Ag / Q(r)Ag}$$

其中：

$Q(y) Pd$ = 顆粒邊緣與距觸媒顆粒之邊緣的距離 y 之間的鈀濃度的總

和(重量%)

$Q(y) Ag$ = 顆粒邊緣與距觸媒顆粒之邊緣的距離 y 之間的銀濃度之總和(重量%)

$Q(r) Pd$ = 觸媒顆粒中的總鉑含量(重量%)

$Q(r) Ag$ = 觸媒顆粒中的總銀含量(重量%)。

因此，此定義出鄰近度標準，其將兩種金屬在載體中之相對位置考慮在內。藉由微探針測定之鄰近度表示在載體的任何點 y 處的所添加金屬元素(在吾人之情況下， Pd 與 Ag)之重量比。含有局部均勻分佈之金屬的觸媒之鄰近比率將為1。

在根據本發明之觸媒中，鄰近比率 PR 在0.5至2範圍內，較佳在0.8至1.4範圍內。

2.觸媒

根據本發明，觸媒包含多孔載體之顆粒，在其上沈積有鉑，且視情況沈積有銀，且視情況沈積有選自由鹼金屬及鹼土金屬構成之群的至少一種金屬。

鹼金屬一般選自由鋰、鈉、鉀、銣及銇構成之群，較佳選自由鋰、鈉及鉀構成之群，且極佳選自由鈉與鉀構成之群。更佳地，鹼金屬為鈉。

鹼土金屬一般選自由鎂、鈣、銦及鋇構成之群，較佳選自由鎂與鈣構成之群，且極佳為鎂。

當存在鹼金屬時，其以均質方式分佈於整個載體中，其中係數 R 在0.8至1.2範圍內。

當存在鹼土金屬時，其以均質方式分佈於整個載體中，其中係數 R 在0.8至1.2範圍內。

較佳地，相對於總觸媒重量，鹼金屬及/或鹼土金屬之含量總和在0.02重量%至5重量%範圍內。

多孔載體包含至少一種選自由二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁構成之群的耐火氧化物。較佳地，多孔載體為氧化鋁。

根據本發明，多孔載體係呈擠製物形式。術語「擠製載體」意謂包含長度 h 與等效直徑 D_{eq} 的載體，其中長度 h 大於等效直徑 D_{eq} 。較佳地，擠製物包含在2 mm至10 mm範圍內，較佳在2 mm至8 mm範圍內，且更佳在3 mm至6 mm範圍內之長度 h 。

較佳地，擠製物係選自圓柱體且擠製物包含含有至少三個凸起部之部分。

在本發明之一較佳實施例中，擠製物包含含有至少三個凸起部之部分。

當擠製物包含含有至少三個凸起部之部分時，該擠製物之部分可藉由半徑 R 表徵，其滿足等式(1)：

$$R = \cos \theta \cdot (R_o - r) + \sqrt{\cos^2 \theta \cdot (R_o - r)^2 - R_o \cdot (R_o - 2 \cdot r)}$$

$$\text{其中 } \theta = \alpha - k \cdot \frac{2 \cdot \pi}{n} \quad \text{且} \quad k = \text{Int} \left(\frac{\left\lfloor \frac{\alpha + \frac{\pi}{2}}{2 \cdot \pi} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right) \quad (1)$$

$$\text{且 } \alpha \in [0, 2\pi]$$

其中 R_o 表示擠製物中心與擠製物壁之間的最大距離， R 表示擠製物中心與呈角度 α 的擠製物壁之間的距離， r 表示擠製物之凸起部的半徑， n 對應於擠製物之凸起部的數目，且函數Int()表示比率 $\left(\frac{\left\lfloor \frac{\alpha + \frac{\pi}{2}}{2 \cdot \pi} \right\rfloor}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$ 之整數部分，

且 $\left| \alpha + \frac{\pi}{2} \right|$ 表示總和 $\alpha + \frac{\pi}{2}$ 之絕對值。

根據本發明，函數「Int()」意謂比率 $\left(\frac{\left| \alpha + \frac{\pi}{2} \right|}{\frac{2 \cdot \pi}{n}} \right)$ 之整數部分。

因此，藉助於說明，將函數Int()應用於等於1.8之比率對應於整數值1，亦即Int(1.8)=1，且將函數Int()應用於等於2.1之比率對應於整數值2，亦即Int(2.1)=2。

有利地，在本發明之此特定實施例中，擠製物之凸起部之數目n選自由以下整數值構成之群：3、4、5、6、7、8、9及10；較佳地，凸起部之數目n選自由整數值3、4、5及6構成之群；更佳地，凸起部之數目選自由整數值3與4構成之群；極佳地，凸起部之數目n為3。

出於較清楚應用根據本發明之等式(1)的目的，圖1顯示擠製物之一部分的例示性及非限制性圖式，其顯示全部參數 R_o 、 R 、 r 及 α ，n為擠製物之凸起部之數目。該擠製物之部分對應於在垂直於擠製方向之平面內的擠製物之部分。參考圖1，該擠製物之部分包含四個凸起部。

熟習此項技術者已知的用於製造載體擠製物之方法通常會導致形狀瑕疵，其與所存在之各相的機制有關，可能導致可量測值 R (R_{mes})與由等式(1)界定之值 R 之間存在差異。與由本發明之等式(1)界定之值 R 有關的可量測值 R (R_{mes})宜在 $R-15\%R$ 至 $R+15\%R$ 範圍內，較佳在 $R-10\%R$ 至 $R+10\%R$ 範圍內，更佳在 $R-5\%R$ 至 $R+5\%R$ 範圍內，又更佳在 $R-3\%R$ 至 $R+3\%R$ 範圍內。

根據本發明，多孔載體之比表面積在 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內，較佳在 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內且更佳在 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內。

載體之孔隙體積一般在 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 範圍內，較佳在 0.2

cm^3/g 至 $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 範圍內。

較佳地，選擇性氫化觸媒之載體完全為中孔的，亦即其孔徑在 2 nm 至 50 nm 範圍內，較佳在 5 nm 至 30 nm 範圍內且又更佳在 8 nm 至 20 nm 範圍內。在此實施例中，觸媒載體由此既不包含微孔($< 2\text{ nm}$)，亦不包含大孔($> 50\text{ nm}$)。

載體可視情況包含硫。硫可來源於用於合成氧化鋁載體之前驅體中之至少一者，特定言之，硫酸鋁。最終載體中含有殘餘量之硫，該量隨用於沈澱氧化鋁凝膠之 pH 而變化。相對於總觸媒重量，載體中所包含之硫含量可在 0.0050 重量%至 0.25 重量%範圍內，較佳在 0.0075 重量%至 0.20 重量%範圍內。

根據本發明，觸媒之金屬分散度(D)在 20% 至 70% 範圍內，較佳在 25% 至 60% 範圍內。

相對於總觸媒重量，觸媒中之鈰含量在 0.01 重量%至 2 重量%範圍內，較佳在 0.05 重量%至 1 重量%範圍內。

在其中觸媒額外包含銀之實施例中，相對於觸媒之總重量，銀含量在 0.02 重量%至 3 重量%範圍內，較佳在 0.05 重量%至 0.3 重量%範圍內。

根據本發明，鈰中之至少 80 重量%分佈於載體之周邊處的外皮中，該外皮厚度在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，較佳在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 至 $90\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內。

在其中觸媒額外包含銀之實施例中，銀中之至少 80 重量%分佈於載體之周邊處的外皮中，該外皮厚度在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，較佳在 $25\text{ }\mu\text{m}$ 至 $90\text{ }\mu\text{m}$ 範圍內，沿顆粒直徑之各點處的局部銀含量以與局部鈰含量相同之方式而變化。

3.製備方法

本發明亦涉及一種觸媒製備方法。可使用熟習此項技術者已知的技術中之任一者將鈮溶液沈積於載體上。較佳地，使用膠態方法沈積鈮溶液。

更特定言之，用於製備根據本發明之觸媒的方法一般包含以下步驟：

a) 製備含有鈮前驅體之水溶液，較佳氧化鈮或氫氧化鈮在水相中之膠態懸浮液；

b) 將該溶液浸漬於呈擠製物形式的比表面積在 $165\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之多孔載體上；

c) 視情況對由步驟b)獲得的經浸漬之多孔載體進行成熟處理以便獲得觸媒前驅體；

d) 在 70°C 至 200°C 範圍內之溫度下乾燥由步驟b)或步驟c)獲得之觸媒前驅體；

e) 在 300°C 至 500°C 範圍內之溫度下煅燒由步驟d)獲得之觸媒前驅體；

f) 視情況藉由接觸還原氣體對由步驟e)獲得的經乾燥之觸媒進行還原處理。

下文詳細解釋根據本發明之方法的各個步驟。

a)在水相中製備氧化鈮或氫氧化鈮之膠態懸浮液

膠態懸浮液係一般藉由鈮陽離子在水性介質中之水解獲得，其引起在懸浮液中形成氧化鈮或氫氧化鈮之顆粒。

鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物之水溶液一般選自由以下構成之群：氫氧化鈉之水溶液、氫氧化鎂之水溶液。較佳地，水溶液較佳為氫

氧化鈉之水溶液。

通常地，將包含至少一種鈮之前驅體鹽的水溶液[下文亦稱為溶液(II)]供應至適合設備，之後供應包含至少一種鹼金屬氫氧化物或鹼土金屬氫氧化物之水溶液[下文亦稱為溶液(I)]。替代性地，溶液(I)及溶液(II)可同時倒入設備中。較佳地，將水溶液(II)倒入設備中，之後倒入水溶液(I)。

鈮前驅體鹽一般選自由以下構成之群：氯化鈮、硝酸鈮及硫酸鈮。極佳地，鈮之前驅體鹽為硝酸鈮。

膠態懸浮液一般保持在設備中持續在0至20小時範圍內之駐留時間。

溶液(I)與溶液(II)之濃度一般經選定以便獲得pH在1.0至3.5範圍內之膠態懸浮液。因此，在此駐留時間期間可藉由添加一定量之與膠態懸浮液之穩定性相容的酸或鹼來調整膠態懸浮液之pH。

一般而言，製備溫度在5℃至40℃範圍內，較佳在15℃至35℃範圍內。

鈮濃度較佳在每公升5毫莫耳(mmol/L)至每公升150毫莫耳範圍內，更佳在每公升8毫莫耳至每公升80毫莫耳範圍內。

b)藉由浸漬於載體，較佳氧化鋁上沈積步驟a)中所製備之膠態懸浮液

隨後將步驟a)中所製備之膠態懸浮液浸漬於載體中。

在浸漬步驟之前，載體可視情況經歷一系列處理，諸如煅燒處理或水合處理。在浸漬膠態懸浮液之前，載體亦可已經包含一或多種金屬元素。亦可將金屬元素引入至膠態懸浮液中。可藉由習知技術或藉由使用根據本發明之方法引入此等金屬元素。

較佳將膠態懸浮液倒入至載體上。較佳地，浸漬於載體上的膠態懸

浮液之體積在載體之孔隙體積的0.9倍至1.1倍範圍內。此方法可以分批方式進行，亦即用於製備膠態懸浮液之步驟在於載體上進行浸漬之步驟之前，且在調整膠態懸浮液之駐留時間之後，將膠態懸浮液之主要部分全部一次性或以連續方式傳送至浸漬步驟，亦即將自步驟a)獲得之產物連續傳送至步驟b)。

舉例而言，可相對於連續製程提出一種其中將溶液(I)及溶液(II)同時倒入槽中，其持續溢出至包含待浸漬之載體的區域中的方法。

c)對步驟b)期間經浸漬之載體進行成熟作用持續在0.5小時至40小時範圍內之時間段(視情況選用之步驟)

浸漬之後，一般在濕潤狀態下對經浸漬之載體進行成熟作用持續0.5小時至40小時，較佳1小時至30小時。

d)乾燥由步驟b)或步驟c)獲得之觸媒前驅體

一般較佳在50℃至250℃範圍內，更佳在70℃至200℃範圍內之溫度下乾燥觸媒前驅體以便消除在浸漬期間引入的全部水或一部分水。乾燥時間段在0.5小時至20小時範圍內。

乾燥一般在來自烴，較佳甲烷燃燒之空氣中進行，或在包含每公斤燃燒空氣在0公克與80公克之間的水，氧含量在5體積%至25體積%範圍內且二氧化碳含量在0體積%至10體積%範圍內之加熱空氣中進行。

e)在燃燒空氣中煅燒由步驟d)獲得的經乾燥之觸媒

在乾燥之後，一般在燃燒空氣，較佳來自甲烷燃燒之空氣中煅燒觸媒，該空氣包含每公斤燃燒空氣在40公克與80公克之間的水，氧含量在5體積%至15體積%範圍內且CO₂含量在4體積%至10體積%範圍內。煅燒溫度一般在250℃至900℃範圍內，較佳在大約300℃至大約500℃範圍內。

煅燒時間段一般在0.5小時至5小時範圍內。

f)較佳使用氣態氫還原由步驟e)獲得之載體氧化物(視情況選用之步驟)

一般對觸媒加以還原。此步驟較佳在還原氣體存在下原位(亦即在其中進行觸媒轉化之反應器中)或異地進行。較佳地，此步驟在80°C至180°C範圍內，更佳在100°C至160°C範圍內之溫度下進行。

在包含25體積%與100體積%之間的氫氣，較佳100體積%之氫氣的還原氣體存在下進行還原。視情況藉由對還原呈惰性之氣體，較佳氫氣、氮氣或甲烷來補充氫氣。

還原一般包含溫度上升期，之後為恆溫階段。

還原之恆溫階段的持續時間一般在1小時至10小時範圍內，較佳在2小時至8小時範圍內。

每小時空間速度(HSV)一般在每小時及每公升觸媒150公升至3000公升還原氣體範圍內，較佳在每小時及每公升觸媒300公升至1500公升還原氣體範圍內。

在一變化形式中，觸媒可含有一或多種促進劑金屬，特定言之，含有銀。可在製備載體期間(在已成形之載體上)、在步驟a)期間或在步驟b)、步驟c)、步驟d)、步驟e)或步驟f)結束時引入一或多種促進劑金屬。

在本發明之一特定實施例中，觸媒進一步包含銀。可在製備載體期間(在已成形之載體上)、在步驟a)期間或在步驟b)、步驟c)、步驟d)、步驟e)或步驟f)結束時引入銀。

可有利地使用熟習此項技術者已知的任何方法，較佳藉由用含有銀之至少一種前驅體的至少一種溶液浸漬該載體，且較佳藉由乾燥浸漬或過度浸漬將銀沈積於載體上。此溶液含有至少一種銀前驅體，其呈為了在最

終觸媒上，獲得相對於觸媒之總重量，在0.02重量%至3重量%範圍內之銀，較佳在0.05重量%至0.3重量%範圍內之銀含量所需的濃度。

觸媒之用途

根據本發明之觸媒可用於涉及有機化合物轉化之方法中。因此，根據本發明之觸媒可用於包含以下之反應之方法中：包含芳族官能基、酮官能基、醛官能基、酸性官能基或硝基官能基之化合物的氫化；一氧化碳氫化成C1-C6醇、氫化成甲醇或氫化成二甲醚；異構化或加氫異構化反應；氫解反應，且用於涉及破壞或形成碳-碳鍵之一般反應中。

一般用於此等反應之操作條件如下：溫度在0°C至500°C範圍內，較佳在25°C至350°C範圍內；壓力在0.1 MPa至20 MPa範圍內，較佳在0.1 MPa至10 MPa範圍內；針對液體饋料，每小時空間速度(HSV)在0.1 h⁻¹至50 h⁻¹範圍內，較佳在0.5 h⁻¹至20 h⁻¹範圍內；且針對氣態饋料，HSV在500 h⁻¹至30000 h⁻¹範圍內，較佳在500 h⁻¹至15000 h⁻¹範圍內。當氫氣存在時，氫氣與饋料之莫耳比在每公升1公升至每公升500公升範圍內，較佳在每公升10公升至每公升150公升範圍內。

根據本發明之觸媒的用途及其使用條件必須由使用者調適而適於反應且適於所採用之技術。

根據本發明之觸媒亦可用於氫化包含炔系、二烯或烯烴官能基之化合物的反應中。

本發明亦涉及用於藉由使饋料與根據本發明之觸媒或根據本發明所製備之觸媒接觸來選擇性氫化之方法，該饋料選自由以下構成之群：蒸汽裂解C3餾份、蒸汽裂解C4餾份、蒸汽裂解C5餾份及蒸汽裂解汽油(亦稱為熱解汽油)。

根據較佳應用，根據本發明之觸媒用於選擇性氫化由蒸汽裂解及/或催化裂解獲得之多元不飽和烴餾份，較佳由蒸汽裂解獲得之多元不飽和烴餾份的反應中。

C3至C5餾份之氫化

用於轉化烴的方法(諸如蒸汽裂解或催化裂解)係在高溫下運作且產生多種不飽和分子，諸如乙烯、丙烯、直鏈丁烯、異丁烯、戊烯以及含有至多約15個碳原子之不飽和分子。

同時，形成多元不飽和化合物：乙炔、丙二烯及甲基乙炔(或丙炔)、1,2-丁二烯及1,3-丁二烯、乙烯基乙炔及乙基乙炔及沸點與C5+汽油餾份相對應之其他多元不飽和化合物。

必須消除全部此等多元不飽和化合物以便允許此等多種餾份用於石油化學品加工，諸如聚合單元中。

因此，舉例而言，C3蒸汽裂解餾份可具有以下平均組成：約90重量%丙烯、約3重量%至8重量%丙二烯及甲基乙炔，其餘部分基本上為丙烷。在某些C3餾份中，亦可存在在0.1重量%與2重量%之間的C2與C4化合物。關於石油化學品及聚合單元的此等多元不飽和化合物之濃度的設定為極低的：對於化學級丙烯(chemical quality propylene)而言，以重量計20 ppm至30 ppm之甲基乙炔及丙二烯(MethylAcetylene and PropaDiene; MAPD)，且針對「聚合」級(「polymerization」 quality)，以重量計低於10 ppm或甚至至多1 ppm。

C4蒸汽裂解餾份具有以下平均莫耳組成，例如：1%丁烷、46.5%丁烯、51%丁二烯、1.3%乙烯基乙炔(VAC)及0.2%丁炔。在某些C4餾份中，亦可存在在0.1重量%與2重量%之間的C3與C5化合物。在此同樣地，

設定為嚴格的：對於將用於石油化學品或聚合中的C4餾份而言，二烯烴含量以重量計嚴格地低於10 ppm。

C5蒸汽裂解餾份具有以下平均組成，例如：21重量%戊烷、45重量%戊烯、34重量%戊二烯。

選擇性氫化方法在自所列舉C3至C5油餾份消除多元不飽和化合物中已獲得動力，因為此方法可用於將大部分不飽和化合物轉化成相應烯烴，以避免完全飽和且由此形成相應烷烴。

選擇性氫化可在氣相或液相中，較佳在液相中進行。實際上，可使用液相反應來降低能源成本且增加觸媒循環時間。

對於液相反應而言，壓力一般在1 MPa至3 MPa範圍內，溫度在2°C至50°C範圍內，且氫氣/(待氫化之多元不飽和化合物)莫耳比在0.1至4範圍內，較佳在1至2範圍內。

對於氣相氫化反應而言，壓力一般在1 MPa至3 MPa範圍內，溫度在40°C至120°C範圍內，且氫氣/(待氫化之多元不飽和化合物)莫耳比在0.1至4範圍內，較佳在1至2範圍內。

蒸汽裂解汽油之氫化

蒸汽裂解主要產生乙烯、丙烯、C4餾份以及蒸汽裂解汽油(其亦稱為熱解汽油)。

根據一較佳實施例，饋料為熱解汽油。熱解汽油對應於沸點一般在0°C至250°C範圍內，較佳在10°C至220°C範圍內之餾份。此饋料一般包含具有痕量之C3、C4、C13、C14、C15 (例如此等餾份中之每一者在0.1重量%與3重量%之間)的C5至C12餾份。

舉例而言，C5-200°C餾份一般具有以下組成(呈重量%形式)：

石蠟	8 - 12
芳族物	58 - 62
單烯烴	8 - 10
二烯烴	18 - 22
硫	20 - 300 ppm

熱解汽油之選擇性氫化由以下組成：在一或多個含有氫化觸媒之反應器中使待處理之饋料與以過量形式引入的氫氣接觸。

調整氫氣流動速率以提供理論上氫化全部二烯烴、乙炔及烯基芳族物且在反應器出口處維持過量氫氣之足夠量。為了限制反應器中之溫度梯度，將排出物之一部分再循環至入口及/或反應器中部可為有利的。

在選擇性氫化熱解汽油之情況下，氫氣/(待氫化之多元不飽和化合物)莫耳比一般在1至2範圍內；溫度一般在40℃至200℃範圍內，較佳在50℃至180℃範圍內；每小時空間速度(對應於每觸媒體積每小時之烴體積)一般在0.5 h⁻¹至10 h⁻¹範圍內，較佳在1 h⁻¹至5 h⁻¹範圍內；且壓力一般在1.0 MPa至6.5 MPa範圍內，較佳在2.0 MPa至3.5 MPa範圍內。

實例

下文所呈現之實例意欲說明根據本發明之觸媒對選擇性氫化之催化活性之改良。實例1至實例3及實例7涉及用於製備並非根據本發明之觸媒的方法，且實例4、實例5及實例6涉及用於製備根據本發明之觸媒的方法。實例8涉及此等觸媒在選擇性氫化反應中之應用。

實例1：觸媒C1 (並非根據本發明)之製備

在此實例中，載體之比表面積小於根據本發明之觸媒的比表面積(亦即低於165 m²/g)，且載體之形狀並未根據本發明(載體為珠粒型)。

在25°C下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈀之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為71 m^2/g ，成形為珠粒形式之80 g氧化鋁上。在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在120°C下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在450°C下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C1包含0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C1顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約222 μm 之外皮上。

鈉為均勻分佈的，且分佈係數 $R(\text{Na}) = 0.92$ 。

觸媒C1之鈀的表觀分散度為23%。

實例2：觸媒C2 (並非根據本發明)之製備

在此實例中，載體之比表面積小於根據本發明之觸媒的比表面積(亦即低於165 m^2/g)，且載體之形狀並未根據本發明(載體為珠粒型)。

在25°C下在攪拌下，藉由用大約60 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈀之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液稀釋至體積對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為140 m^2/g ，成形為珠粒形式之80 g氧化鋁上。在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在120°C下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空

氣流中在450°C下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C2包含0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C2顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約150 μm 之外皮上。

鈉為均勻分佈的，且分佈係數 $R(\text{Na}) = 0.92$ 。

觸媒C2之鈀的表觀分散度為26%。

實例3：觸媒C3 (並非根據本發明)之製備

在此實例中，比表面積係根據本發明的，但載體形狀並未根據本發明(載體為珠粒型)。

在25°C下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈀之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為180 m^2/g ，成形為珠粒形式之80 g氧化鋁上。在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在120°C下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在450°C下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C3含有0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C3顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約60 μm 之外皮上。

鈉為均勻分佈的，且分佈係數 $R(\text{Na}) = 0.92$ 。

觸媒C3之鈀的表觀分散度為32%。

實例4：觸媒C4 (根據本發明)之製備

在此實例中，多孔載體之比表面積係根據本發明($182 \text{ m}^2/\text{g}$)且多孔載體之形狀係根據本發明(三凸起狀型擠製物，平均長度集中於約3 mm至6 mm)。

在 25°C 下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈀之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為 $182 \text{ m}^2/\text{g}$ ，成形為四凸起狀擠製物形式之80 g氧化鋁上。

載體不含有任何硫。

在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在 120°C 下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在 450°C 下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C4含有0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C4顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約45 μm 之外皮上。

鈉為均勻分佈的，且分佈係數 $R(\text{Na}) = 0.92$ 。

觸媒C4之鈀的表觀分散度為31%。

實例5：觸媒C5 (根據本發明)之製備

在此實例中，多孔載體之比表面積係根據本發明($210 \text{ m}^2/\text{g}$)且多孔載體之形狀係根據本發明(三凸起狀型擠製物，平均長度集中於約3 mm至6 mm)。

在 25°C 下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液

以便獲得2.4之pH來製備氧化鈹之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ ，成形為三凸起狀擠製物形式之80 g氧化鋁上。

載體含有硫，呈硫酸鋁形式，其源自如以上描述中所述經沈澱以便獲得氧化鋁凝膠的鋁前驅體中之一者。

在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在 120°C 下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在 450°C 下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C5含有0.19重量%鈹。

使用Castaing微探針表徵觸媒C5顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 之外皮上。

觸媒C5之鈹的表觀分散度為32%。

實例6：觸媒C6 (根據本發明)之製備

在此實例中，多孔載體之比表面積係根據本發明($200 \text{ m}^2/\text{g}$)且多孔載體之形狀係根據本發明(圓柱型擠製物，平均長度集中於約2 mm至4 mm)。

在 25°C 下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈹(Pd)之1.8 g硝酸鈹 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈹之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，成形為圓柱狀擠製物形式之80 g氧化鋁上。載體不含有任何硫。

在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在

受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在120°C下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在450°C下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C6含有0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C6顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約29 μm 之外皮上。

觸媒C6之鈀的表觀分散度為28%。

實例7：觸媒C7(並非根據本發明)之製備

在此實例中，載體之比表面積高於根據本發明之觸媒的比表面積(亦即超過250 m^2/g)，但載體之形狀係根據本發明(載體為四凸起型，平均長度集中於約3 mm至5 mm)。

在25°C下在攪拌下，藉由用大約45 mL去礦物質水稀釋含有8.5重量%鈀(Pd)之1.8 g硝酸鈀 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，隨後添加大約10 mL氫氧化鈉溶液以便獲得2.4之pH來製備氧化鈀之膠態懸浮液。隨後用去礦物質水將懸浮液之體積稀釋至對應於氧化鋁載體之孔隙體積。隨後將此溶液浸漬於比表面積為308 m^2/g ，成形為三凸起狀擠製物形式之80 g氧化鋁上。在乾燥之前，用於對經浸漬之載體進行成熟作用的步驟在空氣中在受限的濕潤介質中進行持續20小時之時間段。在空氣中在120°C下乾燥所獲得之固體2小時。隨後在空氣流中在450°C下煅燒觸媒2小時。

相對於總觸媒重量，以此方式製備之觸媒C7含有0.19重量%鈀。

使用Castaing微探針表徵觸媒C7顯示Pd中之80%分佈於厚度為大約35 μm 之外皮上。

觸媒C7之鈀的表觀分散度為28%。

表1：觸媒C1至觸媒C7之技術及形態特徵

	載體 S_{BET} (m^2/g)	形狀	S含量 (ppm)	外皮尺寸 (μm)	分散度 (%)
C1 (並非根據本發明)	71	珠粒	<dt*	222	23
C2 (並非根據本發明)	140	珠粒	<dt*	150	26
C3 (並非根據本發明)	180	珠粒	<dt*	60	32
C4 (根據本發明)	182	四凸起狀	<dt*	45	31
C5 (根據本發明)	210	三凸起狀	2019 ppm	25	32
C6 (根據本發明)	200	圓柱體	<dt*	29	28
C7 (並非根據本發明)	308	三凸起狀	1580 ppm	35	28

*dt = 偵測臨限值

實例8：觸媒C1至觸媒C7對於選擇性氫化經蒸汽裂解之熱解汽油餾份的用途

在S存在下測試苯乙烯-異戊二烯混合物之催化氫化。

在催化測試之前，以 $300^{\circ}C/h$ 之溫度緩升及 $150^{\circ}C$ 下持續2小時之恆溫階段，在每小時及每公克觸媒1公升氫氣之流中處理觸媒C1至觸媒C7。

隨後在持續攪拌之「格林納(Grignard)」型分批反應器中對觸媒進行氫化測試。為此目的，排除空氣，將4 mL之還原觸媒之珠粒或擠製物固定於定位於攪拌刮刀周圍之環形籃中。反應器中所用之籃為Robinson Mahonnay型。

在液相中進行氫化。

饋料之組成如下：8重量%苯乙烯、8重量%異戊二烯、以戊硫醇形式引入之10 ppm S、以噻吩形式引入之100 ppm S、溶劑(正庚烷)。

在3.5 MPa之氫氣之恆定壓力下且在 $45^{\circ}C$ 之溫度下進行測試。藉由氣相層析分析反應產物。

以每分鐘及每公克鈀所消耗的 H_2 之莫耳數表現催化活性且報導於下

表2中。

表2：針對在硫存在下氫化苯乙烯-異戊二烯混合物所量測之活性

觸媒	活性*	%/Ref**
C1 (並非根據本發明)	0.43	85
C2 (並非根據本發明)	0.51	100
C3 (並非根據本發明)	0.53	104
C4 (根據本發明)	0.87	170
C5 (根據本發明)	0.92	180
C6 (根據本發明)	0.84	165
C7 (並非根據本發明)	0.50	98

*呈(H₂莫耳數)/[分鐘數×(鈀之公克數)]

** %/Ref對應於相對於參考觸媒C2 (其活性界定為100%)轉換成所獲得之%的增量。

對於相同浸漬步驟而言，根據本發明之觸媒C5的活性比並非根據本發明之觸媒C2之活性強大約80%。

此外，觸媒C5中硫之存在不會對其催化活性造成影響。

對於相同浸漬步驟而言，根據本發明之觸媒C4的活性比並非根據本發明之觸媒C2之活性強大約70%。

對於相同浸漬步驟而言，根據本發明之觸媒C6的活性比並非根據本發明之觸媒C2之活性強大約65%。

過高比表面積(參見觸媒C7)或過低比表面積(參見觸媒C1)會導致較不良活性。

此外，對於相同比表面積(參見觸媒C3)，呈珠粒形式之觸媒的活性亦較低。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種觸媒，其包含鈰、多孔載體，該多孔載體包含至少一種選自由二氧化矽、氧化鋁及二氧化矽-氧化鋁構成之群的耐火氧化物，相對於觸媒總重量，該觸媒中之該鈰含量係在0.01重量%至2重量%範圍內，該鈰中之至少80重量%係分佈於該載體之周邊處的外皮中，該外皮之厚度係在20 μm 至100 μm 範圍內，該觸媒之特徵在於該載體係呈擠製物形式，其中該擠製物之凸起部之數目n係選自由整數值3與4構成之群，且該載體包含在165 m^2/g 至250 m^2/g 範圍內之比表面積。

【第2項】

如請求項1之觸媒，其中該多孔載體係呈包含在2 mm至10 mm範圍內之長度h的擠製物形式。

【第3項】

如請求項1之觸媒，其中該載體之比表面積係在180 m^2/g 至220 m^2/g 範圍內。

【第4項】

如請求項1之觸媒，其中該多孔載體為氧化鋁。

【第5項】

如請求項1之觸媒，其中該鈰之金屬分散度D係在20%至70%範圍內。

【第6項】

如請求項1之觸媒，其中該載體之孔徑在2 nm至50 nm範圍內。

【第7項】

如請求項1之觸媒，其中其進一步包含銀，相對於總觸媒重量，銀含量係在0.02重量%至3重量%範圍內。

【第8項】

如請求項1之觸媒，其中其包含至少一種選自由鹼金屬及鹼土金屬構成之群之金屬。

【第9項】

一種用於製備如請求項1至8中任一項之觸媒之方法，該方法包含以下步驟：

a)製備氧化鈮或氫氧化鈮之水溶液；

b)將該溶液浸漬於比表面積在 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之呈擠製物形式的多孔載體上；

d) 在 70°C 至 200°C 範圍內之溫度下乾燥由步驟b)或步驟c)獲得之該觸媒前驅體；

e) 在 300°C 至 500°C 範圍內之溫度下煅燒由步驟d)獲得之該觸媒前驅體。

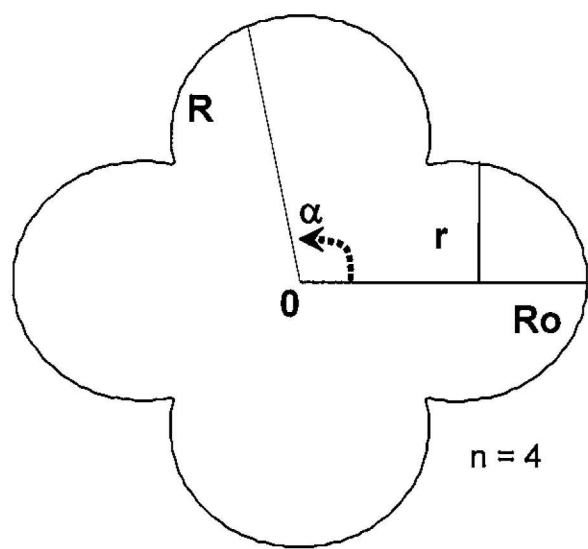
【第10項】

如請求項9之方法，其中在步驟a)中，在水相中製備氧化鈮或氫氧化鈮之膠態懸浮液。

【第11項】

一種選擇性氫化方法，其包含使饋料與如請求項1至8中任一項之觸媒接觸，該饋料係選自由來自蒸汽裂解及/或催化裂解之C3餾份、C4餾份或C5餾份及蒸汽裂解汽油構成之群。

【發明圖式】



【圖 1】