



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103447031 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201310211742.4

(22)申请日 2013.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103447031 A

(43)申请公布日 2013.12.18

(30)优先权数据
12/01572 2012.05.31 FR

(73)专利权人 IFP 新能源公司
地址 法国吕埃-马迈松

(72)发明人 A.卡比亚卡 V.佐扎亚 A.尚巴尔
C.托马佐

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 赵苏林 李进

(51)Int.Cl.

B01J 23/66(2006.01)

C10G 49/06(2006.01)

(56)对比文件

CN 101998883 A, 2011.03.30,

US 2007191651 A1, 2007.08.16,

US 6054409 A, 2000.04.25,

CN 101730587 A, 2010.06.09,

审查员 张海峰

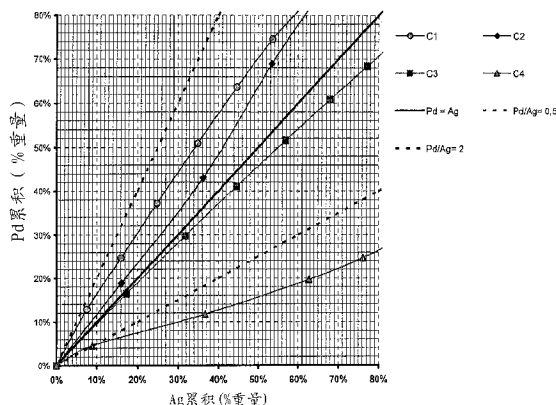
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

包含钯和银的催化剂及其用于选择性加氢的应用

(57)摘要

本发明涉及包含多孔载体颗粒的催化剂,该载体颗粒上沉积有钯和银以及至少一种选自碱金属和碱土金属的金属;该多孔载体包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的难熔氧化物,该多孔载体的比表面积是10-150m²/g,该催化剂的钯含量是0.05-0.6wt%,该催化剂的银含量是0.02-3wt%,至少80wt%的钯分布在载体外围处的壳层中,该壳层的厚度是10-160 μm,至少80wt%的银分布在载体外围处的壳层中,该壳层的厚度是10-160 μm,沿着颗粒直径的每个位点上的局部钯含量遵循与局部银含量相同的规律,所述碱金属和/或碱土金属的含量之和是0.02-5wt%。本发明还涉及该催化剂的制备及该催化剂在选择性加氢中的应用。



1. 制备包含多孔载体颗粒的催化剂的方法,所述载体颗粒上沉积有钯和银以及至少一种选自碱金属和碱土金属的金属,所述多孔载体包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的难熔氧化物,所述多孔载体的比表面积为 $10-150\text{m}^2/\text{g}$,所述催化剂的钯含量为 $0.05-0.6\text{wt}\%$,所述催化剂的银含量为 $0.02-3\text{wt}\%$,至少 $80\text{wt}\%$ 的钯分布在载体外围处的壳层中,该壳层的厚度为 $10-160\mu\text{m}$,至少 $80\text{wt}\%$ 的银分布在载体外围处的壳层中,该壳层的厚度为 $10-160\mu\text{m}$,沿着颗粒直径的每个位点上的局部钯含量遵循与局部银含量相同的规律,碱金属和/或碱土金属的含量之和为 $0.02-5\text{wt}\%$,壳层内钯粒子的密度,表示为 D_e ,是 $1500-4100$ 个钯粒子/ μm^2 ,所述方法包括如下步骤:

-称作步骤1的步骤,在其中将钯引入到载体上,其包括如下步骤:

-步骤1a),其中在设备中,在含水相中通过如下来制备氧化钯或氢氧化钯的胶态悬浮液:混合包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的氢氧化物的水溶液1和包含至少一种钯前体的水溶液2,将溶液2然后是溶液1倾倒入所述设备中或者将溶液1和2同时倾倒入所述设备中,

-步骤1b),其中将所述胶态悬浮液浸渍到比表面积为 $10-150\text{m}^2/\text{g}$ 的所述多孔载体颗粒上,

-步骤1c),其中使步骤1b)中获得的浸渍后的载体熟化,

-步骤1d),其中干燥步骤1c)中获得的催化剂,

-步骤1e),其中煅烧步骤1d)中获得的催化剂,

-然后是称作步骤2的步骤,在其中引入银,其包括如下步骤:

-步骤2a),其中通过使根据步骤1制备的催化剂与包含至少一种液相还原剂的水溶液接触来将它还原,

-步骤2b),其中过滤步骤2a)中获得的催化剂,

-步骤2c),其中通过使步骤2b)中制备的催化剂在搅拌下与包含银前体盐的水溶液接触来浸渍该催化剂,

-步骤2d),其中过滤步骤2c)中获得的催化剂,

-步骤2e),其中干燥步骤2d)中获得的催化剂,

-步骤2f),其中煅烧步骤2e)中获得的催化剂在 $450^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ 煅烧,

其中钯含量与银含量的规律可以用 $0.5-2$ 的接近比PR来表示,所述的接近比由下式定义:

$$\text{接近比: } PR(y) = \frac{Q(y)Pd / Q(r)Pd}{Q(y)Ag / Q(r)Ag}$$

其中:

$Q(y)Pd$ =催化剂颗粒边缘与距所述颗粒边缘为距离 y 处之间的钯浓度的总和 $\text{wt}\%$;

$Q(y)Ag$ =催化剂颗粒边缘与距所述颗粒边缘为距离 y 处之间的银浓度的总和 $\text{wt}\%$;

$Q(r)Pd$ =催化剂颗粒的总钯含量 $\text{wt}\%$;

$Q(r)Ag$ =催化剂颗粒的总银含量 $\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述碱金属和/或碱土金属以 $0.8-1.2$ 的系数R均匀分布在整个载体颗粒中,所述的系数R由下式定义:

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

其中对于 $x \in [-r, +r]$ 的分布模式 $c(x)$ 由 Castaing 微探针获得, c 是碱金属和/或碱土金属元素的局部浓度, r 是珠粒的半径, 且 x 是沿着颗粒直径的分析位点相对于该颗粒中心的位置。

3. 根据权利要求1-2中任一项的方法, 其中所述多孔载体为氧化铝。
4. 根据权利要求1的方法, 其中所述多孔载体颗粒为珠粒或挤出物的形式。
5. 根据权利要求1的方法, 其中所述的碱金属为钠。
6. 根据权利要求1的方法, 其中所述多孔载体的比表面积为 $65-150\text{m}^2/\text{g}$, 且催化剂中的钯含量为 $0.05-0.4\text{wt}\%$, 催化剂的银含量为 $0.05-0.3\text{wt}\%$, 至少 $80\text{wt}\%$ 的钯分布在载体外围处的壳层中, 该壳层的厚度为 $10-110\mu\text{m}$, 至少 $80\text{wt}\%$ 的银分布在载体外围处的壳层中, 且该壳层的厚度为 $10-110\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1的制备催化剂的方法, 其中在步骤1a) 中, 所述钯前体选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。
8. 根据权利要求1或权利要求7中任一项的制备催化剂的方法, 其中在步骤2c) 中, 所述银前体选自硝酸银、乙酸银、柠檬酸银、氯化银和草酸银。
9. 根据权利要求7的制备催化剂的方法, 其中在步骤2a) 中, 所述还原剂选自甲酸、柠檬酸、抗坏血酸、草酸、甲酸钠、乙酸钠、硼氢化钠、甲醛、右旋糖、和胼。
10. 能够通过权利要求7-9中任一项的制备方法得到的催化剂。
11. 用于选择性加氢的方法, 包括使供料与根据权利要求1-9中任一项制备的催化剂接触, 所述供料选自 C3、C4 或者 C5 的蒸汽裂化和/或催化裂化馏分和蒸汽裂化汽油。
12. 根据权利要求11的方法, 其中温度为 $0^\circ\text{C}-500^\circ\text{C}$, 压力为 $0.1-20\text{MPa}$, 且对于液体供料而言时空速为 $0.1-50\text{h}^{-1}$ 和对于气体供料而言时空速为 $500-30000\text{h}^{-1}$ 。
13. 根据权利要求11或12中任一项的方法, 其中所述供料为 C3 蒸汽裂化和/或催化裂化馏分。

包含钯和银的催化剂及其用于选择性加氢的应用

技术领域

[0001] 选择性加氢方法使得能够将油馏分中的多不饱和化合物以如下方式变换：使大部分不饱和化合物转化成相应的烯烃，同时避免完全饱和和因此形成相应的烷烃。

[0002] 本发明的目标是提出一种催化剂和制备所述催化剂的方法。这种催化剂在存在于馏分中，优选存在于源自蒸汽裂化和/或催化裂化的馏分中，和特别是来自C3馏分的不饱和化合物的选择性加氢方法中表现非常好。

背景技术

[0003] 这些馏分的选择性加氢的催化剂经常是基于钯的，沉积在载体上的小金属粒子的形式，该载体可以是珠粒、挤出物或者三叶体形式或者具有其他几何形状的形式难熔氧化物。钯含量和钯粒子尺寸属于对于催化剂活性和选择性很重要的标准。

[0004] 金属粒子在载体中的宏观分布也是重要的标准，特别是在快速、顺序操作的情形例如选择性加氢中。为了避免颗粒内材料转移的问题，该问题会导致活性缺乏和选择性损失，通常这些元素必须定位于载体外围处的壳层内。

[0005] 因此，FR2922784描述了一种负载型催化剂，其包含由钯粒子形成的壳层，具有2-6nm的均匀的钯粒度分布。这些催化剂具有25-70%的钯分散度和1500-4100个钯粒子/ μm^2 （表示为Pd/ μm^2 ）的钯粒子密度。它们进一步包含均匀分布在载体颗粒内的碱金属或者碱土金属化合物。这个专利类似地描述了通过钯的胶态悬浮液来制备这种催化剂的方法。

[0006] 在轻馏分加氢的情形中，加入至少一种第二金属，优选第IB族的金属，优选选自Ag、Au、Cu的金属，非常优选Ag，能够改善选择性。

[0007] 这些双金属效应通常与两种元素之间产生的相互作用有关。因此看上去鉴定多金属催化体系的条件是确立这种相互作用。

[0008] 事实上，本领域技术人员已知的是对于多不饱和分子例如二烯烃或者炔类的加氢反应来说，反应速率取决于金属粒子的尺寸，这种结果通常由术语“结构选择性”来描述。通常对于约3-4nm的尺寸观察到峰，这个值随着反应物的分子量显著变化（描述在M. Boudart, W.C. Cheng, J. Catal. 106, 1987, 134, 和S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, Appl. Catal. 36, 1992, 307）。因此重要的是获得集中于最佳值的粒度分布，以及最小的在这个值周围的分布。

[0009] 双金属配对的鉴定是选择性加氢反应领域中许多研究的目标（在工作成果V. Ponc, G. C. Bond, Catalysis by Metal and Alloys, Elsevier, Amsterdam, 1995中）。这些研究进一步揭示了获得期望的协同效应的难度，这种效应取决于所选择的合成方法。因此，活性相的局部组成在实现提高的催化性能中起到了关键作用。因为所获得的产量是每个粒子上产生的转换的结果，因此所述粒子的组成必须适应于最佳的配方且粒子必须彼此均匀。

[0010] 最后，元素在载体珠粒中的宏观分布类似地构成了重要的标准。优选将所述元素沉积在载体颗粒外围的细壳层中。

[0011] 因此,FR2882531描述了一种双金属催化剂,对它而言载体珠粒内的双金属粒子的尺寸、组成和分布均适应于选择性加氢反应的要求。该催化剂的特性主要是通过特定的制备方法获得的,该方法不包括常规的浸渍方法,而是使用了胶态悬浮液浸渍。更具体地,该制备方法包括制备第一金属M1的氧化物的胶态悬浮液,在第二步骤中使其与第二金属M2接触,以及在第三步骤中使其与载体接触,干燥然后任选地煅烧。

[0012] US2010/217052描述了一种负载型PdAg催化剂,其中钯和银在薄的外围壳层中部分形成合金,使得所获得的催化剂特别适于C2馏分的选择性加氢。形成合金的粒子的比例通过CO在催化表面上的吸附来测量。所用载体具有非常小的表面积(1-80m²/g)。该制备方法包括步骤:将这两种金属浸渍到包含水和与水混溶的有机溶剂的溶液中,任选地干燥,和在最高400℃的温度煅烧。水在浸渍溶液中的百分比使得能够改变钯和银壳层的厚度。

发明内容

[0013] 本发明的目标是获得这样的催化剂,其对存在于源自蒸汽裂化和/或催化裂化的烃馏分中,和特别是存在于C3馏分中的不饱和烃化合物的选择性加氢过程具有非常好的性能。

[0014] 本申请人发现,当在包含钯银双金属的壳层内银原子与钯原子密切接近时,双金属PdAg壳层催化剂的性能可显著改善,并且这构成了本发明的主题。这是因为所述催化剂的薄壳层因而包含以特定方式排列的钯和银:沿着颗粒直径的每个位点处的局部钯含量遵循与局部银含量相同的规律(course)。换句话说,当沿着直径的给定位点处的局部钯含量相对于沿着直径的另一给定位点提高时,银含量类似地提高。通常观察发现钯和银的最高含量在接近载体颗粒表面处,并且朝向颗粒内部逐渐降低。钯和银含量的这种规律可以通过接近比(proximity ratio)PR来表达,其将在下文中定义。

[0015] 所述密切接近性,其与其他参数例如载体的比表面积有关,使得能够获得特别适于选择性加氢反应的催化剂。

[0016] 钯和银在载体上的这种特别的接近性归因于制备方法。这种制备方法实际上包括两个截然不同的步骤,其中在第一步骤中通过胶体方法使钯沉积随后煅烧,以及在第二步骤中使银沉积到包含钯的催化剂上,该催化剂已经预先经历了液相还原。该胶态悬浮液技术产生了非常薄的壳层,且具有均匀的金属粒子尺寸。该制备方法还使得能够使用具有相当大的比表面积的载体,特别优选为65-150m²/g。这使得能够更好地将金属粒子固定到载体上并使得在高温(高于450℃)进行的煅烧过程中的烧结最小。在450℃-700℃的热处理改善了钯原子与银原子之间的接近比PR,使得能够获得在选择性加氢中表现更好的催化剂。

[0017] 本发明因此还涉及所述催化剂的制备以及该催化剂在选择性加氢中的应用。

附图说明

[0018] 图1为实施例中制备的催化剂C1-C4的接近比PR的图示。

具体实施方式

[0019] 催化剂的特性

[0020] 本发明涉及包含多孔载体颗粒的催化剂,所述载体颗粒上沉积有钯和银以及至少

一种选自碱金属和碱土金属的金属,所述多孔载体包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的难熔氧化物,所述多孔载体的比表面积是 $10-150\text{m}^2/\text{g}$,所述催化剂的钯含量是 $0.05-0.6\text{wt}\%$,所述催化剂的银含量是 $0.02-3\text{wt}\%$,至少 $80\text{wt}\%$ 的钯分布在载体外围处的壳层中,所述壳层的厚度是 $10-160\mu\text{m}$,至少 $80\text{wt}\%$ 的银分布在载体外围处的壳层中,所述壳层的厚度是 $10-160\mu\text{m}$,沿着颗粒直径的每个位点处的局部钯含量遵循与局部银含量相同的规律,碱金属和/或碱土金属的含量之和是 $0.02-5\text{wt}\%$ 。

[0021] 优选使用这样的催化剂,其中所述多孔载体的比表面积是 $65-150\text{m}^2/\text{g}$,其中钯在催化剂中的含量是 $0.05-0.4\text{wt}\%$,催化剂的银含量是 $0.05-0.3\text{wt}\%$,至少 $80\text{wt}\%$ 的钯分布在载体外围处的壳层中,所述壳层的厚度是 $10-110\mu\text{m}$,至少 $80\text{wt}\%$ 的银分布在载体外围处的壳层中,且所述壳层的厚度是 $10-110\mu\text{m}$ 。

[0022] 根据本发明,所述多孔载体颗粒有利地是珠粒、三叶体、挤出物、丸粒或者不规则的非球形团块的形式,其具体形式可以是破碎步骤的结果。非常有利地,所述载体是珠粒或者挤出物的形式。更进一步有利地,所述载体是珠粒形式。

[0023] 所述载体的孔体积通常是 $0.1-1.5\text{cm}^3/\text{g}$,优选 $0.3-1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0024] 所述多孔载体包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的难熔氧化物。优选载体是氧化铝。

[0025] 所述碱金属通常选自锂、钠、钾、铷和铯,优选锂、钠和钾,非常优选钠和钾。更进一步优选该碱金属是钠。

[0026] 所述碱土金属通常选自镁、钙、锶和钡,优选镁和钙,非常优选镁。

[0027] 当存在时,所述碱金属优选以 $0.8-1.2$ 的系数 R 均匀分布在载体中,该系数在下文定义。

[0028] 当存在时,所述碱土金属优选以 $0.8-1.2$ 的系数 R 均匀分布在载体中,该系数在下文定义。

[0029] 本发明的催化剂可以通过多个参数来表征,它们将在下文描述,主要是:

[0030] -系数 R ,其表达了碱金属和/或碱土金属元素在整个载体颗粒中的均匀分布,

[0031] -壳层的厚度,

[0032] -接近比 PR ,其表达了在壳层内的给定位点处钯原子与银原子的接近度,

[0033] -金属分散度,其使得能够降低金属粒子的平均尺寸。

[0034] 系数 R

[0035] 所述元素在催化剂颗粒内的分布模式(profile)使用Castaing微探针来获得。沿着珠粒或者挤出物直径记录了至少30个分析位点,其中大约10个位点在活性元素的壳层上和大约10个位点在颗粒的中心处。因此对于 $x \in [-r, +r]$ 获得了分布模式 $c(x)$,这里 c 是元素的局部浓度, r 是珠粒或者挤出物的半径,且 x 是沿着颗粒直径的分析位点相对于该颗粒中心的位置。

[0036] 元素分布是通过无因次系数 R 来表征的,其加权了(weight)随着在直径上的位置而增加的局部重量浓度。定义为:

[0037]
$$R = \int_{-r}^{+r} c(x)x^2 dx / \frac{r^2}{3} \int_{-r}^{+r} c(x) dx.$$

[0038] 因此,具有均匀浓度的元素的系数R等于1,以凸圆模式沉积的元素(载体核芯处的浓度高于边缘处的浓度)的系数大于1,而以壳层模式分布的元素(载体边缘处的浓度高于核芯处的浓度)的系数小于1。通过Castaing微探针分析对于有限数量的x值产生了浓度值,且由此使用本领域技术人员公知的积分方法用数值对R进行评估。优选R是使用梯形方法确定的。

[0039] 当上文定义的分布系数R是0.8-1.2时,碱金属元素的分布定义为均匀的。

[0040] 当上文定义的分布系数R是0.8-1.2时,碱土金属元素的分布定义为均匀的。

[0041] 壳层厚度

[0042] 当钯和银以壳层形式分布时,从催化剂颗粒的边缘开始朝向内部测量它们的局部浓度通常逐渐降低。局部钯和银浓度变成零处距颗粒边缘的距离通常不能精确地和可再现地测定。为了测量对于钯和银粒子的大部分具有显著性(significant)的壳层厚度,将壳层厚度定义为到颗粒边缘的距离,在该距离内包含了80%的所述元素。

[0043] 自通过Castaing微探针获得的分布模式起始,计算取决于到颗粒边缘的距离y的所述元素在颗粒中的累积量Q(y)。

[0044] 对于珠粒来说是:

$$[0045] \quad Q(y) = \int_r^y c(x) 4\pi \cdot x^2 dx + \int_y^r c(x) 4\pi \cdot x^2 dx$$

[0046] 对于挤出物来说是:

$$[0047] \quad Q(y) = \int_r^y c(x) 2\pi \cdot x dx + \int_y^r c(x) 2\pi \cdot x dx$$

[0048] Q(r) 因此对应于所述元素在颗粒中的总量。然后用以下等式对y进行数值求解:

$$[0049] \quad \frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

[0050] 这里c是严格的正函数;Q因此是严格的递增函数,并且这个等式具有单个解,它就是壳层的厚度。

[0051] 接近比PR

[0052] 所述PdAg催化剂通过Castaing微探针来表征。该分析使得能够局部确定金属Pd、Ag的质量浓度。

[0053] 对于催化剂来说,该分析使得能够通过距颗粒边缘为距离y处的一系列FX分析的积分,来确定所述两种金属沿着催化剂颗粒的相对分布。使得能够估算这两种金属的接近度的公式如下:

[0054] 接近比 =

$$[0055] \quad PR(y) = \frac{Q(y)Pd / Q(r)Pd}{Q(y)Ag / Q(r)Ag}$$

[0056] 这里:

[0057] Q(y) Pd=催化剂颗粒边缘与距离颗粒边缘y处之间的钯浓度的总和(wt%);

[0058] $Q(y) Ag$ =催化剂颗粒边缘与距离颗粒边缘 y 处之间的银浓度的总和 (wt%) ;

[0059] $Q(r) Pd$ =催化剂颗粒的总钯含量 (wt%) ;

[0060] $Q(r) Ag$ =催化剂颗粒的总银含量 (wt%) 。

[0061] 由此定义了接近度标准,它考虑了这两种金属在载体中的相对位置。该参数(其通过微探针来测量)代表了所加入的金属元素(在本申请中是Pd和Ag)在载体上的任意位点 y 处的质量比。包含局部均匀分布的金属的催化剂的接近比将是1。

[0062] 在本发明的催化剂中,接近比PR是0.5-2,优选0.8-1.4。

[0063] 金属分散度D

[0064] 进行金属分散度的测量来确定钯粒子的平均尺寸。这些测量是在所述方法的第一步骤之后进行的,其中仅仅将钯引入到载体上。

[0065] 该金属分散度测量是通过一氧化碳CO到催化剂上的化学吸附来进行的,该催化剂已经预先在1L氢气/小时/克催化剂,升温速率为300°C/h且在150°C恒温2小时的条件下还原。该催化剂然后在150°C在氩气中冲洗1小时,然后在氩气中冷却到25°C。

[0066] CO化学吸附是在25°C使用本领域技术人员公知的方法动态进行的,产生了一定体积的化学吸附的CO,根据它本领域技术人员能够计算出已经被化学吸附的CO的分子数。

[0067] 假定了一分子CO相对表面Pd原子的化学计量比,目的是计算表面Pd的原子数目。该分散度表达为表面Pd原子相对于催化剂样品中存在的Pd原子总数的%。

[0068] 钯的金属分散度D通常是10%-70%,优选15%-60%。

[0069] 平均晶粒尺寸是通过应用本领域技术人员已知并且描述在以下文献中的分散度-粒度关系根据这些分散度测量值导出的:“Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels” [Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts],第I章, Editions Technip,巴黎,2001。

[0070] 所述催化剂的钯粒度分布是均匀的,在2-6nm的范围内。

[0071] 在将银引入所述催化剂后(第二步骤),钯的金属分散度降低。我们因此将其称作“表观”分散度,其在5-50%的范围。但是,银的引入不改变催化剂的粒度分布,其仍然在2-6nm的范围内。

[0072] 钯粒子密度De

[0073] 所述催化剂还可以通过钯粒子密度De来表征,其如FR2922784中所定义。

[0074] 在具有体积 V_t 和半径 r 的载体珠粒的情形中,其中钯以厚度 e 的壳层形式存在,所述钯粒子密度使用下式来获得:

$$De = \frac{(\%Pd) \cdot N_a \cdot V_t}{S_{BET} \cdot M_{Pd} \cdot n_{Pd} \cdot 10^{14} \cdot V_c} \quad (1)$$

[0076] 这里:

[0077] De : 粒子密度(作为钯粒子数/ μm^2);

[0078] %Pd: 以重量计的Pd量(Pd的克数/100克催化剂);

[0079] N_a : 阿佛加德罗数(6.022×10^{23} 原子/摩尔);

[0080] S_{BET} : 载体的比表面积(m^2/g);

[0081] M_{Pd} : 钯的摩尔质量(106.42g/摩尔);

- [0082] n_{Pd} : 钯原子数/钯粒子;
- [0083] V_t : 载体珠粒的总体积 mm^3 ;
- [0084] $V_t=4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ (r 是珠粒的半径);
- [0085] V_c : 壳层的体积 mm^3 ;
- [0086] $V_c: V_t-4/3 \cdot \pi \cdot (r-e)^3$ (e 是壳层的厚度)。
- [0087] 随粒度变化的Pd原子数/金属粒子是使用Van Hardeveld和Hartog模型(描述在R Van Hardeveld, F Hartog, Surf Sci 15 (1969) 189中)测量的。
- [0088] 取决于所考虑的载体的形式,本领域技术人员可以使用数学式来计算钯粒子密度。因此,对于非珠粒形式的载体来说,该密度公式仍然是有效的,但是本领域技术人员必须根据载体的几何形状来改造用于计算 V_t 和 V_c 的公式。
- [0089] 壳层内钯粒子的密度(表示为 D_e)有利的是1500-4100个钯粒子/ μm^2 ,优选1550-4000个钯粒子/ μm^2 ,优选[原文如此]1600-3950个钯粒子/ μm^2 。
- [0090] 制备催化剂的方法
- [0091] 本发明还涉及制备所述催化剂的方法,其通常包括以下步骤:
- [0092] -称作步骤1的第一步骤,其中通过胶体方法沉积钯,随后干燥和煅烧,
- [0093] -称作步骤2的第二步骤,其中在包含钯的所述催化剂经液相还原后沉积银,随后干燥和煅烧。
- [0094] 特别重要的是该制备方法是在两个不同的步骤中进行的,包括在两个金属沉积步骤之间的中间煅烧步骤。因此,首先经由胶体途径引入钯,然后干燥和煅烧,其后在催化剂的液相还原步骤之后引入银,然后干燥和煅烧,优选在高温下进行。
- [0095] 更具体地,所述制备催化剂的方法包括:
- [0096] -称作步骤1的步骤,其中将钯引入到载体上,其包括以下步骤:
- [0097] -步骤1a),其中在设备中,在水相中通过如下制备氧化钯或氢氧化钯的胶态悬浮液:混合包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的氢氧化物的水溶液1和包含至少一种钯前体的水溶液2,将溶液2然后是溶液1倾倒入所述设备中或者将溶液1和2同时倾倒入所述设备中,
- [0098] -步骤1b),其中将所述的胶态悬浮液浸渍到比表面积为10-150 m^2/g 的多孔载体颗粒上,
- [0099] -步骤1c),其中使步骤1b)中获得的所述浸渍后的载体熟化,
- [0100] -步骤1d),其中干燥步骤1c)中获得的催化剂,
- [0101] -步骤1e),其中煅烧步骤1d)中获得的催化剂,
- [0102] -然后是称作步骤2的步骤,在其中引入银,其包括以下步骤:
- [0103] -步骤2a),其中通过使根据步骤1制备的催化剂与包含至少一种液相还原剂的水溶液接触使它还原,
- [0104] -步骤2b),其中过滤步骤2a)中获得的催化剂,
- [0105] -步骤2c),其中通过使步骤2b)中制备的催化剂在搅拌下与包含银前体盐的水溶液接触对它进行浸渍,
- [0106] -步骤2d),其中过滤步骤2c)中获得的催化剂,
- [0107] -步骤2e),其中干燥步骤2d)中获得的催化剂,

- [0108] -步骤2f),其中煅烧步骤2e)中获得的催化剂,优选在450°C-700°C煅烧。
- [0109] 该不同的步骤1和2在下文中详细描述。
- [0110] 步骤1:使用胶体方法来沉积钯
- [0111] 步骤1a)制备钯的胶态悬浮液
- [0112] 该胶态悬浮液通常是通过钯阳离子在含水介质中的水解获得的,该水解导致在悬浮液中形成了钯氧化物或者钯氢氧化物的粒子。
- [0113] 碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液通常选自氢氧化钠水溶液和氢氧化镁水溶液。优选使用氢氧化钾溶液,更进一步优选氢氧化钠水溶液。
- [0114] 钯前体通常选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。非常优选钯前体盐是硝酸钯。
- [0115] 通常将包含至少一种钯前体盐的水溶液2,然后是包含至少一种碱金属氢氧化物或者碱土金属氢氧化物的水溶液1倾倒入所述设备中。溶液1和2可以同时倾倒入所述设备中。优选将水溶液2然后是水溶液1倾倒入所述设备中。
- [0116] 胶态悬浮液通常在所述设备中保持0-20小时的停留时间。在该停留时间期间可以通过加入一定量的酸或者碱(其与胶态悬浮液的稳定性相容)来改变所述胶态悬浮液的pH。
- [0117] 通常,该制备温度是5°C-40°C,和优选15°C-35°C。钯浓度优选是2-100mmol/L,更优选是4-50mmol/L。
- [0118] 通常对溶液1和2的浓度进行选择,从而得到pH=1.0到pH=3.5的胶态悬浮液pH值。
- [0119] 步骤1b)通过浸渍到载体上来沉积胶态悬浮液
- [0120] 然后将步骤1a)中制备的胶态悬浮液浸渍到载体上。
- [0121] 在浸渍步骤之前,所述载体可以任选地经历一组处理例如煅烧或者水合步骤。在胶态悬浮液浸渍之前,所述载体还可以已经包含了一种或多种金属元素。金属元素也可以引入到胶态悬浮液中。这些金属元素可以使用常规技术或者使用本发明的方法引入。
- [0122] 优选将胶态悬浮液倾倒入载体上。胶态悬浮液的体积通常是载体孔体积的0.9-1.1倍。
- [0123] 这一过程可以不连续地进行,即制备胶态悬浮液的步骤先于浸渍到载体上的步骤,并且主要部分的胶态悬浮液一次性全部送到浸渍步骤中;或者连续地进行,即在调整了用于胶态悬浮液的停留时间之后将步骤1a)中获得的产物连续输送到步骤b)中。
- [0124] 能够提及的连续过程的例子是这样的过程,其中将溶液1和2同时倾倒入槽中,其连续溢出到包含待浸渍载体的区域中。
- [0125] 步骤1c)熟化
- [0126] 在浸渍后,通常使浸渍后的载体在潮湿状态下熟化,优选进行0.5-40h,非常优选1-30h。
- [0127] 步骤1d)干燥
- [0128] 通常干燥催化剂前体来消除在浸渍过程中引入的全部或部分水,该干燥优选在50°C-250°C,更优选70°C-200°C的温度进行。干燥的持续期通常是0.5h-20h。
- [0129] 干燥通常在空气中进行或者在来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中进行。所述的空气流可以包含0-80g水/kg空气,并且氧气是5-25vol%和二氧化碳是0-10vol%。
- [0130] 步骤1e)煅烧
- [0131] 干燥后煅烧该催化剂,通常在空气中,或者在来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中进

行。所述的空气流可以包含0-80g水/kg空气,并且氧气是5-25vol%和二氧化碳是0-10vol%。煅烧温度通常是250℃-900℃,优选大约300℃至大约500℃。煅烧的持续时间通常是0.5h-5h。

[0132] 根据所述方法的这一步骤1的第一种变型,胶态悬浮液的pH、停留时间和载体的比表面积固定在它们各自的范围内。然后在0.05-0.6wt%的范围内调整钯含量,以在壳层中获得1500-4100个钯粒子/ μm^2 的钯粒子密度。

[0133] 根据所述方法的这一步骤1的第二种变型,胶态悬浮液的0.05-0.6wt%的钯含量、停留时间和载体的比表面积固定在它们各自的范围内。然后调整pH以在壳层中获得1500-4100个钯粒子/ μm^2 的钯粒子密度。

[0134] 在这一步骤1之后,获得了负载型催化剂前体,其包含由具有2-6nm的均匀钯粒度分布的钯粒子形成的壳层,如FR2922784所述。这些催化剂的钯分散度是25-70%和钯粒子密度是1500-4100个钯粒子/ μm^2 (表示为Pd/ μm^2)。它们进一步包含均匀分布在载体颗粒中的碱金属或碱土金属化合物。

[0135] 步骤2:在催化剂还原之后沉积银

[0136] 步骤2a) 还原步骤1中所制备的催化剂

[0137] 然后将步骤1中所制备的催化剂在液相中还原。用于还原根据步骤1所制备的催化剂的水溶液的体积通常是所使用的催化剂体积的1-20倍。

[0138] 所用的还原剂选自甲酸、柠檬酸、抗坏血酸、草酸、甲酸钠、乙酸钠、硼氢化钠、甲醛、右旋糖、肼、氢气或任何其他常规的液相还原剂。该还原剂/钯摩尔比优选是1-20,优选2-15。

[0139] 制备温度优选是5-70℃,优选10-60℃。

[0140] 所述水溶液在设备中的停留时间是0-20h。

[0141] 优选所述气氛是受控的,优选用惰性或者还原性气体来控制。非常优选地,将惰性气体用作反应气氛。

[0142] 步骤2b) 过滤

[0143] 将步骤2a)中还原的催化剂根据本领域技术人员已知的技术部分或者完全过滤。这个步骤的目标是除去一些或者全部的还原性流体。

[0144] 任选地,步骤2b)可以包括一个或多个固体清洗步骤,优选用水清洗,随后是过滤步骤。该一个或多个清洗步骤中所用的水的总体积是所用催化剂体积的1-30倍。

[0145] 步骤2c) 沉积银

[0146] 使经还原、任选清洗、和过滤的催化剂在搅拌下与包含银前体的水溶液接触,以将银引入到催化剂中。

[0147] 该银前体选自硝酸银、乙酸银、柠檬酸银、氯化银、草酸银或任何其他常规银前体。

[0148] 该银前体水溶液的体积优选是所用催化剂体积的1-20倍。银/钯摩尔比通常是0.1-10,优选0.1-5和非常优选0.2-2。

[0149] 通常,使溶液温度保持恒定,并且在5℃-70℃和优选10℃-60℃的范围。所述水溶液在设备中的停留时间优选是0.5-20h。

[0150] 所述反应气氛可以是受控的,优选用惰性或者还原性气体来控制。非常优选地,如果该气氛是受控的,那么将惰性气体用作反应气氛。

[0151] 步骤2d) 过滤

[0152] 将根据步骤2c) 所制备的催化剂根据本领域技术人员所有已知的技术部分或者完全过滤。

[0153] 任选地, 步骤2d) 可以包括一个或多个固体清洗步骤, 优选用水清洗, 随后是过滤步骤。该一个或多个清洗步骤中所用的水的总体积是所用催化剂体积的1-30倍。

[0154] 步骤2e) 干燥

[0155] 通常干燥该催化剂来消除在浸渍过程中引入的全部或一部分水, 该干燥优选在50°C-250°C, 更优选70°C-200°C的温度进行。干燥的持续期优选是0.5h-20h。

[0156] 干燥通常在空气中进行或者在来自烃 (优选甲烷) 燃烧的空气中进行。所述的空气流可以包含0-80g水/kg空气, 并且氧气是5-25vol%和二氧化碳是0-10vol%。

[0157] 步骤2f) 煅烧

[0158] 干燥后煅烧该催化剂, 通常在空气中, 或者在来自烃 (优选甲烷) 燃烧的空气中进行。所述的空气流可以包含0-80g水/kg空气, 并且氧气是5-25vol%和二氧化碳是0-10vol%。

[0159] 煅烧温度通常是450°C-900°C, 优选450°C-700°C。煅烧的持续时间通常是0.5h-5h。

[0160] 在使用前, 通常通过在氢气流中, 在环境温度到大约500°C, 优选80-180°C和更进一步优选100°C-160°C的温度下处理来活化该催化剂。这种处理可以在将进行催化反应的反应器中进行 (原位还原), 或者预先在独立的设备中进行 (场外或者非原位还原)。

[0161] 该还原在包含25vol%-100vol%氢气, 优选100vol%氢气的还原气体存在下进行。该氢气任选地通过用于还原的惰性气体来补足, 优选氩气、氮气或甲烷。

[0162] 该还原通常包括升温阶段, 随后是恒温阶段。

[0163] 还原的恒温阶段的持续时间通常是1-10h, 优选2-8h。

[0164] HSV通常是每小时和每升催化剂150-3000, 优选300-1500L还原性气体。

[0165] 本发明还涉及能够基于本发明所述的催化剂制备方法获得的催化剂。

[0166] 本发明催化剂的用途

[0167] 本发明的催化剂可以用于包含炔属、二烯和烯属官能团的化合物的加氢反应。

[0168] 本发明还涉及通过使供料与本发明催化剂或者与根据本发明制备的催化剂接触来实施的选择性加氢方法, 所述的供料选自C3、C4或者C5蒸汽裂化和/或催化裂化馏分和蒸汽裂化汽油 (也称作热解汽油), 该供料优选是C3蒸汽裂化和/或催化裂化馏分。

[0169] 根据优选的应用, 本发明的催化剂被用于源自蒸汽裂化和/或催化裂化的多不饱和和烃馏分, 优选源自蒸汽裂化的多不饱和和烃馏分的选择性加氢反应。

[0170] 转化烃的方法例如蒸汽裂化或者催化裂化是在高温操作的, 并且产生了众多种类的不饱和分子例如乙烯、丙烯、直链丁烯、异丁烯、戊烯以及包含高到大约15个碳原子的不饱和分子。

[0171] 同时, 还形成了多不饱和化合物: 乙炔、丙二烯和甲基乙炔 (或者丙炔)、1-2和1-3-丁二烯、乙烯基乙炔和乙基乙炔、和沸点对应于C5+汽油馏分和其他多不饱和化合物。

[0172] 所有这些多不饱和化合物必须消除以使得这些不同的馏分能够用于石化过程例如用在聚合装置中。

[0173] 选择性加氢方法本身逐渐用于从C3-C5油馏分和热解汽油中消除多不饱和化合

物,因为这种方法可以将大部分的不饱和化合物转化成相应的烷烃,避免了完全饱和和由此形成相应的烷烃。

[0174] 因此,例如C3蒸汽裂化馏分可以具有以下的平均组成:大约90wt%的丙烯、大约3%-8wt%的丙二烯和甲基乙炔,其余基本上是丙烷。在某些C3馏分中还可存在0.1%-2wt%的C2和C4。对于石化产品和聚合装置要求的这些多不饱和化合物的浓度规格非常低:对于化学品质的丙烯来说是20-30ppm重量的MAPD(甲基乙炔和丙二烯),和对于“聚合”品质来说小于10ppm重量或者甚至到1ppm重量。

[0175] C4蒸汽裂化馏分具有例如以下的平均摩尔组成:1%丁烷、46.5%丁烯、51%丁二烯、1.3%乙烯基乙炔(VAC)和0.2%丁炔。在某些C4馏分中还可存在0.1%-2wt%的C3和C5。在此同样地,所述规格是严格的:对于将用于石化产品或者聚合的C4馏分来说二烯烃含量严格低于10ppm重量。

[0176] 蒸汽裂化C5馏分例如将具有以下的平均重量组成:21%戊烷、45%戊烯、34%戊二烯。

[0177] 热解汽油对应于沸点通常为0°C-250°C,优选10°C-220°C的馏分。这种供料通常包含C5-C12馏分,并具有痕量C3、C4、C13、C14和C15(例如对于这些馏分中每一种来说为0.1%-3wt%)。作为例子,C5-200°C馏分通常具有以下的组成wt%:

[0178] 链烷烃:8-12;

[0179] 芳烃:58-62;

[0180] 单烯烃:8-10;

[0181] 二烯烃:18-22;

[0182] 硫:20-300ppm。

[0183] 选择性加氢可以在气相或者液相中进行,优选在液相中进行。液相反应能够事实上降低能量消耗和增加催化剂的循环时间。

[0184] 选择性加氢通常在0°C-500°C的温度,0.1-20MPa的压力和时空速(HSV)为0.1-50h⁻¹(对于液体供料)和500-30000h⁻¹(对于气体供料)的条件下进行。

[0185] 更特别地,在C3-C5供料的选择性加氢的情形中,并且对于液相反应来说,压力通常是1-3MPa,温度是2°C-200°C和氢气/(待加氢的多不饱和化合物)的摩尔比是0.1-10,优选1-8。时空速是1-200h⁻¹。

[0186] 在C3-C5供料的选择性加氢的情形中,并且对于气相加氢反应来说,压力通常是1-3 MPa,温度是40°C-120°C和氢气/(待加氢的多不饱和化合物)的摩尔比是0.1-4,优选1-2。时空速是1-15000h⁻¹。

[0187] 在热解汽油的选择性加氢的情形中,氢气/(待加氢的多不饱和化合物)的摩尔比通常是1-2,温度通常是40°C-200°C,优选50°C-180°C,时空速(对应于烃体积/催化剂体积/小时)通常是0.5 h⁻¹-10h⁻¹,优选1 h⁻¹-5⁻¹,和压力通常是1.0MPa-6.5 MPa,优选2.0MPa-3.5MPa。

[0188] 调整氢气流速以具有可用的理论上使所有二烯烃、炔烃和烯基芳烃加氢并保持反应器出口处有过剩氢气的足够的量。为了限制反应器中的温度梯度,将一小部分的流出物再循环到反应器入口和/或中心可能是有利的。

实施例

[0189] 以下的实施例例示了本发明而并不限制它的范围：

[0190] 实施例1：制备根据本发明的催化剂C1

[0191] 这个实施例显示了根据本发明的催化剂的制备，包括根据本发明的方法在两个阶段中浸渍载体，即对Pd使用胶体溶液。所获得的催化剂包含接近比PR在0.5-2范围的钯和银的细壳层。

[0192] 氧化钯的胶态悬浮液是在25℃和搅拌下通过如下制备的：用大约45ml软化水稀释1.8g的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液（其包含8.5wt%的钯Pd），然后加入大约10ml的氢氧化钠溶液得到pH 2.4。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。该溶液然后浸渍到比表面积为71m²/g，模制成珠粒形式的80g氧化铝上。在于空气中干燥之前，在湿度受限的介质中对浸渍后的载体进行20h时间的熟化步骤。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0193] 将所获得的固体浸没到500ml的1.4g/L甲酸溶液中。将该溶液在25℃搅拌2h。然后将该固体过滤和用500ml水清洗三次。然后将还原后的固体浸没到30℃的500ml的0.23g/L的硝酸银溶液中5h。过滤所获得的固体，用500ml水清洗三次，然后在120℃干燥3h和在570℃煅烧2 h。

[0194] 由此制备的催化剂C1包含了0.19wt%的钯和0.10wt%的银。

[0195] 通过Castaing微探针表征催化剂C1揭示了80%的Pd分布在厚度为大约80μm的壳层中。80%的银分布在大约110μm厚度的壳层中。钯是均匀分布的，分布系数R(Na)=0.92。催化剂C1的钯的表观分散度是17%。接近因子PR是1.40。

[0196] 实施例2：制备根据本发明的催化剂C2

[0197] 这个实施例与实施例1相同，区别在于钯浓度为实施例1的一半高。这产生了具有更薄的壳层和更好的接近因子PR的催化剂。

[0198] 氧化钯的胶态悬浮液是在25℃和搅拌下通过如下制备的：用大约45ml软化水稀释0.95g的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液（其包含8.5wt%的钯Pd），然后加入大约10ml的氢氧化钠溶液得到pH 2.4。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。该溶液然后浸渍到比表面积为71m²/g，模制成珠粒形式的80g氧化铝上。在于空气中干燥之前，在湿度受限的介质中对浸渍后的载体进行20h时间的熟化步骤。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0199] 将所获得的固体浸没到400ml的0.87g/L甲酸溶液中。将该溶液在25℃搅拌2h。然后将该固体过滤和用500ml水清洗三次。然后将还原后的固体浸没到30℃的500ml的0.23g/L的硝酸银溶液中5h。过滤所获得的固体，用500ml水清洗三次，然后在120℃干燥2h和在570℃煅烧3h。

[0200] 催化剂C2包含0.1wt%的钯和0.1wt%的银。

[0201] 通过Castaing微探针表征催化剂揭示了80%的钯分布在厚度为大约40μm的壳层中。80%的银分布在大约70μm厚度的壳层中。钯是均匀分布的，分布系数R(Na)=0.93。钯的表观分散度是16%。接近因子PR是1.27。

[0202] 实施例3：制备非本发明的催化剂C3

[0203] 这个实施例显示了非本发明的催化剂的制备，包括根据常规浸渍方法在两个阶段中浸渍载体（即对Pd未使用胶体溶液）。所获得的催化剂包含相对厚的壳层，但是接近比PR

在0.5-2范围。

[0204] 硝酸钯溶液是在搅拌下,在25℃通过用大约50ml软化水稀释2.7g的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液(其包含8.5wt%的钯Pd)制备的。该溶液然后浸渍到比表面积为71m²/g,模制成珠粒形式的80g氧化铝上。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0205] 将所获得的固体浸没到500ml的2.3g/L甲酸溶液中。将该溶液在25℃搅拌2h。然后将该固体过滤和用500ml水清洗三次。将还原后的固体浸没到30℃的500ml的0.4g/L的硝酸银溶液中5h。过滤所获得的固体,用500ml水清洗三次。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在570℃的空气流中煅烧2h。

[0206] 催化剂C3包含0.28wt%的钯和0.17wt%的银。

[0207] 通过Castaing微探针表征催化剂揭示了80%的钯分布在厚度为大约200μm的壳层中。80%的银分布在大约120μm厚度的壳层中。催化剂C3的钯的表观分散度是20%。接近因子PR是0.92。

[0208] 实施例4:制备非本发明的催化剂C4

[0209] 这个实施例显示了非本发明的催化剂的制备,包括根据常规浸渍方法在两个阶段中浸渍载体(即对Pd未使用胶体溶液)。所获得的催化剂包含相对薄的壳层,但是接近比PR处于0.5-2范围之外。

[0210] 硝酸钯溶液是在搅拌下,在25℃通过用大约50ml水稀释2.7g的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液(其包含8.5wt%的钯Pd)制备的。该溶液然后浸渍到比表面积为71m²/g的80g氧化铝上。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0211] 硝酸钯溶液是在搅拌下,在25℃通过用体积对应于氧化铝载体的孔体积的软化水稀释0.24g的金属盐溶液制备的。将所获得的固体在120℃在空气中干燥2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0212] 催化剂C4包含0.29wt%的钯和0.2wt%的银。

[0213] 通过Castaing微探针表征催化剂C4揭示了80%的钯分布在厚度为大约190μm的壳层中。80%的银分布在大约40μm厚度的壳层中。催化剂C4的钯的表观分散度是24%。接近因子PR是0.30。

[0214] 图1中给出了催化剂C1-C4的比率PR的图示。催化剂C1、C2和C3在富集了80%的金属Pd和Ag的壳层内的PR在0.5-2范围内。两种金属Pd和Ag因此在壳层内是局部非常相关的。催化剂C4的PR处于所限定的范围之外。

[0215] 实施例5:制备非本发明的催化剂C5

[0216] 这个实施例显示了载体的比表面积对于根据本发明制备的催化剂的影响,包括根据本发明方法在两个阶段中浸渍该载体(即对Pd使用胶体溶液)。所获得的催化剂包含相对厚的壳层,但是接近比PR在0.5-2范围。

[0217] 氧化钯的胶态悬浮液是在25℃和搅拌下通过如下制备的:用大约45ml软化水稀释1.8g的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液(其包含8.5wt%的钯Pd),然后加入大约10ml的氢氧化钠溶液得到pH 2.4。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。该溶液然后浸渍到比表面积为5m²/g,模制成珠粒形式的80g氧化铝上。在空气中干燥之前,在湿度受限的介质中对浸渍后的载体进行20h时间的熟化步骤。将所获得的固体在120℃在空气中干燥

2h。该催化剂然后在450℃的空气流中煅烧2h。

[0218] 将所获得的固体浸没到500ml的1.4g/L甲酸溶液中。将该溶液在25℃搅拌2h。然后将该固体过滤和用500ml水清洗三次。将还原后的固体浸没到30℃的500ml的0.23g/L的硝酸银溶液中5h。过滤所获得的固体，用500ml水清洗三次，然后在120℃干燥3h，并在570℃煅烧2h。

[0219] 由此制备的催化剂C5包含0.17wt%的钯和0.10wt%的银。

[0220] 通过Castaing微探针表征催化剂C5揭示了80%的钯分布在厚度为大约180μm的壳层中。80%的银分布在大约150μm厚度的壳层中。钠是均匀分布的，并且分布系数R(Na) = 0.92。催化剂C5的钯的表观分散度是24%。接近因子PR是1.10。

[0221] 实施例6：将催化剂C1、C2、C3、C4和C5用于蒸汽裂化的C3馏分的选择性加氢

[0222] 将包含92.47wt%的丙烯、4.12wt%的丙烷、1.18wt%的甲基乙炔(MA)、1.63wt%的丙二烯(PD)的供料用催化剂C1、C2、C3、C4和C5进行处理。在反应之前，将选择性加氢催化剂在160℃的氢气流下活化2h。将25ml的催化剂置于上升流模式的管式反应器中。压力保持在30巴和温度保持在27℃。施加50h⁻¹的时空速(HSV)。摩尔比H₂/MPAD在0.5-4.5mol/mol之间变化。在反应器的出口通过气相色谱连续测量供料和流出物的组成。性能表示为 $[C3_{\text{流出物}} - C3_{\text{供料}}] / [MAPD_{\text{流出物}} - MAPD_{\text{供料}}]$ ，其代表作为MAPD残留含量的函数的催化剂选择性。

[0223] 表1

[0224] 在蒸汽裂化的C3馏分的加氢过程中，对于25ppm的残留MAPD含量的选择性 $[C3_{\text{流出物}} - C3_{\text{供料}}] / [MAPD_{\text{流出物}} - MAPD_{\text{供料}}]$ ，

[0225]

催化剂	选择性	PR
C1	51	1.40
C2	60	1.27
C3	30	0.92
C4	2	0.30
C5	28	1.10

[0226] 在比表面积大于65m²/g的载体上，具有薄钯/银壳层(<120微米)且PR为0.5-2的催化剂能够极其明显地改善选择性。

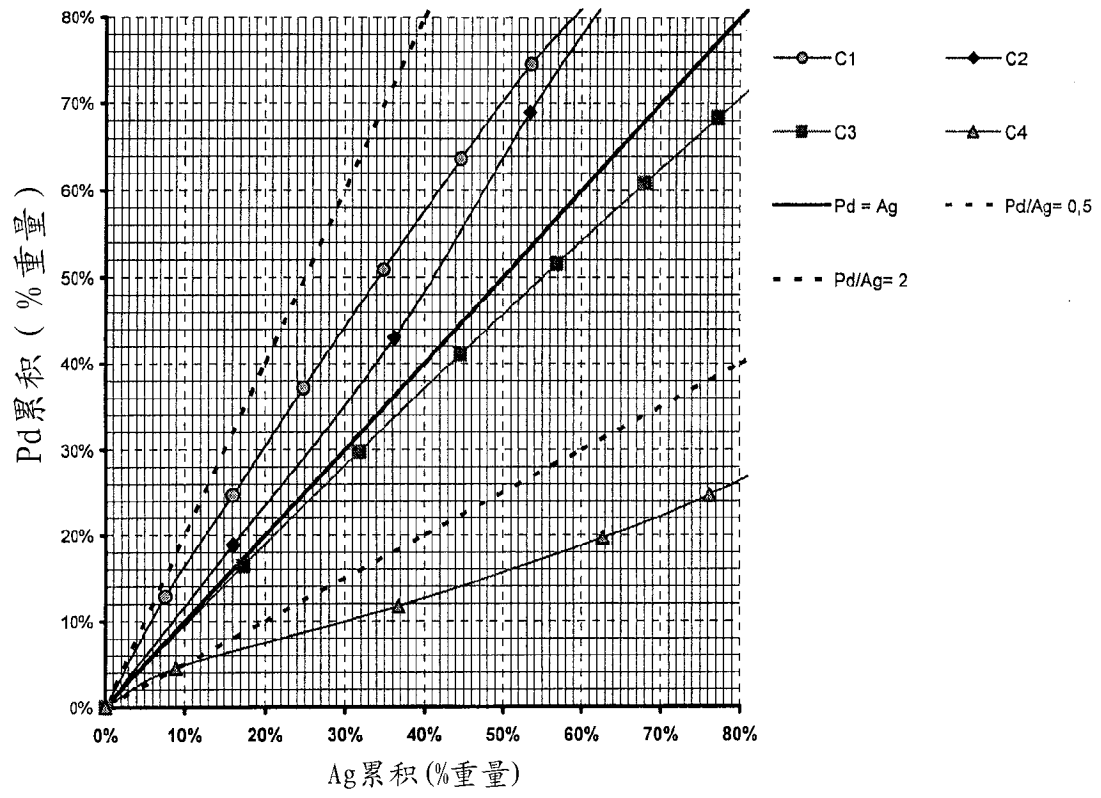


图 1