



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 106925275 B

(45)授权公告日 2020.01.07

(21)申请号 201511032581.8

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106925275 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(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 付含琦 苟尢莲 张峰

韩伟 钱颖 车春霞 景喜林

常晓昕 王涛 谢培思 王斌

(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

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

C07C 11/04(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

C07C 7/163(2006.01)

C07C 7/167(2006.01)

C07C 5/05(2006.01)

C07C 5/09(2006.01)

(56)对比文件

CN 102886262 A,2013.01.23,

CN 104448062 A,2015.03.25,

CN 102851061 A,2013.01.02,

CN 1136069 A,1996.11.20,

CN 101049564 A,2007.10.10,

审查员 宋佩

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

一种Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂、制备方法及其应用

(57)摘要

一种Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂、制备方法及其应用,以催化剂质量100%计,催化剂含Fe 2~15%;Ti 0.2~1.5%;Ni 0.5~1.8%;催化剂比表面为10~300m²/g;孔容为0.2~0.65ml/g;其中Fe是通过浸渍方式载负于载体上,经焙烧,氢气气氛还原制得,催化剂中,Fe主要以 α -Fe₂O₃形态存在,并且含有FeNi相。本发明催化剂可用于C_{2~3}裂解馏分中乙炔、丙炔(MA)和丙二烯(PD)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Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂,以耐高温无机氧化物为载体,其特征在于,以催化剂质量100%计,催化剂含Fe 2~15%,Ti 0.2~1.5%,Ni 0.5~1.8%,催化剂比表面为10~300m²/g,孔容为0.2~0.65mL/g,其中Fe是通过浸渍方式载负于载体上,经300℃~700℃焙烧,用含氢气的气氛在200~500℃温度下还原制得;催化剂中,Fe主要以 α -Fe₂O₃形态存在,并且含有FeNi相。

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

3. 根据权利要求1所述的Ti-Fe-Ni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,其中氧化铝占载体质量的50%以上;氧化铝为 θ 、 α 、 γ 型或其多种晶型的混合物。

4. 根据权利要求1所述的Ti-Fe-Ni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所述的Ti-Fe-Ni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为4~10%,Ti为0.5~1%,Ni为0.8~1.2%,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所述的Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂,其特征在于,所述氧化铝系载体是氧化铝与氧化硅、氧化锆、氧化镁的复合物。

7. 根据权利要求3所述的Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂,其特征在于,氧化铝与其他氧化物的复合载体是氧化铝-氧化锆复合载体,其中氧化铝含量在60%以上;氧化铝是 α -Al₂O₃或含 α -Al₂O₃的混合晶型氧化铝。

8. 一种权利要求1-7所述的任一Ti-Fe-Ni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、Ti、Ni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,最后再还原获得。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,浸渍温度30~60℃,浸渍时间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300℃~700℃,焙烧时间180~300min。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,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℃。

11. 根据权利要求8所述的制备方法,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℃
 $\xrightarrow{120\sim180\text{ min}}$ 300~700℃ $\xrightarrow{180\sim240\text{ min}}$ 300~700℃。

12. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:催化剂还原是指催化剂使用前,焙烧后的催化剂用含氢气还原,H₂含量为10~50%,还原温度200~500℃,还原时间240~360min,体积空速100~500h⁻¹,还原压力0.1~0.8MPa。

13. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,焙烧温度为400~500℃。

14. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,催化剂还原为用N₂+H₂混合气进行还原,还原温度300~400℃,体积空速200~400h⁻¹,还原压力为0.1~0.5MPa。

15. 一种权利要求1所述的催化剂的用途,其特征在于:Ti-Fe-Ni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Ti-Fe-Ni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Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂,用于碳二裂解馏分中所含乙炔和丙炔(MA)、丙二烯(PD)选择性加氢制备乙烯、丙烯。

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,o-Co₄Al₁₃催化剂乙炔转化率达到62%,乙烯选择性达到71%,Fe₄Al₁₃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Ti-Fe-Ni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Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂、制备方法及其应用,用于碳二、碳三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)进行选择选择性加氢,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:一种Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂,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%,优选含量为4~10%,Ti 0.2~1.5%,优选含量为0.5~1%,Ni 0.5~1.8%,优选含量为0.8~1.2%,催化剂比表面为10~300m²/g,优选30~170m²/g,孔容为0.2~0.65ml/g,优选0.30~0.63ml/g,其中Fe是通过浸渍方式载负于载体上,经300℃~700℃焙烧,用含氢气的气氛在200~500℃温度下还原制得;催化剂中,Fe主要以 α -Fe₂O₃形态存在,并且含有FeNi相。

[0011] 本发明的催化剂中Fe元素可以Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO等多种形态存在,但其中 α -Fe₂O₃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] 本发明的催化剂中,还存在FeNi相,最好Ti以氧化态存在。

[0013] 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,并且经过了特定的焙烧与还原过程,对载体并无特别要求,如氧化铝、氧化硅、氧化锆、氧化镁等中的一种或几种。但最常见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 -Al₂O₃或含 α -Al₂O₃的混合晶型氧化铝。

[0014] 本发明还提供了该催化剂的制备方法:

[0015] 催化剂通过制备Fe前驱物水溶液、Ti、Ni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,最后再还原获得。

[0016] 本发明制备方法中优选的条件为:

[0017] 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400℃~500℃,焙烧时间180~300min。

[0018] 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

$\xrightarrow{60-120\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{120-180\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C}。$

[0019] 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 $\xrightarrow{60\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{60-120\text{ min}} 200\sim 250^{\circ}\text{C} \xrightarrow{120-180\text{ min}} 300\sim 700^{\circ}\text{C}$
 $\xrightarrow{180-240\text{ min}} 300\sim 700^{\circ}\text{C}。$

[0020] 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。

[0021] 本发明推荐的催化剂制备方法的具体步骤如下:

[0022] (1) 测量载体吸水率后称取载体。

[0023] (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℃备用。

[0024] (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℃的浸渍液以一定速率倒入或喷洒到载体上,负载5~10min。

[0025] 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℃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。

[0026] 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℃的浸渍液浸渍5~10min,水浴加热至载体表面水分完全干燥。

[0027] (4) 浸渍好的催化剂移入容器中,25~60℃下进行催化剂陈化30~120min。

[0028] (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 $\xrightarrow{60-120\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{120-180\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C}。$

[0029] (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 $\xrightarrow{60\text{ min}} 100\sim 120^{\circ}\text{C} \xrightarrow{60-120\text{ min}} 200\sim 250^{\circ}\text{C}$
 $\xrightarrow{120-180\text{ min}} 400\sim 500^{\circ}\text{C} \xrightarrow{180-240\text{ min}} 400\sim 500^{\circ}\text{C}。$

[0030] 催化剂Ni组分可以采用上述步骤单独浸渍,也可以和Fe配制成混合溶液,按照上述步骤共浸;Ti组分采用上述相同步骤进行负载,焙烧温度300~700℃,最好为400~500℃。

[0031] 本发明催化剂还原是指催化剂使用前,焙烧后的催化剂用含氢气体还原,H₂含量最好为10~50%,还原温度最好是250~500℃,推荐的条件是使用N₂+H₂混合气在微正压条件下300~400℃进行还原,还原时间最好是240~360min,体积空速最好200~400h⁻¹,还原压力最好为0.1~0.5MPa。

[0032] 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,甚至可以不含钴、钼、钨,大大降低了成本,催化剂成本远低于贵金属Pd催化剂。

[0033] 本发明催化剂中Fe元素可以以Fe、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO中多种形态存在,本发明中推荐在含铁的活性组成中再加入Ni,活化还原后可形成FeNi相,有助于氢的活化,提高催化剂活性;本发明中推荐在含铁的活性组成中再加入TiO₂,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。

[0034] 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 - Fe_2O_3 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 - Fe_2O_3 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。

[0035] 本发明的Ti-Fe-Ni选择加氢催化剂特别适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。

[0036] 本发明催化剂具有以下有益效果:

[0037] (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。

[0038] (2) 本发明所述催化剂加氢活性好,操作弹性好,适于工业化装置应用。

[0039] (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。

[0040] (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

[0041] 附图1为实施例3催化剂XRD谱图(扣除载体 α - Al_2O_3 背景);

[0042] 附图2为对比例2催化剂XRD谱图(扣除载体 α - Al_2O_3 背景);

[0043] 附图3为对比例5催化剂XRD谱图(扣除载体 α - Al_2O_3 背景);

[0044] XRD测定条件:

[0045] 德国布鲁克公司D8ADVANCE X衍射仪

[0046] 管电压:40kV电流40mA

[0047] 扫描:步长 0.02° 频率0.5s扫描范围 $4^\circ \sim 120^\circ$ 温度 25°C

[0048] Cu K α 1波长,图中横坐标为衍射角 2θ ,纵坐标为衍射强度

[0049] 图1中符号说明:

[0050] ●为 α - Fe_2O_3 ,■为 Fe_3O_4 ,▲为FeNi,▼为 TiO_2 ;

[0051] 图2中符号说明:

[0052] ●为 α - Fe_2O_3 ,■为 Fe_3O_4 ,▲为FeNi,◆为锐钛矿;

[0053] 图3中符号说明:

[0054] ★为 α -Fe,■为 Fe_3O_4 ,▼为 Ti_2O_3 ,▲为Ni;

[0055] 图1中可以看出,催化剂中Fe主要以 α - Fe_2O_3 形式出现,相对含量8.10%,同时有FeNi相出现;

[0056] 图2中可以看出,催化剂中Ti与氧化铁烧结,出现锐钛矿晶相,破坏了活性组分分布和结构,催化剂活性下降;

[0057] 图3中Fe主要以单质 α -Fe形式出现,相对含量8.92%,有少量 Fe_3O_4 形成。

具体实施方式

[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℃ $\xrightarrow{180\text{min}}$ 450℃ $\xrightarrow{240\text{min}}$ 450℃。称取硝酸镍,按照上述制备步骤进行浸渍,干燥活化。然后取钛酸四丁酯,按照上述相同方法进行负载,活化后得到催化剂。

[0068] 评价方法: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。

[0069] 催化剂先用40%氢气+60%氮气进行还原,还原温度350℃,压力0.5MPa,还原时间4h。

[0070] 反应条件:空速8000h⁻¹,压力1.5MPa,反应温度80℃。

[0071] 反应原料气采用标准气体,组成如下:

[0072]

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

[0073] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0074] 实施例2

[0075] 在50℃,将一定量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。

[0076] 称取复合载体100ml,置于1000ml大烧杯中。取硝酸铁和硝酸镍,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°C — $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 250°C — $\xrightarrow{180\text{ min}}$ 350°C — $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 350°C 。取适量四氯化钛，按照上述相同步骤进行负载，焙烧得到催化剂。

[0077] 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 300°C ，压力0.5MPa，还原时间4h。

[0078] 反应条件：空速 8000h^{-1} ，压力1.5MPa，反应温度 80°C 。

[0079] 反应原料气采用标准气体，组成如下：

[0080]

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

[0081] 催化剂物性如表1所示，反应结果如表2所示。

[0082] 实施例3

[0083] 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 — $\xrightarrow{180\text{ min}}$ 400°C — $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 400°C 。得到一浸催化剂。

[0084] 采用第一步相同方法，取硝酸镍，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 — $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 400°C — $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 400°C 。取适量四氯化钛，按照上述相同步骤进行负载，焙烧得到催化剂。

[0085] 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 350°C ，压力0.5MPa，还原时间4h。还原后催化剂XRD分析如附图1所示。

[0086] 反应条件：空速 8000h^{-1} ，压力1.5MPa，反应温度 80°C 。

[0087] 反应原料气采用标准气体，组成如下：

[0088]

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

[0089] 催化剂物性如表1所示，反应结果如表2所示。

[0090] 实施例4

[0091] 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 $\xrightarrow{180\text{ min}}$ 500°C $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 500°C 焙烧。得到一浸催化剂。

[0092] 取硝酸钼, 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°C $\xrightarrow{120\text{ min}}$ 300°C $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 500°C $\xrightarrow{240\text{ min}}$ 500°C。取钛酸四丁酯, 按照上述相同步骤进行负载, 焙烧得到催化剂。

[0093] 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400°C, 压力0.5MPa, 还原时间4h。

[0094] 反应条件: 空速8000h⁻¹, 压力1.5MPa, 反应温度80°C。

[0095] 反应原料气采用标准气体, 组成如下:

[0096]

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

[0097] 催化剂物性如表1所示, 反应结果如表2所示。

[0098] 实施例5

[0099] 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500°C。

[0100] 催化剂用25%氢气进行还原, 温度400°C, 压力0.5MPa, 还原时间4h。

[0101] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0102] 反应条件: 空速8000h⁻¹, 压力1.5MPa, 反应温度80°C。

[0103] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气), 组成如下:

[0104]

氢气	乙烯	乙炔
2.048	80.938	0.554

[0105] 催化剂物性如表1所示, 反应结果如表2所示。

[0106] 实施例6

[0107] 将市售拟薄水铝石、硅胶、氧氯化锆粉末和助挤剂按照氧化铝: 氧化硅: 氧化锆 = 8:1:3比例混合均匀, 然后在挤条机上挤条成型, 120°C干燥, 在马弗炉中550°C焙烧3h, 得到Zr-Si-Al复合氧化物载体。

[0108] 采用实施例1相同方法制备催化剂。

[0109] 催化剂在管式炉中进行高温还原, 还原气氛为45%氢气, 温度450°C, 压力0.5MPa, 还原时间4h。

[0110] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0111] 反应条件: 空速8000h⁻¹, 压力1.5MPa, 反应温度80°C。

[0112] 反应原料气采用标准气体(乙烷为平衡气),组成如下:

[0113]

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

[0114] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0115] 对比例1

[0116] 取 $\Phi 4.0\text{mm}$ 氧化铝载体,比表面为 $4.5\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.32\text{ml}/\text{g}$ 。采用等体积浸渍法,将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% 。

[0117] 催化剂在 120°C 用氢气还原 160min ,压力 0.5MPa ,氢气空速 100h^{-1} 。

[0118] 反应条件:空速 8000h^{-1} ,压力 1.5MPa ,反应温度 80°C 。

[0119] 评价原料气组成:

[0120]

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

[0121] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0122] 对比例2

[0123] 以 $\Phi 4.0\text{mm}$ 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°C 。

[0124] 催化剂用 25% 氢气进行还原,温度 350°C ,压力 0.5MPa ,还原时间 4h 。还原后催化剂的XRD衍射谱图如图2所示。

[0125] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0126] 反应条件:空速 8000h^{-1} ,压力 1.5MPa ,反应温度 80°C 。

[0127] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

[0128]

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

[0129] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0130] 对比例3

[0131] 称取 $\Phi 4.0\text{mm}$ 的氧化铝作载体,采用实施例1相同方法制备催化剂,在 450°C 进行活化。

[0132] 催化剂用 35% 氢气进行还原,温度 350°C ,压力 0.5MPa ,还原时间 4h 。

[0133] 采用实施例1相同方法进行评价。

[0134] 反应条件:空速 8000h^{-1} ,压力 1.5MPa ,反应温度 80°C 。

[0135] 反应原料气采用标准气体(乙烷平衡气),组成如下:

[0136]

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

[0137] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0138] 对比例4

[0139] 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。

[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	乙烯	乙炔
2.048	80.938	0.554

[0144] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0145] 对比例5

[0146] 取实施例1相同方法制备的催化剂,在450℃活化。

[0147] 催化剂在管式炉中进行还原,气氛为30%氢气+55%氮气,温度600℃,压力0.5MPa,还原时间4h。还原后催化剂的XRD衍射谱图如图3所示。

[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] 催化剂物性如表1所示,反应结果如表2所示。

[0153] 表1载体和催化剂物性

[0154]

	催化剂							载体	
	Fe 含量/%	Ti 含量/%	Ni 含量/%	比表面/m ² /g	孔容/ml/g	活化温度/°C	还原温度/°C	比表面/m ² /g	孔容/ml/g
S-1	8.5	0.8	1.0	159.4	0.53	450	350	159.4	0.54
S-2	5	0.6	0.9	169.4	0.56	350	300	169.4	0.57
S-3	7.5	0.8	1.4	160	0.55	400	350	160	0.56
S-4	9.6	1.2	1.8	148.3	0.53	500	400	148.3	0.54
S-5	3.0	0.3	0.3	101.4	0.63	500	400	101.4	0.64
S-6	12.5	1.5	1.5	93	0.30	450	450	93	0.30
D-1	Pd:0.05	Ag:0.2		4.5	0.32	450	120	4.5	0.32
D-2	8.5	0.8	1.0	159.4	0.53	850	350	159.4	0.54
D-3	0.8	1.0	1.0	393	0.66	450	350	393	0.67
D-4	8.5	0.8	1.0	159.4	0.53	450	/	159.4	0.54
D-5	8.5	0.8	1.0	159.4	0.53	450	600	159.4	0.54

[0155] 表2催化剂对C₂₋₃裂解物料选择加氢结果

[0156]

	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
S-1	85.1	88.19	45.51	95.96	18.21
S-2	78.8	83	38.36	97.54	22.56
S-3	84.3	85.2	44.19	90.23	18.62
S-4	80.2	88.6	40.63	88.67	15.32
S-5	77.3	81.3	42.56	93.48	20.14
S-6	75.4	79.8	36.48	95.86	24.35
D-1	80.3	50.2	15.96	94.82	130.62
D-2	20.2	18	14.6	30.25	50.86
D-3	43.6	43.9	10.8	10.36	26.36
D-4	22.5	40	19.6	80.98	23.45
D-5	10.2	-28.3	14.6	-10.25	50.86

[0157] 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。

[0158] 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。

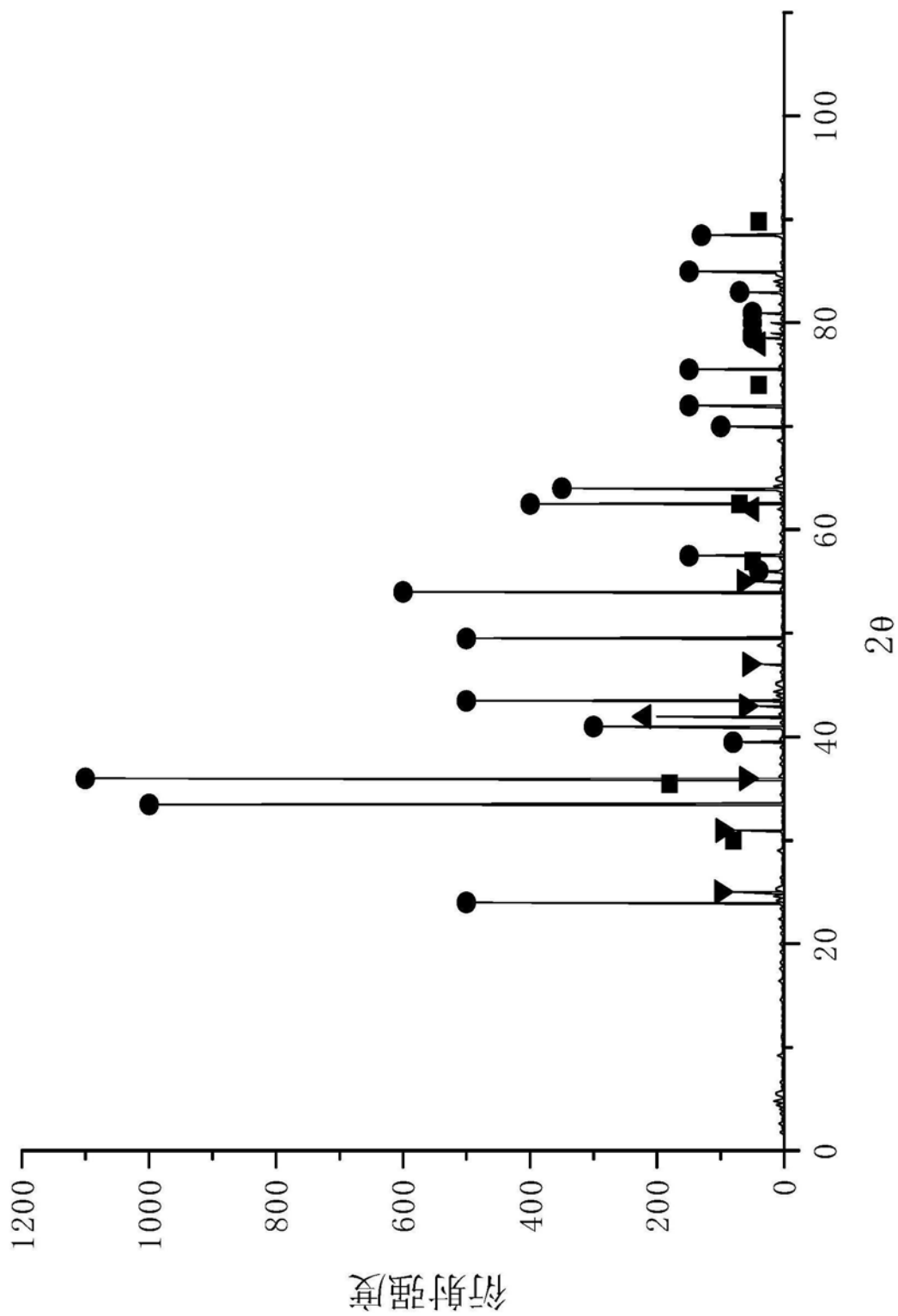


图1

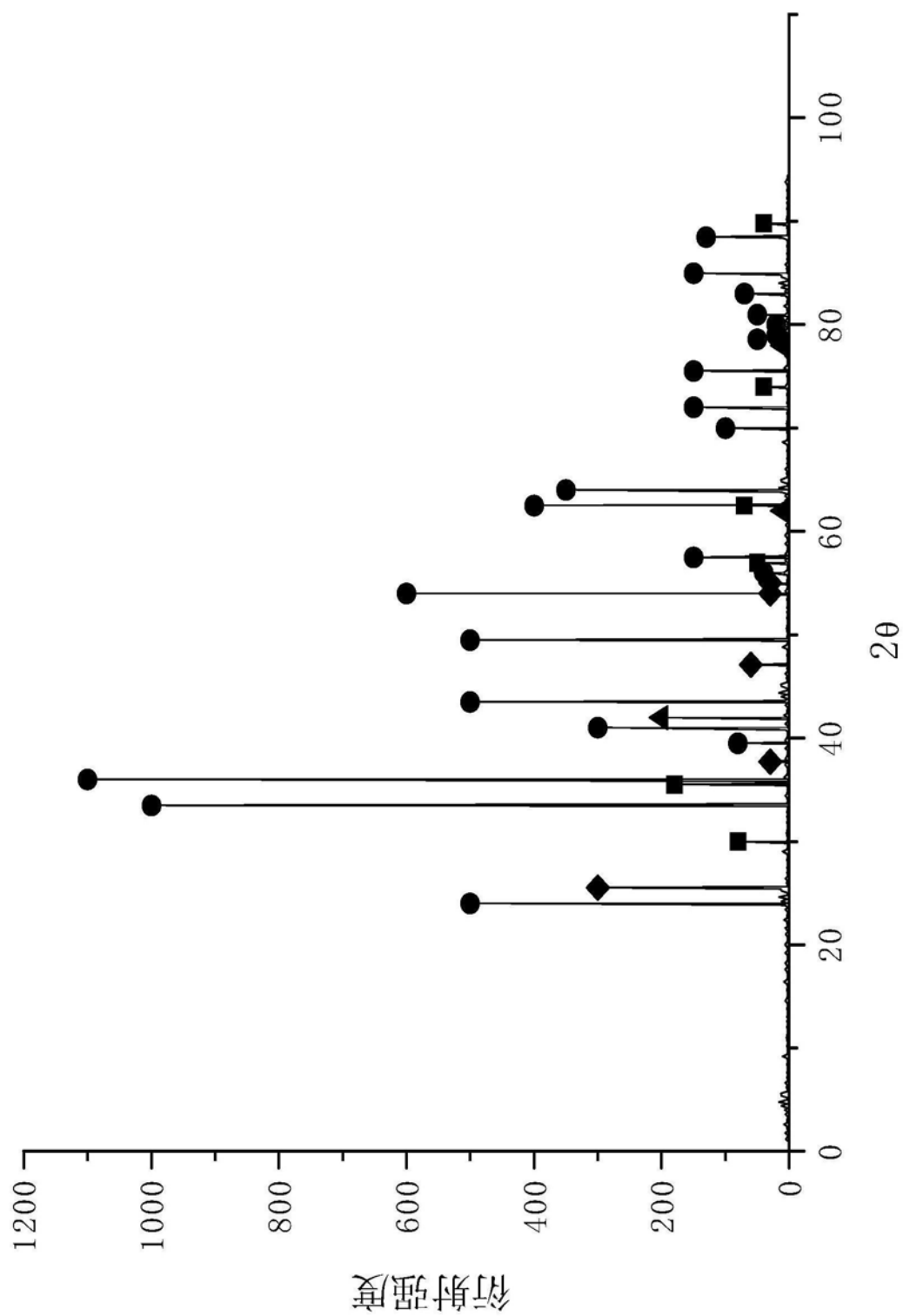


图2

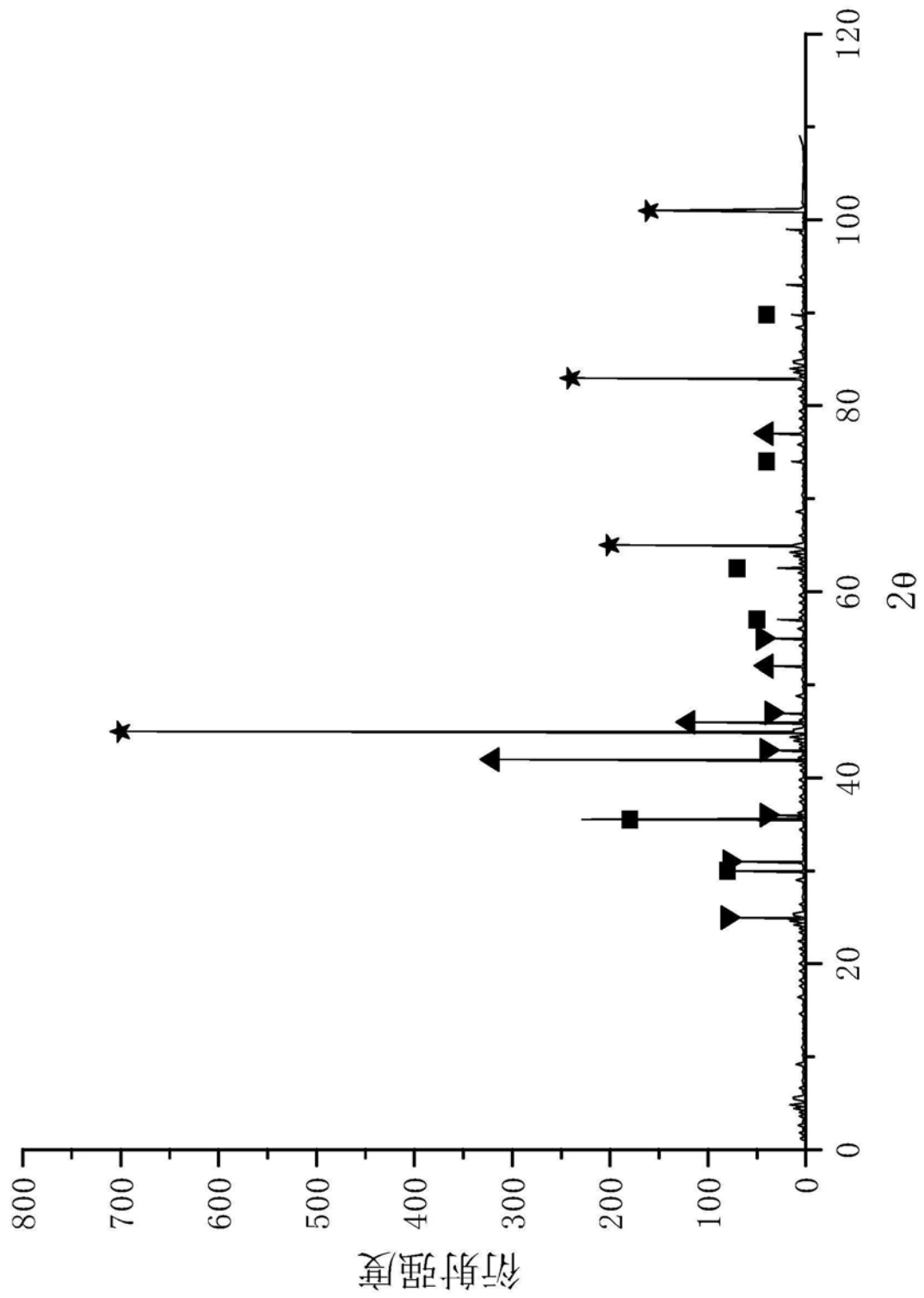


图3