



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109153012 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201780034007.7

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

(22)申请日 2017.04.24

72001

(30)优先权数据

1654832 2016.05.30 FR

代理人 马蔚钧 黄念

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.11.30

(51)Int.Cl.

B01J 32/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/059641 2017.04.24

B01J 35/02(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/207169 FR 2017.12.07

B01J 35/10(2006.01)

(71)申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃一马迈松

B01J 23/44(2006.01)

B01J 21/04(2006.01)

(72)发明人 C.珀蒂-克莱尔 P.阿弗尼耶

M.布瓦莱

B01J 37/02(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

C10G 45/40(2006.01)

C07C 5/09(2006.01)

C07C 7/163(2006.01)

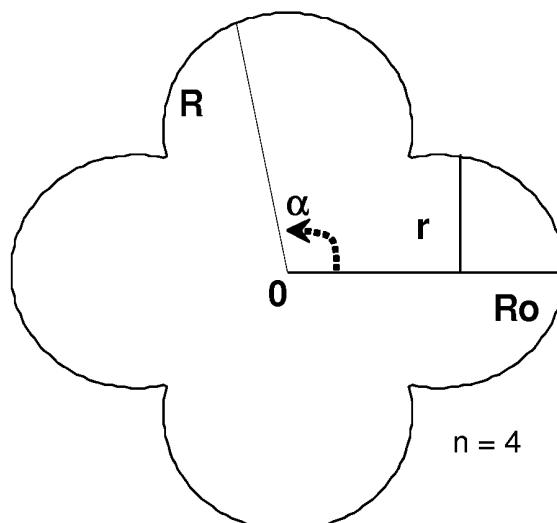
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

包含挤出载体的选择性加氢催化剂

(57)摘要

本发明公开了一种催化剂，其包含钯、包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的高熔点氧化物的多孔载体，所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂总重量的0.01重量%-2重量%，至少80重量%的钯分布在所述载体的外围处的壳层中，所述壳层的厚度为20-100 μm ，其特征在于所述载体为挤出物的形式并且所述载体具有 $165\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。



1. 催化剂,其包含钯、多孔载体,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-氧化铝的高熔点氧化物,所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂总重量的0.01重量%-2重量%,至少80重量%的钯分布在所述载体的外围处的壳层中,所述壳层的厚度为20-100 μm ,其特征在于所述载体为挤出物的形式并且具有165-250 m^2/g 的比表面积。

2. 如权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述多孔载体为具有2-10mm的长度h的挤出物的形式。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其特征在于,所述多孔载体包括含有至少三个叶片的截面。

4. 如权利要求3所述的催化剂,其中所述挤出物的叶片数n选自整数值3、4、5、6、7、8、9和10。

5. 如权利要求3或权利要求4所述的催化剂,其中所述叶片数n选自整数值3和4。

6. 如权利要求1或权利要求2所述的催化剂,其特征在于,所述挤出物为圆柱体的形式。

7. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述载体的比表面积为180-220 m^2/g 。

8. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述多孔载体是氧化铝。

9. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述钯的金属分散度D为20%-70%。

10. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述载体具有2-50nm的孔径。

11. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂还包含银,其含量为相对于催化剂总重量的0.02重量%-3重量%的银。

12. 如前述权利要求中任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂包含至少一种选自碱金属和碱土金属的金属。

13. 制备如权利要求1-12中任一项所述的催化剂的方法,其包括以下步骤:

a) 制备氧化钯或氢氧化钯的水溶液;

b) 将所述溶液浸渍到具有165-250 m^2/g 的比表面积的挤出物形式的多孔载体上;

c) 任选地,对获自步骤b) 的经浸渍的多孔载体进行熟化,以获得催化剂前体;

d) 在70°C-200°C的温度下干燥获自步骤b) 或步骤c) 的催化剂前体;

e) 在300°C-500°C的温度下煅烧获自步骤d) 的催化剂前体;

f) 任选地,通过使获自步骤e) 的经干燥的催化剂与还原性气体接触来对其进行还原处理。

14. 如权利要求13所述的方法,其中在步骤a) 中,制备氧化钯或氢氧化钯在含水相中的胶体悬浮液。

15. 选择性加氢方法,其包括使进料与如权利要求1-12之一所述的催化剂或如权利要求13或权利要求14所述制备的催化剂接触,所述进料选自来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3馏分、C4馏分、C5馏分,或蒸汽裂化汽油。

包含挤出载体的选择性加氢催化剂

技术领域

[0001] 选择性加氢方法可用于通过将大部分不饱和化合物转化成相应的烯烃，避免完全饱和以及因此形成相应的烷烃来转化油馏分的多不饱和化合物。

[0002] 本发明的目的是提出具有改善性能的催化剂和将烃馏分，优选由蒸汽裂化或由催化裂化获得的馏分中存在的不饱和烃化合物选择性加氢的方法。

现有技术

[0003] 用于这样的馏分的选择性加氢的催化剂通常基于钯，所述钯为沉积于可以是高熔点氧化物的载体上的小的金属颗粒的形式。钯含量和钯颗粒的尺寸是对于催化剂的活性和选择性重要的标准的一部分。

[0004] 金属颗粒在载体中的宏观分布也构成了重要的标准，特别是在快速和连续反应的情况下，诸如选择性加氢。通常，这些元素必须位于载体的外围处的壳层中，以避免可能导致活性缺陷和选择性损失的颗粒内材料转移的问题。例如，文献US2006/025302描述了用于乙炔和二烯烃的选择性加氢的催化剂，其包含以使得将90%的钯引入催化剂中小于250 μm 的壳层中的方式分布的钯。

[0005] 选择性加氢催化剂通常使用本领域技术人员已知的方法，特别是通过混合-挤出法、造粒法、粒化法或油滴法来成型。因此，选择性加氢催化剂可以是珠粒、圆柱体、轮、空心圆柱体、蜂窝形式或本领域技术人员已知的任何其他几何形式。然而，催化剂载体的形状在关于催化剂载体上的金属颗粒的分散度以及由此其催化活性方面所带来的任何优点都没有加以区别。因此，对于选择性加氢催化剂的相同的结构和组织特性而言，选择性加氢催化剂的形状不会先验性地对催化活性方面的性能产生影响。

[0006] 出乎意料的是，本申请人已经发现，使用具有165-250 m^2/g 的比表面积的负载型挤出物形式的选择性加氢催化剂意味着金属颗粒在所述催化剂的表面处的分布可以被改善，并且获得改善的催化活性性能，因为它们的催化活性明显高于珠粒形式的催化剂的催化活性。具有这样的形状和这样的比表面积的催化剂可以提供更高的可用外表面积，并且可以提供更高的载体的表面浸渍，以及提供改善的进料到达活性相的可及性。

发明主题

在第一方面，本发明涉及一种催化剂，其包含钯、包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的高熔点氧化物的多孔载体，所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂总重量的0.01重量%-2重量%，至少80重量%的钯分布在所述载体的外围处的壳层中，所述壳层的厚度为20-100 μm ，其特征在于所述载体为挤出物的形式并且具有165-250 m^2/g 的比表面积。

[0008] 有利地，所述多孔载体为具有2-10mm的长度h的挤出物形式。

[0009] 在一个具体的实施方案中，所述多孔载体包括含有至少三个叶片的截面。

[0010] 优选地，挤出物的叶片数n选自整数值3、4、5、6、7、8、9和10。

[0011] 更优选地，叶片数n选自整数值3和4。

- [0012] 在另一个实施方案中,所述挤出物为圆柱体的形式。
- [0013] 有利地,所述载体的比表面积为 $180\text{--}220\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0014] 优选地,所述多孔载体是氧化铝。
- [0015] 优选地,所述钯的金属分散度D为20%–70%。
- [0016] 优选地,所述载体具有2–50nm的孔径。
- [0017] 有利地,根据本发明的催化剂还包含银,其含量为相对于催化剂总重量的0.02重量%–3重量%的银。
- [0018] 有利地,根据本发明的催化剂包含至少一种选自碱金属和碱土金属的金属。
- [0019] 在另一方面,本发明涉及制备根据本发明的催化剂的方法,其包括以下步骤:
- 制备氧化钯或氢氧化钯的水溶液;
 - 将所述溶液浸渍到具有 $165\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的挤出物形式的多孔载体上;
 - 任选地,对获自步骤b)的经浸渍的多孔载体进行熟化,以获得催化剂前体;
 - 在 $70^\circ\text{C}\text{--}200^\circ\text{C}$ 的温度下干燥获自步骤b)或步骤c)的催化剂前体;
 - 在 $300^\circ\text{C}\text{--}500^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧获自步骤d)的催化剂前体;
 - 任选地,通过使获自步骤e)的经干燥的催化剂与还原性气体接触来对其进行还原处理。

- [0020] 优选地,在步骤a)中,制备氧化钯或氢氧化钯在含水相中的胶体悬浮液。
- [0021] 在另一方面,本发明涉及选择性加氢方法,其包括使进料与根据本发明的催化剂或通过根据本发明的方法制备的催化剂接触,所述进料选自来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3馏分、C4馏分、C5馏分,或蒸汽裂化汽油。

[0022] **发明详述**

在下文中,化学元素的族根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC出版社出版,主编D.R. Lide,第81版,2000–2001)提供。例如,CAS分类中的第VIIIB族对应于新IUPAC分类的第8列、第9列和第10列的金属。

- [0023] 使用本领域技术人员已知的表征方法测定下文所述的载体和催化剂的组织和结构特性。在本发明中通过水银测孔法来测定总孔体积和孔分布(参见Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K. "Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications", Academic Press, 1999)。更具体地,根据ASTM标准D4284–92,采用 140° 的润湿角,例如借助于来自MicromeriticsTM的Autopore IIITM型仪器通过水银测孔法测量总孔体积。在本发明中通过在与水银测孔法相同的参考文献中描述的BET法来测定比表面积,更具体地说,根据ASTM标准D3663–03测定。

[0024] **1. 定义**

颗粒的金属分散度(D)

颗粒分散度是无量纲的量,通常表示为%。随着颗粒变小,分散度变大。它被定义在R. Van Hardeveld和F. Hartog的出版物"The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals",Surface Science 15, 1969, 189–230中。

[0025] **系数R的定义**

使用Castaing微探针获得催化剂粒料中的元素的分布曲线。沿珠粒或挤出物的直径记录至少30个分析点,其中约10个点在活性元素(在本申请的情况下为钯)的壳层上,约10个

点在粒料的中心点处。这产生对于 $x \in [-r;+r]$ 的分布曲线 $c(x)$ ，其中 c 是元素的局部浓度， r 是珠粒或挤出物的半径， x 是沿粒料的直径相对于该粒料的中心的分析点的位置。

[0026] 元素的分布通过无量纲系数 R 来表征，所述 R 通过作为直径上的位置的函数而增加的权重 (weight) 来加权局部浓度。根据定义：

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

因此，具有均匀的浓度的元素具有等于1的系数 R ，以半球形曲线（载体的核芯处的浓度高于载体的边缘处的浓度）沉积的元素具有大于1的系数，并且作为壳层（载体的边缘处的浓度高于载体的核芯处的浓度）分布的元素具有小于1的系数。通过 Castaing 微探针的分析提供在有限数量的 x 值下的浓度值，因此使用本领域技术人员公知的积分方法对 R 进行数值评估。优选地，使用梯形法则确定 R 。

[0027] 当如上定义的分布系数 R 在 0.8-1.2 的范围内时，则碱金属元素的分布定义为是均匀的。

[0028] 当如上定义的分布系数 R 在 0.8-1.2 的范围内时，则碱土金属元素的分布定义为是均匀的。

[0029] 钯壳层厚度的定义

为了分析载体上的金属相的分布，通过 Castaing 微探针（或电子微探针微量分析）测量壳层厚度。使用的仪器是 CAMECA ® XS100，其配备有四个晶体单色仪以同时分析四种元素。使用 Castaing 微探针的分析技术包括使用高能电子束激发固体的元素后检测固体发射的 X 射线。出于这种表征的目的，将催化剂的粒料嵌入环氧树脂块中。将这些块抛光直到获得具有珠粒或挤出物的直径的截面，然后通过在金属蒸发器中沉积碳将其金属化。电子探针沿着五个珠粒或挤出物的直径扫描，以获得固体的组成元素的平均分布曲线。

[0030] 当钯以壳层的形式分布时，当从催化剂粒料的边缘起向内部测量时，钯的局部浓度通常持续降低。局部钯含量变为零时距粒料边缘的距离通常不能以可重复的准确性确定。为了测量对于大多数的钯颗粒显著的壳层厚度，将壳层厚度定义为含有 80 重量% 的钯时距粒料边缘的距离。

[0031] 它被定义在 L. Sorbier 等人的出版物 “Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA” Materials Science and Engineering 32 (2012) 中。为了测量对于大多数的钯颗粒显著的壳层厚度，替代地，可以将壳层厚度定义为含有 80 重量% 的钯时距粒料边缘的距离。由使用 Castaing 微探针获得的分布曲线 ($c(x)$) 开始，可以计算作为至半径为 r 的粒料的边缘的距离 y 的函数的粒料中的钯的累积量 $Q(y)$ 。

[0032] 对于珠粒（即对于不根据本发明的催化剂粒料）而言：

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

[0033] 对于挤出物而言：

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

其中：

r: 粒料的半径；

y: 至粒料边缘的距离；

x: 积分变量(曲线上的位置)。

[0034] 假设浓度曲线遵循从x = -r至x = +r的直径(x=0为中心)。

[0035] 因此,Q(r)对应于粒料中的元素的总量。然后,对于y而言,对以下等式进行数值求解:

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

其中c是严格的正函数,因此Q是严格递增的函数,该等式具有单一的解,其是壳层的厚度。

[0036] 邻近度比PR

在本发明的一个实施方案中,所述催化剂还包含银(Ag)。钯(Pd)-银(Ag)催化剂通过Castaing微探针表征。该分析提供了金属Pd、Ag的按重量计的局部浓度。

[0037] 对于催化剂而言,该分析可用于通过距粒料的边缘处的距离y处的一系列XRF分析的积分来确定两种金属沿催化剂粒料的相对分布。可用于估计这两种金属的邻近度的公式如下:

$$\text{邻近度比} = RP(y) = \frac{Q(y)Pd/Q(r)Pd}{Q(y)Ag/Q(r)Ag}$$

其中:

Q(y) Pd =粒料边缘与距催化剂粒料边缘的距离y之间的钯浓度的总和(重量%)

Q(y) Ag =粒料边缘与距催化剂粒料边缘的距离y之间的银浓度的总和(重量%)

Q(r) Pd =催化剂粒料中的总钯含量(重量%)

Q(r) Ag =催化剂粒料中的总银含量(重量%)。

[0038] 因此,这定义了邻近度标准,其考虑了两种金属在载体中的相对位置。通过微探针确定的后者表示添加的金属元素(在本发明的情况下为Pd和Ag)在载体的任意点y处的重量比。含有局部均匀分布的金属的催化剂的邻近度比为1。

[0039] 在根据本发明的催化剂中,邻近度比PR为0.5-2,优选为0.8-1.4。

[0040] 2. 催化剂

根据本发明,所述催化剂包含钯和任选的银沉积于其上的多孔载体粒料和任选的至少一种选自碱金属和碱土金属的金属。

[0041] 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。更优选地,所述碱金属是钠。

[0042] 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。

[0043] 当它存在时,碱金属以均匀的方式分布在整个载体中,系数R为0.8-1.2。

[0044] 当它存在时,碱土金属以均匀的方式分布在整个载体中,系数R为0.8-1.2。

[0045] 优选地,碱金属和/或碱土金属的含量之和为相对于催化剂总重量的0.02重量%-5重量%。

[0046] 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-氧化铝的高熔点氧化物。优选地,所述多孔载体是氧化铝。

[0047] 根据本发明,所述多孔载体是挤出物的形式。术语“挤出载体”是指具有长度h和当量直径D_{eq}的载体,其中长度h大于当量直径D_{eq}。优选地,所述挤出物具有2-10mm、优选2-8mm、更优选3-6mm的长度h。

[0048] 优选地,所述挤出物选自圆柱体和包括含有至少三个叶片的截面的挤出物。

[0049] 在本发明的一个优选实施方案中,所述挤出物包括含有至少三个叶片的截面。

[0050] 当所述挤出物包括含有至少三个叶片的截面时,所述挤出物的截面可以通过满足等式(1)的半径R表征:

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

其中: $\theta = \alpha - k \cdot \frac{2 \cdot \pi}{n}$ 并且 $k = \text{Int}\left(\frac{\left|\alpha + \frac{\pi}{2}\right|}{\frac{2 \cdot \pi}{n}}\right)$ (1)

并且 $\alpha \in [0, 2\pi]$

其中R_o表示挤出物中心与挤出物壁之间的最大距离,R表示对于角度α,挤出物中心与挤出物壁之间的距离,r表示挤出物的叶片半径,n对应于挤出物的叶片数,函数Int()表示

比率 $\left(\frac{\left|\alpha + \frac{\pi}{2}\right|}{\frac{2 \cdot \pi}{n}}\right)$ 的整数部分并且 $\left|\alpha + \frac{\pi}{2}\right|$ 表示 $\alpha + \frac{\pi}{2}$ 的和的绝对值。

[0051] 根据本发明,函数“Int()”表示比率 $\left(\frac{\left|\alpha + \frac{\pi}{2}\right|}{\frac{2 \cdot \pi}{n}}\right)$ 的整数部分。

[0052] 因此,通过说明,将函数Int()应用于等于1.8的比率对应于整数值1,即Int(1.8)=1,并且将函数Int()应用于等于2.1的比率对应于整数值2,即Int(2.1)=2。

[0053] 有利地,在本发明的该具体实施方案中,挤出物的叶片数n选自整数值3、4、5、6、7、8、9和10;优选地,叶片数n选自整数值3、4、5和6;更优选地,叶片数选自整数值3和4;非常优选地,叶片数n是3。

[0054] 为了更清楚地应用根据本发明的等式(1),图1示出了挤出物的截面的说明性和非限制性示意图,其示出了所有参数R_o、R、r和a,n是挤出物的叶片数。该挤出物的截面对应于在垂直于挤出方向的平面中的挤出物的截面。参照图1,该挤出物的截面包含四个叶片。

[0055] 本领域技术人员已知的制备负载型挤出物的方法通常产生与存在的相的力学相关的形状缺陷。这可能导致可测量值R(R_{mes})与通过等式(1)定义的值R之间的差异。与通过本发明的等式(1)定义的值R相关的可测量值R(R_{mes})有利地为R-15%R至R+15%R,优选为R-10%R至R+10%R,更优选为R-5%R至R+5%R,再更优选为R-3%R至R+3%R。

[0056] 根据本发明,多孔载体的比表面积为165-250m²/g,优选为170-220m²/g,更优选为175-210m²/g。

[0057] 所述载体的孔体积通常为0.1-1.5cm³/g,优选为0.2-1cm³/g。

[0058] 优选地,选择性加氢催化剂的载体是纯中孔的,即其具有2-50nm、优选5-30nm、更优选8-20nm的孔径。在该实施方案中,催化剂载体因此既不包含微孔(<2nm)也不包含大孔(>50nm)。

[0059] 所述载体可任选地包含硫。硫可以源自至少一种用于合成氧化铝载体的前体,特别是硫酸铝。最终载体中含有残余量的硫,其是沉淀氧化铝凝胶的pH的函数。载体中所包含的硫含量可以为相对于催化剂总重量的0.0050重量%-0.25重量%,优选为0.0075重量%-0.20重量%。

[0060] 根据本发明,所述催化剂的金属分散度(D)为20%-70%,优选25%-60%。

[0061] 所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量的0.01重量%-2重量%的钯,优选0.05重量%-1重量%。

[0062] 在其中所述催化剂还包含银的实施方案中,银含量为相对于催化剂的总重量的0.02重量%-3重量%的银,优选0.05重量%-0.3重量%。

[0063] 根据本发明,至少80%重量的钯分布在载体的外围处的壳层中,所述壳层的厚度为20-100μm,优选为25-90μm。

[0064] 在其中所述催化剂还包含银的实施方案中,至少80重量%的银分布在所述载体的外围处的壳层中,所述壳层的厚度为20-100μm,优选25-90μm,沿着粒料直径的各点处的局部银含量以与局部钯含量相同的方式变化。

[0065] 3.制备方法

本发明还涉及催化剂制备方法。可以使用本领域技术人员已知的任何技术将钯溶液沉积到载体上。优选地,使用胶体方法沉积钯溶液。

[0066] 更具体地,制备根据本发明的催化剂的方法通常包括以下步骤:

- a) 制备含有钯前体的水溶液,优选氧化钯或氢氧化钯在含水相中的胶体悬浮液;
- b) 将所述溶液浸渍在比表面积为165-250m²/g的挤出物形式的多孔载体上;
- c) 任选地,对获自步骤b)的经浸渍的多孔载体进行熟化处理,以获得催化剂前体;
- d) 在70°C-200°C的温度下干燥获自步骤b)或步骤c)的催化剂前体;
- e) 在300°C-500°C的温度下煅烧获自步骤d)的催化剂前体;
- f) 任选地,通过使获自步骤e)的经干燥的催化剂与还原性气体接触来对其进行还原处理。

[0067] 下面详细解释根据本发明的方法的各步骤。

[0068] a) 制备氧化钯或氢氧化钯在含水相中的胶体悬浮液

胶体悬浮液通常通过在含水介质中水解钯阳离子而获得,这导致形成悬浮液中的氧化钯或氢氧化钯颗粒。

[0069] 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的水溶液、氢氧化镁的水溶液。优选地，所述水溶液优选为氢氧化钠的水溶液。

[0070] 典型地，将包含至少一种钯前体盐的水溶液[下文也称为溶液(II)]供应至合适的装置，然后供应包含至少一种碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液[下文中也称为溶液(I)]。或者，可以将溶液(I)和溶液(II)同时倒入该装置。优选地，将水溶液(II)倒入该装置，然后倒入水溶液(I)。

[0071] 所述钯前体盐通常选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。非常优选地，所述钯前体盐是硝酸钯。

[0072] 胶体悬浮液通常在装置中保留0-20小时的停留时间。

[0073] 通常选择溶液(I)和溶液(II)的浓度以获得1.0-3.5的胶体悬浮液的pH。因此，通过添加与胶体悬浮液的稳定性相容的量的酸或碱，可以在该停留时间的期间改变胶体悬浮液的pH。

[0074] 通常，制备温度为5°C-40°C，优选为15°C-35°C。

[0075] 钯的浓度优选为5-150毫摩尔/升(mmol/L)，更优选为8-80毫摩尔/升。

[0076] b) 通过浸渍将步骤a)中制备的胶体悬浮液沉积于载体上，优选沉积于氧化铝上

然后将步骤a)中制备的胶体悬浮液浸渍到载体中。

[0077] 可任选地在浸渍步骤之前对载体进行一系列处理，例如煅烧或水合处理。在浸渍胶体悬浮液之前，载体也可以已经包含一种或多种金属元素。也可以将金属元素引入胶体悬浮液中。这些金属元素可以通过常规技术引入，或者通过使用根据本发明的方法引入。

[0078] 优选将胶体悬浮液倾倒在载体上。优选地，浸渍到载体上的胶体悬浮液的体积为载体的孔体积的0.9-1.1倍。该方法可以以间歇方式进行，即制备胶体悬浮液的步骤先于浸渍到载体上的步骤，并且将胶体悬浮液的主要部分一次性地送至浸渍步骤，或连续地进行，即在调节胶体悬浮液的停留时间后，将获自步骤a)的产物连续地送至步骤b)。

[0079] 例如，其中将溶液(I)和(II)同时倒入连续溢流到包含待浸渍的载体的区域中的罐中的方法可以作为连续方法提及。

[0080] c) 将在步骤b)期间浸渍的载体熟化0.5-40小时的时间(任选步骤)

在浸渍后，通常将经浸渍的载体在潮湿状态下熟化0.5-40小时，优选1-30小时。

[0081] d) 干燥获自步骤b)或步骤c)的催化剂前体

通常优选在50°C-250°C、更优选在70°C-200°C的温度下干燥催化剂前体以消除在浸渍过程中引入的全部或部分水。干燥时间为0.5h-20h。

[0082] 干燥通常在来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中或在每千克燃烧空气含有0-80克水、氧气含量为5体积%-25体积%、二氧化碳含量为0-10体积%的热空气中进行。

[0083] e) 在燃烧空气中煅烧获自步骤d)的经干燥的催化剂

在干燥后，通常在燃烧空气中，优选来自甲烷燃烧，每千克燃烧空气包含40-80克水，氧气含量为5体积%-15体积%，CO₂含量为4体积%-10体积%的空气中煅烧催化剂。煅烧温度通常为250°C-900°C，优选为约300°C-约500°C。煅烧时间通常为0.5h-5h。

[0084] f) 将获自步骤e)的负载型氧化物还原，优选使用氢气(任选步骤)

通常将催化剂还原。该步骤优选在还原性气体的存在下原位进行，即在其中进行催化转化的反应器中进行，或者非原位进行。优选地，该步骤在80°C-180°C、更优选100°C-160°C

的温度下进行。

[0085] 所述还原在包含25体积%-100体积%的氢气、优选100体积%的氢气的还原性气体存在下进行。任选地采用对还原惰性的气体、优选氩气、氮气或甲烷对所述氢气进行补充。

[0086] 所述还原通常包括升温阶段,然后是恒温阶段。

[0087] 所述还原的恒温阶段的持续时间通常为1至10小时,优选2至8小时。

[0088] 时空速(HSV)通常为150-3000,优选为300-1500升还原性气体每小时每升催化剂。

[0089] 在一个变型中,所述催化剂可含有一种或多种助催化剂金属,特别是银。可以在制备载体期间、在步骤a)期间或在步骤b)、步骤c)、步骤d)、步骤e)或步骤f)结束时将一种或多种助催化剂金属引入已经成型的载体上。

[0090] 在本发明的一个具体实施方案中,所述催化剂还包含银。可以在制备载体期间、在步骤a)期间或在步骤b)、步骤c)、步骤d)、步骤e)或步骤f)结束时将银引入已经成型的载体上。

[0091] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法有利地将银沉积于载体上,优选通过用至少一种含有至少一种银前体的溶液浸渍所述载体,优选通过干法浸渍或过量浸渍。该溶液含有至少一种在最终催化剂上获得相对于催化剂总重量为0.02重量%-3重量%的银、优选0.05重量%-0.3重量%的银含量所需的浓度的银前体。

[0092] 催化剂的用途

根据本发明的催化剂可用于涉及有机化合物转化的方法中。因此,根据本发明的催化剂可用于包括将包含芳族、酮、醛、酸或硝基官能团的化合物加氢的反应、将一氧化碳加氢成C1-C6醇、甲醇或二甲醚的反应、异构化或加氢异构化反应、氢解反应、以及涉及碳-碳键断裂或形成的一般反应的方法中。

[0093] 通常用于这些反应的操作条件如下:温度为0°C-500°C,优选为25°C-350°C,压力为0.1-20MPa,优选为0.1-10MPa,对于液体进料而言的时空速(HSV)为0.1至50h⁻¹,优选为0.5至20h⁻¹;对于气态进料而言的时空速(HSV)为500至30000h⁻¹,优选为500至15000h⁻¹。当存在氢气时,氢气与进料的摩尔比为1-500升/升,优选为10-150升/升。

[0094] 根据本发明的催化剂的用途及其使用条件必须由使用者根据使用的反应和技术来调整。

[0095] 根据本发明的催化剂也可用于含有炔属、二烯属或烯属官能团的化合物的加氢反应。

[0096] 本发明还涉及通过使进料与根据本发明的催化剂或根据本发明制备的催化剂接触进行的选择性加氢的方法,所述进料选自蒸汽裂化C3馏分、蒸汽裂化C4馏分、蒸汽裂化C5馏分和蒸汽裂化汽油(也称为裂解汽油)。

[0097] 根据一个优选的应用,根据本发明的催化剂用于由蒸汽裂化和/或催化裂化获得的多不饱和烃馏分、优选由蒸汽裂化获得的多不饱和烃馏分的选择性加氢反应。

[0098] C3至C5馏分的加氢

烃的转化方法,诸如蒸汽裂化或催化裂化在高温下运行,并产生各种各样的不饱和分子,例如乙烯、丙烯、直链丁烯、异丁烯、戊烯以及含有多至约15个碳原子的不饱和分子。

[0099] 同时,形成多不饱和化合物:乙炔、丙二烯和甲基乙炔(或丙炔)、1,2-丁二烯和1,

3-丁二烯、乙烯基乙炔和乙基乙炔,以及具有对应于C5+汽油馏分的沸点的其他多不饱和化合物。

[0100] 所有这些多不饱和化合物必须被消除,以允许在石油化学方法,诸如聚合单元中使用这些不同的馏分。

[0101] 因此,例如,蒸汽裂化的C3馏分可以具有以下平均组成:约90重量%的丙烯,约3重量%-8重量%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重量%-2重量%的C2和C4化合物。对于石油化学和聚合单元而言,关于这些多不饱和化合物浓度的规格是非常低的:对于化学品质丙烯而言,20-30重量ppm的MAPD(甲基乙炔和丙二烯),对于“聚合”品质而言,小于10重量ppm或甚至高达1重量ppm。

[0102] 蒸汽裂化的C4馏分具有以下平均摩尔组成,例如:1%的丁烷,46.5%的丁烯,51%的丁二烯,1.3%的乙烯基乙炔(VAC)和0.2%的丁炔。在某些C4馏分中,还可存在0.1重量%-2重量%的C3和C5化合物。同样,规格也是严格的:对于将用于石油化学或聚合的C4馏分而言,二烯烃含量严格小于10重量ppm。

[0103] 蒸汽裂化的C5馏分具有以下平均重量组成,例如:21%的戊烷,45%的戊烯,34%的戊二烯。

[0104] 选择性加氢方法已经在从所引用的C3至C5油馏分中消除多不饱和化合物方面获得了契机(momentum),因为该方法可用于将大多数不饱和化合物转化为相应的烯烃,避免完全饱和以及因此形成相应的烷烃。

[0105] 选择性加氢可以在气相或液相中进行,优选在液相中进行。事实上,液相反应可用于降低能量成本和增加催化剂循环时间。

[0106] 对于液相反应而言,压力通常为1-3MPa,温度为2°C-50°C,并且氢气/(待加氢的多不饱和化合物)摩尔比为0.1-4,优选为1-2。

[0107] 对于气相加氢反应而言,压力通常为1-3MPa,温度为40°C-120°C,并且氢气/(待加氢的多不饱和化合物)摩尔比为0.1-4,优选为1-2。

[0108] 蒸汽裂化汽油的加氢

蒸汽裂化主要产生乙烯、丙烯、C4馏分以及蒸汽裂化汽油(也称为裂解汽油)。

[0109] 根据一个优选的实施方案,进料是裂解汽油。所述裂解汽油对应于其沸点通常为0°C-250°C、优选10°C-220°C的馏分。该进料通常包含具有痕量的C3、C4、C13、C14、C15的C5-C12馏分(例如,对于这些馏分中的每种为0.1重量%-3重量%)。

[0110] 例如,C5-200°C馏分通常具有以下组成,以重量%计:

烷属烃	8-12
芳族化合物	58 - 62
单烯烃	8-10
二烯烃	18 - 22
硫	20 - 300 ppm。

[0111] 裂解汽油的选择性加氢包括使待处理的进料与过量引入一个或多个容纳加氢催化剂的反应器中的氢气接触。

[0112] 调节氢气流量以提供理论上将所有二烯烃、炔类和烯基芳族化合物加氢,并在反应器出口处保持过量的氢气的足够的量。为了限制反应器中的温度梯度,将流出物的一部

分再循环到反应器的入口和/或中间可以是有利的。

[0113] 在裂解汽油的选择性加氢的情况下,氢气/(待加氢的多不饱和化合物)摩尔比通常为1-2,温度通常为40°C-200°C,优选为50°C-180°C,时空速(对应于每小时每体积催化剂的烃体积)通常为0.5h⁻¹至10h⁻¹,优选为1h⁻¹至5h⁻¹,压力通常为1.0MPa-6.5MPa,优选为2.0MPa-3.5MPa。

实施例

[0114] 下文给出的实施例旨在证明根据本发明的催化剂在选择性加氢的催化活性方面的改善。实施例1-实施例3和实施例7涉及不根据本发明的催化剂的制备方法,实施例4、实施例5和实施例6涉及根据本发明的催化剂的制备方法。实施例8涉及这些催化剂在选择性加氢反应中的应用。

[0115] 实施例1:催化剂C1的制备,不根据本发明

在该实施例中,载体的比表面积低于根据本发明的催化剂的比表面积(即小于165m²/g),并且载体的形状不根据本发明(载体为珠粒类型)。

[0116] 在25°C下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有71m²/g的比表面积、被成型为珠粒的形式的氧化铝上。在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120°C下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0117] 以这种方式制备的催化剂C1包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0118] 使用Castaing微探针表征催化剂C1显示80%的Pd分布在具有约222μm的厚度的壳层上。

[0119] 钠是均匀分布的,其分布系数R(Na)= 0.92。

[0120] 催化剂C1的钯的表观分散度为23%。

[0121] 实施例2:催化剂C2的制备,不根据本发明

在该实施例中,载体的比表面积低于根据本发明的催化剂的比表面积(即小于165m²/g),并且载体的形状不根据本发明(载体为珠粒类型)。

[0122] 在25°C下、在搅拌下,通过用约60mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有140m²/g的比表面积、被成型为珠粒的形式的氧化铝上。在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120°C下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0123] 以这种方式制备的催化剂C2包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0124] 使用Castaing微探针表征催化剂C2显示80%的Pd分布在具有约150μm的厚度的壳层上。

[0125] 钠是均匀分布的,其分布系数R(Na)= 0.92。

[0126] 催化剂C2的钯的表观分散度为26%。

[0127] 实施例3：催化剂C3的制备,不根据本发明

在该实施例中,比表面积根据本发明,但是载体的形状不根据本发明(载体为珠粒类型)。

[0128] 在25°C下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有180m²/g的比表面积、被成型为珠粒的形式的氧化铝上。在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120°C下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0129] 以这种方式制备的催化剂C3包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0130] 使用Castaign微探针表征催化剂C3显示80%的Pd分布在具有约60μm的厚度的壳层上。

[0131] 钠是均匀分布的,其分布系数R(Na)= 0.92。

[0132] 催化剂C3的钯的表观分散度为32%。

[0133] 实施例4:催化剂C4的制备,根据本发明

在该实施例中,多孔载体的比表面积根据本发明(182m²/g)并且多孔载体的形状根据本发明(具有集中至约3-6mm的平均长度的三叶体类型的挤出物)。

[0134] 在25°C下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有182m²/g的比表面积、被成型为四叶体挤出物形式的氧化铝上。

[0135] 该载体不含任何硫。

[0136] 在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120°C下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450°C下将催化剂煅烧2小时。

[0137] 以这种方式制备的催化剂C4包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0138] 使用Castaign微探针表征催化剂C4显示80%的Pd分布在具有约45μm的厚度的壳层上。

[0139] 钠是均匀分布的,其分布系数R(Na)= 0.92。

[0140] 催化剂C4的钯的表观分散度为31%。

[0141] 实施例5:催化剂C5的制备,根据本发明

在该实施例中,多孔载体的比表面积根据本发明(210m²/g)并且多孔载体的形状根据本发明(具有集中至约3-6mm的平均长度的三叶体类型的挤出物)。

[0142] 在25°C下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有210m²/g的比表面积、被成型为三叶体挤出物形式的氧化铝上。

[0143] 该载体包含硫酸铝形式的硫,其源自为获得如上所述的氧化铝凝胶而被沉淀的铝前体之一。

[0144] 在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120℃下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450℃下将催化剂煅烧2小时。

[0145] 以这种方式制备的催化剂C5包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0146] 使用Castaing微探针表征催化剂C5显示80%的Pd分布在具有约25μm的厚度的壳层上。

[0147] 催化剂C5的钯的表观分散度为32%。

[0148] 实施例6:催化剂C6的制备,根据本发明

在该实施例中,多孔载体的比表面积根据本发明(200m²/g)并且多孔载体的形状根据本发明(具有集中至约2-4mm的平均长度的圆柱体类型的挤出物)。

[0149] 在25℃下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有200m²/g的比表面积、被成型为圆柱体挤出物形式的氧化铝上。该载体不含任何硫。

[0150] 在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120℃下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450℃下将催化剂煅烧2小时。

[0151] 以这种方式制备的催化剂C6包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0152] 使用Castaing微探针表征催化剂C6显示80%的Pd分布在具有约29μm的厚度的壳层上。

[0153] 催化剂C6的钯的表观分散度为28%。

[0154] 实施例7:催化剂C7的制备,不根据本发明

在该实施例中,载体的比表面积高于根据本发明的催化剂的比表面积(即大于250m²/g),但是载体的形状根据本发明(载体为具有集中至约3-5mm的平均长度的四叶体类型)。

[0155] 在25℃下、在搅拌下,通过用约45mL的软化水稀释1.8g的含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液、然后加入约10mL的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备氧化钯的胶体悬浮液。然后用软化水将该悬浮液稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。然后将该溶液浸渍到80g的具有308m²/g的比表面积、被成型为三叶体挤出物形式的氧化铝上。在干燥之前,在空气中、在封闭的潮湿介质中进行将经浸渍的载体熟化20小时的步骤。在120℃下、在空气中将获得的固体干燥2小时。然后在空气物流中、在450℃下将催化剂煅烧2小时。

[0156] 以这种方式制备的催化剂C7包含相对于催化剂总重量为0.19重量%的钯。

[0157] 使用Castaing微探针表征催化剂C7显示80%的Pd分布在具有约35μm的厚度的壳层上。

[0158] 催化剂C7的钯的表观分散度为28%。

[0159] 表1:催化剂C1至催化剂C7的技术和形态特征

	SBET载体(m ² /g)	形状	S含量(ppm)	壳层尺寸(μm)	分散度(%)
C1 (不根据本发明)	71	珠粒	<dt*	222	23
C2 (不根据本发明)	140	珠粒	<dt*	150	26

C3 (不根据本发明)	180	珠粒	<dt*	60	32
C4 (根据本发明)	182	四叶体	<dt*	45	31
C5 (根据本发明)	210	三叶体	2019 ppm	25	32
C6 (根据本发明)	200	圆柱体	<dt*	29	28
C7 (不根据本发明)	308	三叶体	1580 ppm	35	28

* dt =检测限值。

[0160] 实施例8:将催化剂C1至催化剂C7用于蒸汽裂化Pygas馏分的选择性加氢
测试在S的存在下的苯乙烯-异戊二烯混合物的催化加氢。

[0161] 在催化测试之前,在每小时每克催化剂1升氢气的物流中处理催化剂C1至催化剂C7,采用300°C/h的温升速率,恒温阶段为在150°C下2小时。

[0162] 然后在连续搅拌的“Grignard”型间歇式反应器中对催化剂进行加氢测试。为此,将4mL的经还原的催化剂的珠粒或挤出物固定(排除空气)在位于搅拌叶片周围的环形篮中。在反应器中使用的篮是Robinson Mahonnay型。

[0163] 在液相中进行加氢。

[0164] 进料的组成如下:8重量%的苯乙烯,8重量%的异戊二烯,以戊硫醇形式引入的10ppm的S,以噻吩形式引入的100ppm的S,溶剂是正庚烷。

[0165] 测试在3.5MPa的氢气恒压和45°C的温度下进行。通过气相色谱分析反应产物。

[0166] 催化活性以每分钟每克钯消耗的H₂的摩尔数表示,并报告在下表2中。

[0167] 表2:针对在硫的存在下的苯乙烯-异戊二烯混合物的加氢所测量的活性

催化剂	活性*	%/Ref**
C1 (不根据本发明)	0.43	85
C2 (不根据本发明)	0.51	100
C3 (不根据本发明)	0.53	104
C4 (根据本发明)	0.87	170
C5 (根据本发明)	0.92	180
C6 (根据本发明)	0.84	165
C7 (不根据本发明)	0.50	98

* 以 (摩尔H₂) / [分钟 × (钯的克数)] 表示

**%/Ref对应于换算成相对于其活性被定义为100%的参考催化剂C2获得的%的增益。

[0168] 对于相同的浸渍步骤而言,根据本发明的催化剂C5的活性比催化剂C2(不根据本发明)高约80%。

[0169] 此外,催化剂C5中的硫的存在对其催化活性没有影响。

[0170] 对于相同的浸渍步骤而言,根据本发明的催化剂C4的活性比催化剂C2(不根据本发明)高约70%。

[0171] 对于相同的浸渍步骤而言,根据本发明的催化剂C6的活性比催化剂C2(不根据本发明)高约65%。

[0172] 太高的比表面积 (参见催化剂C7) 或太低的比表面积 (参见催化剂C1) 均导致活性较差。

[0173] 此外,对于相同的比表面积而言(参见催化剂C3),珠粒形式的催化剂的活性也较低。

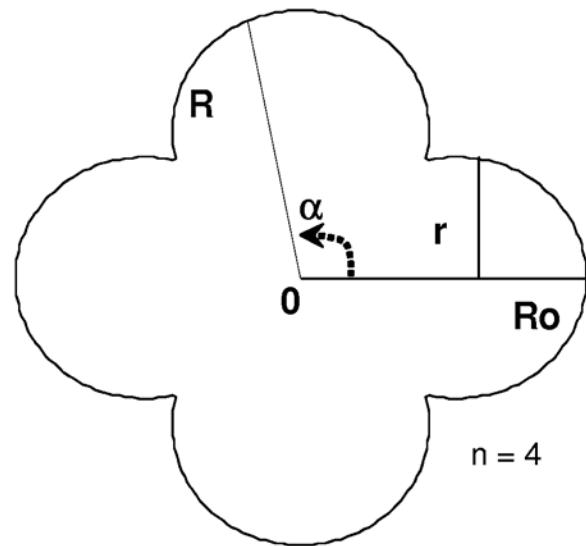


图 1