(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302399 B
(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380026975.5
(22)申请日 2013.04.05
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104302399 A
(43)申请公布日 2015.01.21
(30)优先权数据
1201492 2012.05.24 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2013/050755 2013.04.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/175085 FR 2013.11.28
(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-C.迪布吕埃尔 F.M.马凯斯莫塔 J.让维耶
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 周李军 万雪松
(51)Int.Cl.
B01J 37/02(2006.01)
B01J 23/44(2006.01)
B01J 23/755(2006.01)
B01J 37/16(2006.01)
B01J 37/20(2006.01)
C10G 45/40(2006.01)
C10G 45/36(2006.01)
(56)对比文件
DE 19757990 A1,1998.07.02,
CN 102407118 A,2012.04.11,
CN 101801525 A,2010.08.11,
WO 2012/029714 A1,2012.03.08,
审查员 孙迪波

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

制备基于VIII族金属且包含硅的催化剂的方法，和使用所述催化剂的选择性氢化方法

(57)摘要

描述了制备选择性氢化催化剂的方法，其中提供了包含金属形式的至少一种VIII族金属的催化剂前体，和由至少一种氧化物形成的至少一种载体，其中，所述方法的特征在于以下步骤：在液相中以及在还原性和/或惰性气氛存在下，将金属形式的所述催化剂前体与包含硅化合物的非极性溶剂接触，所述硅化合物选自包含至少一个Si-H键和至少一个Si-C键的硅烷、硅醇和环状硅氧烷。也描述了使用所述催化剂的选择性氢化过程。

CN 104302399 B

1.制备选择性氢化催化剂的方法,其中提供包含金属形式的一种VIII族金属的催化剂前体,和由一种氧化物形成的一种载体,所述VIII族金属为钯,所述载体为氧化铝,该方法特征在于实施以下步骤:在液相中以及在还原性和/或惰性气氛存在下,将金属形式的所述催化剂前体与包含硅化合物的非极性溶剂接触,所述硅化合物选自

- 包含至少一个Si-H键和至少一个Si-C键的硅烷,其与式$Si_xH_yR_z$对应,其中x为1至6的整数,y为1至2x+1的整数,和z为1至2x+1的整数,y+z的和为2x+2,R基团为单价烃基,对于每个单价烃基,其相同或不同,而且可选自饱和脂族基团、不饱和脂族基团、环烷基、芳基和芳基烷基,

- 硅醇,其与式$Si_x(OH)R_{2x+1}$对应,其中x为1-6的整数,且R为如上定义的基团,和

- 环状硅氧烷,其中主要的-Si-O-Si-O-链形成环且由$(R_2SiO)_n$单元组成,n为3-11的整数且R为如上限定的基团。

2.权利要求1的方法,其中n为3-8的整数。

3.权利要求1的方法,其中所述非极性溶剂选自脂族烃溶剂、环烃溶剂、部分饱和的汽油、衍生自选择性氢化过程的部分氢化流出物或这些溶剂的混合物。

4.权利要求3的方法,其中所述非极性溶剂为芳烃溶剂。

5.权利要求1或3的方法,其中所述硅化合物以0.01-10重量%硅的浓度存在于所述非极性溶剂中。

6.权利要求1或3的方法,其中所述接触步骤在20-200℃的温度下实施。

7.权利要求1或3的方法,其进一步包含以下步骤,所述步骤在接触步骤之前实施:

a) 其中将包含所述VIII族金属的至少一种前体的溶液浸渍到所述载体上的至少一个步骤,

b) 其中使来自步骤a)的经浸渍的载体干燥的至少一个步骤,

c) 其中将来自步骤b)的经干燥的载体煅烧的至少一个步骤,以至少获得氧化物形式的来自所述VIII族的所述金属,

d) 其中通过与还原性气体接触实施对来自步骤c)的经煅烧的载体的还原性处理的至少一个步骤,以至少获得金属形式的所述VIII族的所述金属。

8.权利要求7的方法,其中干燥步骤b)在20-160℃的温度下实施,煅烧步骤c)在150-800℃的温度下实施,且与还原性气体接触的还原性处理步骤d)在高于或等于50℃的温度下实施。

9.权利要求7的方法,其进一步包含步骤e),其中所述催化剂前体的钝化通过硫化合物实施,所述钝化步骤在煅烧步骤c)之后和所述催化剂前体的还原性处理步骤d)之前,或者在所述催化剂前体的还原性处理步骤d)之后,或所述接触步骤之后实施。

10.一种选择性氢化方法,其中放置根据权利要求1-9中任一项方法制备的选择性氢化催化剂与多不饱和烃的进料接触,所述多不饱和烃包含至少3个碳原子/分子且具有低于或等于250℃的终沸点。

11.权利要求10的方法,其中所述进料选自C3蒸汽裂化馏分、C4蒸汽裂化馏分、C5蒸汽裂化馏分和蒸汽裂化汽油,致使获得部分氢化流出物。

12.权利要求11的方法,其中所述部分氢化流出物的至少一部分在权利要求1的催化剂制备方法中用作非极性溶剂。

制备基于VIII族金属且包含硅的催化剂的方法,和使用所述催化剂的选择性氢化方法

发明领域

[0001] 本发明领域为选择性氢化过程。选择性氢化过程通过将大部分高不饱和化合物转化为相应的烯烃,同时避免完全饱和和因此形成相应烷烃,来允许油馏分的多不饱和化合物的转换。在蒸汽裂化汽油用作进料的情况下,选择性氢化也使得烯基芳族化合物能选择性氢化为芳族化合物。

[0002] 本发明的目的为提出一种当应用于存在于烃馏分(优选通过蒸汽裂化产生的馏分)中的不饱和烃化合物的选择性氢化过程时,表现更好的催化剂,尤其是在活性和选择性方面。本发明更特别地涉及制备所述催化剂的方法,以及使用所述催化剂的氢化过程。

现有技术

[0003] 选择性氢化催化剂通常基于元素周期表的VIII族金属,优选钯或镍。金属以沉积在载体上的金属颗粒的形式存在,其可为珠粒、挤出物形式或具有其它几何形状的形式的耐高温氧化物。载体中的金属含量、金属颗粒的大小和活性相的分布属于对催化剂活性和选择性重要的标准。

[0004] 这些催化剂通过使进料与这些催化剂接触用于选择性氢化过程,所述进料通常选自C3、C4或C5蒸汽裂化馏分和蒸汽裂化汽油,也称为热解汽油。选择性氢化的目的为将多不饱和化合物,尤其是乙炔和双烯化合物,选择性氢化为相应的烯烃。在蒸汽裂化汽油用作进料的情况下,选择性氢化也允许烯基芳族化合物选择性氢化为芳族化合物。

[0005] 如所有催化剂一样,选择性氢化催化剂被证明在一定污染物存在于烃馏分的影响下是脆弱的,尤其是通过蒸汽裂化产生的进料。

[0006] 蒸汽裂化进料的污染物之一为硅。虽然以低浓度存在于进料中,但它使这些进料的选择性氢化所用的催化剂毒化。特别地,参考用于蒸汽裂化汽油的选择性氢化的Pd基或Ni基催化剂,可从由工业设施排放的"失效"催化剂中回收5000ppm,或甚至1.5重量%的硅含量。

[0007] 许多篇研究报告了由于硅的催化剂毒化。论文"Reactions of Organosilicon Compounds on Metals : III. Selective Poisoning by Et_3SiH of Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation (有机硅化合物对金属的反应:III,通过催化氢化和脱氢产生的Et_3SiH选择性毒化)"(A.Molnar,I.Bucsi,M.Bartok,F.Notheisz,和G.V.Smith,Journal of Catalysis 98,386,(1986))描述了,例如,硅对VIII族金属基催化剂毒化作用,其显示为这些催化剂的减少的活性。论文"Modified Activities and Selectivities of Silated-oxidized-Reduced Pd and Pt catalysts (硅酸盐化-氧化-还原的Pd和Pt催化剂的修饰活性和选择性)"(G.V.Smith,S.Tjandra,M.Musoiu,T.Wiltowski,F.Notheisz,M.Bart,I.Hannus,D.Ostgard和V.Malhotra,Journal of Catalysis 161,441(1996))描述了相同的现象,并说明硅毒化的催化剂可通过氧化-还原处理再活化。使用的硅化合物为三乙基硅烷Et_3SiH或硅烷SiH_4,其在氢或惰性气氛下在高温

(250℃)不连续地(脉冲式)引入到催化剂上。

[0008] 然而,在某些情况下,在选择性氢化催化剂中存在硅化合物产生反应的有益影响。实际上,题为"Properties of Si-modified Pd catalyst for selective hydrogenation of acetylene (用于乙炔的选择性氢化的Si-修饰Pd催化剂的性质)"(E.W.Shin,C.H.Choi,K.S.Chang,Y.H.Na 和S.H.Moon,Catalysis Today 44,137(1998))的论文描述了,关于通过Pd基担载型催化剂将乙炔选择性氢化为乙烯,通过添加硅化合物修饰,增加乙烯选择性。通过化学气相淀积(CVD)实现硅添加,通过将SiH_4的量在250℃下不连续地引入氢气氛中,然后氧化。论文"Performance of Si-modified Pd catalyst in acetylene hydrogenation: catalyst deactivation behavior (在乙炔氢化中Si修饰的Pd催化剂的性能:催化剂失活行为)"(W.J.Kim,E.W.Shin,J.H.Kang,S.H.Moon,Applied Catalysis A: General 251,305(2003))描述了相同反应并公开了硅存在下Pd催化剂失活的减少。美国专利2006/0229478描述了基于Pd和La,并用硅化合物修饰的担载型催化剂,所述硅化合物例如SiH_4、$SiHEt_3$或苯硅烷,通过CVD方法引入。该催化剂在乙炔选择性氢化为乙烯时,显示了改进的乙烯选择性。

[0009] 也已知基于硅掺杂的VIII族金属的担载型催化剂,其适用于氢化处理反应(描述于例如专利WO 95/11753和EP 955089中)。在这些催化剂制备期间,通过在没有溶剂的情况下或在水和/或乙醇溶剂存在下硅化合物的浸渍,在液相中引入硅。在所有情况下,如此硅化的催化剂随后经受煅烧步骤,然后用于氢化处理。煅烧在氧化气氛下在150-600℃下进行。它们从而经历氧化。

[0010] 专利US 2012/0071700描述了用于不饱和烃氢化的担载型催化剂,所述担载型催化剂包含选自钯、铂、镍、铜和钌的至少一种活性金属组分和至少一种硅化合物。硅化合物可以在液相或气相中引入。其选自有机硅烷、有机硅氧烷、有机硅氮烷和有机氯硅烷。

[0011] 出乎意料地,本申请人发现通过在某些含硅分子帮助下和在特定条件下(尤其是在液相中和非极性溶剂存在下)的制备方法获得的选择性氢化催化剂,使选择性氢化反应中的这些催化剂的活性能大大地改进。本发明因此描述了新的催化剂类型,凭借它的特定制备方法,使要获得的催化剂能在选择性氢化中更有活性的同时保留它的升高的选择性。此外,对于一些硅化合物,同时观察到选择性提高。

[0012] 在液相中和在非极性溶剂存在下的接触具有适合于低挥发性的二氧化硅化合物的优点。此外,与在气相中的接触相比,获得对沉积的二氧化硅化合物的量的更好控制。

[0013] 本发明也涉及通过本发明的制备方法可获得的催化剂,以及使用根据本发明制备的催化剂的选择性氢化过程。

[0014] 发明详述

[0015] 更特别地,本发明涉及制备选择性氢化催化剂的方法,其中提供了包含金属形式的至少一种VIII族金属的催化剂前体,和由至少一种氧化物形成的至少一种载体,该方法特征在于实施以下步骤:在液相中以及在还原性和/或惰性气氛存在下,使金属形式的所述前体与包含硅化合物的非极性溶剂接触,且所述硅化合物选自包含至少一个Si-H键和至少一个Si-C键的硅烷、硅醇和环状硅氧烷。

[0016] 因此,由此制备的催化剂不需要后续的煅烧步骤。煅烧在此理解为在氧化性气氛中在150℃以上的温度下热处理。

[0017] 根据本发明制备的催化剂包含沉积在载体上的活性金属相，所述活性相包含元素周期表VIII族的至少一种金属，优选选自钯和镍。非常优选，所述VIII族金属为钯。

[0018] 所述VIII族金属为沉积在所述载体上的金属颗粒的形式。通常，所述催化剂中的VIII族金属含量为根据本发明方法制备的催化剂质量的0.01-50重量%，优选催化剂质量的0.05-30重量%。

[0019] 优选，当活性相包含钯时，在根据本发明的方法制备的所述催化剂中的钯含量有利地为催化剂质量的0.01-5重量%，优选为催化剂质量的0.05-2重量%，还更优选为催化剂质量的0.05-1重量%。

[0020] 优选，当活性相包含镍时，在根据本发明的方法制备的所述催化剂中的镍含量有利地为催化剂质量的1-50重量%，更优选为催化剂质量的5-40重量%，还更优选为催化剂质量的5-30重量%。

[0021] 所述催化剂的活性相可进一步包含选自VIII族金属、IB族金属和/或锡的至少一种另外的金属。另外的VIII族金属优选选自铂、钌和铑，以及钯(在镍基催化剂的情况下)和镍(在钯基催化剂的情况下)。另外的IB族金属有利地选自铜、金和银。所述另外的VIII族和/或IB族金属优选以代表催化剂质量的0.01-20重量%的含量存在，优选催化剂质量的0.05-10重量%，还更优选所述催化剂质量的0.05-5重量%。锡优选以代表催化剂质量的0.02-15重量%的含量存在，使得Sn/VIII族金属比率为0.01-0.2，优选0.025-0.055，还更优选0.03-0.05。

[0022] 当所述催化剂包含钯时，优选将钯沉积为载体颗粒外周的薄壳，像例如专利FR 2922784所描述。在该催化剂中的钯含量为0.05-2重量%且钯的至少80重量%分布在载体外周的壳中。该壳的厚度通常为10-1000μm，优选20-600μm，还更优选20-200μm。

[0023] 尤其优选的催化剂描述于专利FR2922784且包含薄壳及金属形式的钯，所述催化剂包含选自碱金属和碱土金属的至少一种金属、包含选自二氧化硅、氧化铝和氧化硅-氧化铝的至少一种耐高温氧化物的多孔载体，其中所述多孔载体的比表面积为50-210m^2/g，催化剂的钯含量为0.05-2重量%，钯的至少80重量%分布在载体外周的壳中，所述壳的厚度为20-200μm，金属分散度D为25%-70%，壳中的钯颗粒密度为1500-4100钯颗粒/μm^2，催化剂中碱金属和/或碱土金属的含量总和为0.05-5重量%且所述碱金属和/或碱土金属均匀分布遍及载体，系数R为0.8-1.2，所述系数R在FR 2922784中定义。

[0024] 所述活性相沉积其上的载体有利地由至少一种耐高温氧化物形成，所述耐高温氧化物优选选自根据元素周期表CAS符号的IIA、IIIB、IVB、IIIA和IVA族金属的氧化物。所述载体优选由选自氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化铈(CeO_2)和二氧化锆(ZrO_2)的至少一种简单氧化物形成。所述载体优选选自氧化铝、二氧化硅和氧化硅-氧化铝。非常优选，所述载体为氧化铝。

[0025] 载体的孔体积通常为0.1cm^3/g-1.5cm^3/g，优选0.5cm^3/g-1.3cm^3/g。

[0026] 载体的比表面积通常为10m^2/g-250m^2/g，优选30m^2/g-220m^2/g。

[0027] 所述多孔载体有利地为珠粒、挤出物、丸粒或不规则的非球形附聚物的形式，其具体形式可能为压碎步骤的结果。非常有利地，所述载体为珠粒或挤出物的形式。

[0028] 根据本发明，将硅引入到催化剂前体的步骤在还原性和/或惰性气氛存在下并通过将包含至少一种VIII族金属的担载型催化剂前体放置为与包含硅化合物的非极性溶剂

接触来实施，所述硅化合物选自包含至少一个Si-H键和至少一个Si-C键的硅烷、硅醇和环状硅氧烷。

[0029] 根据第一变体，硅化合物可选自包含至少一个Si-H键和至少一个Si-C键的硅烷。所述硅烷优选与式$Si_xH_yR_z$对应，其中x为1至6的整数，y为1至2x+1的整数，和z为1至2x+1的整数，y+z的和为2x+2。R基团为单价烃基，对于每个价态，其相同或不同，而且可选自饱和脂族基团、不饱和脂族基团、环烷基、芳基和芳基烷基。硅烷优选与式$Si_xH_yR_z$对应，其中x为1-3的整数，优选x等于1。

[0030] “饱和脂族基团”理解为是指，对于R，具有1-15个碳原子、优选1-10个碳原子和更优选1-4个碳原子的直链或支化烃链。饱和脂族基团优选选自甲基、乙基、包含正丙基和异丙基的丙基、包含正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基的丁基和更优选选自甲基和乙基。

[0031] “不饱和脂族基团”理解为是指，对于R，具有1-15个碳原子、优选1-10个碳原子和更优选1-4个碳原子的直链或支化烃链。优选的不饱和脂族基团有利地选自乙烯基、烯丙基和甲代烯丙基。

[0032] “环烷基”理解为是指，对于R，优选具有3-10个碳原子的饱和环烃基，尤其是环戊基或环己基。

[0033] “芳基”理解为是指，对于R，优选具有6-20个碳原子的单环或二环芳基，优选为苯基或萘基。

[0034] “芳基烷基”理解为是指，对于R，带有单环芳环的直链或支化烃基，具有7-12个碳原子，脂肪链包含1-6个碳原子。优选的芳基烷基为苄基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基。

[0035] 更特别地，硅化合物可选自三甲基硅烷、三乙基硅烷、三丙基硅烷、三丁基硅烷、甲基二乙基硅烷、甲基二丙基硅烷、甲基二丁基硅烷、二甲基乙基硅烷、二甲基丙基硅烷、二甲基丁基硅烷、乙基二丙基硅烷、乙基二丁基硅烷、二乙基丙基硅烷、二乙基丁基硅烷、丙基二丁基硅烷、二丙基丁基硅烷、二甲基苯基硅烷、二甲基环己烷硅烷、二乙基苯基硅烷、甲基乙基苯基硅烷、甲基二苯基硅烷、乙基二苯基硅烷、甲基硅烷、乙基硅烷、丙基硅烷、丁基硅烷、二甲基硅烷、二乙基硅烷、二丙基硅烷、二丁基硅烷、甲基乙基硅烷、甲基丙基硅烷、甲基丁基硅烷、乙基丙基硅烷、乙基丁基硅烷、丙基丁基硅烷、甲基二硅烷、二甲基二硅烷、三甲基二硅烷、四甲基二硅烷、五甲基二硅烷、乙基二硅烷、二乙基二硅烷、三乙基二硅烷、四乙基二硅烷、五乙基二硅烷、丙基二硅烷、二丙基二硅烷、三丙基二硅烷、四丙基二硅烷、五丙基二硅烷、丁基二硅烷、二丁基二硅烷、三丁基二硅烷、四丁基二硅烷、五丁基二硅烷、甲基三硅烷、二甲基三硅烷、三甲基三硅烷、四甲基三硅烷、五甲基三硅烷、六甲基三硅烷、七甲基三硅烷、乙基三硅烷、二乙基三硅烷、三乙基三硅烷、四乙基三硅烷、五乙基三硅烷、六乙基三硅烷或七乙基三硅烷。尤其优选三乙基硅烷。

[0036] 根据另一个变体，硅化合物可选自硅醇。硅醇理解为是指包含直接与羟基结合的至少一个硅原子的化合物。硅醇优选包含仅一个羟基和对应于式$Si_x(OH)R_{2x+1}$，其中x为1-6的整数且R为如上限定的基团。硅烷对应于式$Si_x(OH)R_{2x+1}$，其中x为1-3的整数，优选x等于1。R优选为选自以下基团：甲基、乙基、包含正丙基和异丙基的丙基、包含正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基的丁基，和非常优选选自甲基和乙基。

[0037] 更特别地，硅化合物可选自三甲基硅醇、三乙基硅醇、三丙基硅醇、三丁基硅醇、甲基二乙基硅醇、甲基二丙基硅醇、甲基二丁基硅醇、二甲基乙基硅醇、二甲基丙基硅醇、二甲

基丁基硅醇、乙基二丙基硅醇、乙基二丁基硅醇、二乙基丙基硅醇、二乙基丁基硅醇、丙基二丁基硅醇、二丙基丁基硅醇、二甲基苯基硅醇、二甲基环已烷硅醇、二乙基苯基硅醇、甲基乙基苯基硅醇、甲基二苯基硅醇和乙基二苯基硅醇。尤其优选三乙基硅醇。

[0038] 根据另一个变体，硅化合物可选自环状硅氧烷。环状硅氧烷是指以下硅氧烷：其中主要的-Si-O-Si-O-链形成环且由$(R_2SiO)_n$单元组成，n为3-11的整数，优选3-8且R为如上限定的基团。优选，R为甲基。

[0039] 更特别地，硅化合物可选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷和十六甲基环八硅氧烷。尤其优选八甲基环四硅氧烷。

[0040] 非极性溶剂优选选自烃熔剂，例如脂族烃溶剂，如已烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷，环烃溶剂例如环已烷，芳烃溶剂例如苯、甲苯或二甲苯，部分饱和的汽油，衍生自随后实施的选择性氢化过程的部分氢化流出物，或它们的混合物。庚烷、部分饱和的汽油或衍生自随后实施的选择性氢化过程的部分氢化流出物。

[0041] 硅化合物优选以0.01-10重量%硅的浓度存在于非极性溶剂，优选0.1-10重量%硅，优选0.5-8重量%硅，还更优选1-5重量%硅。

[0042] 优选地，接触步骤在20-200℃的温度下实施，优选20℃-180℃，还更优选50-180℃。压力通常在大气压力和选择性氢化过程将进行的压力之间，即0.3-6.5MPa。

[0043] 担载型催化剂前体与包含硅化合物的极性溶剂的接触时间有利地为大于15分钟，优选大于1小时，如果反应在不连续的(间歇)系统中实施；通常为5小时。在连续系统条件下用于固定式反应器的情况下，每小时空速(HSV)定义为进料体积/催化剂体积/小时，有利地为0.1-10h^{-1}，优选0.2-5h^{-1}，还更优选为1-5h^{-1}。

[0044] 将催化剂前体放置为与包含硅化合物的极性溶剂在还原性气氛存在下(例如，在纯的或稀释的氢存在下)和/或惰性气氛存在下(例如在氮存在下)接触。

[0045] 由此制备的催化剂无需后续煅烧步骤。在此，煅烧理解为是指在氧化气氛下热处理至150℃以上的温度。

[0046] 在本发明的制备方法的末尾获得的催化剂有利地直接在所述硅引入步骤的末尾使用，在实施烃进料转化的反应单元中，特别是在实施多不饱和烃进料的选择性氢化的反应单元中。根据本发明的方法制备的所述催化剂还可储存在空气中，然后在使用之前还原。然后在还原性气体流中实施还原，优选在纯的或稀释的氢中，在高温下，优选高于或等于2小时。

[0047] 本发明的硅引入方法在以金属(或还原)形式存在的担载型催化剂前体上进行。金属形式理解为存在于载体上的金属至少部分，和优选大部分为零氧化态。

[0048] 硅引入步骤之前可为本领域技术人员已知的制备选择性氢化催化剂的常规步骤。

[0049] 因此，根据优选的变体，制备催化剂的方法进一步包含以下步骤，所述步骤在接触步骤之前实施：

[0050] a) 其中将包含所述VIII族金属的至少一种前体的溶液浸渍到所述载体上的至少一个步骤，

[0051] b) 其中使来自步骤a)的经浸渍的载体干燥的至少一个步骤，

[0052] c) 其中将来自步骤b)的所述经干燥的载体锻烧的至少一个步骤，以至少获得氧

化物形式来自所述VIII族的所述金属，

[0053] d) 其中通过与还原性气体接触实施对来自步骤c)的经锻烧的载体的还原性处理的至少一个步骤，以至少获得金属形式的所述VIII族的所述金属。

[0054] 制备方法可进一步包含步骤e)，其中催化剂前体的钝化用硫化合物实施。该钝化可在煅烧步骤c)之后而且在催化剂前体的还原性处理步骤d)之前，或在催化剂前体的还原性处理步骤d)之后，乃至在硅引入步骤之后实施。

[0055] 用于制备金属形式的担载型催化剂前体的不同步骤a)、b)、c)、d)和e)描述如下。

[0056] 浸渍步骤

[0057] 浸渍步骤a)可通过本领域技术人员熟悉的所有方法实施。特别地，步骤a)可通过浸渍至过量或通过干浸渍实施。所述浸渍可以单一浸渍或多个连续的浸渍实施。

[0058] 所述步骤a)优选通过干浸渍实施，其由以下组成：将载体放置为与含水或有机溶液(例如乙醇溶剂)接触，使用的体积等于要浸渍的载体的孔体积。

[0059] 当在有机溶液中引入时，所述VIII族金属前体为，例如所述VIII族金属的草酸盐或乙酸盐。所述VIII族金属前体优选在水溶液中引入，例如以硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、氯化物、草酸盐、氢氧化物或可溶于水溶液的任何其它无机衍生物的形式。

[0060] 在所述VIII族金属为钯的情况下，用于水相的钯前体有利地为选自硝酸钯、氯化钯、硫酸钯的前体，优选硝酸钯前体。

[0061] 在所述VIII族金属为镍时，在水相中使用的镍前体有利地为选自硝酸镍、氯化镍、碳酸镍、乙酸镍和氢氧化镍的前体，优选硝酸镍前体。

[0062] 当要获得壳中的钯基催化剂时，使用例如胶体浸渍法，例如在FR 2922784中描述的，和据此通过以下制备氧化钯或氢氧化钯在水相中的胶体悬浮液：将包含选自优选为氢氧化钠的碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的至少一种氢氧化物的水溶液1与包含至少一种钯盐前体的水溶液2混合，将溶液2然后溶液1倒入设备中或将溶液1和2同时倒入设备中，然后所述胶体悬浮液用于浸渍载体。

[0063] 干燥步骤

[0064] 得自步骤a)的经浸渍载体的干燥步骤b)优选根据本发明的制备方法优选在20-160℃的温度下实施，优选20-130℃。干燥步骤b)优选在1-24小时的时间内实施，优选1-20小时。干燥在空气或在惰性气氛(例如氮)下实施。

[0065] 煅烧步骤

[0066] 在干燥步骤b)末尾，载体的煅烧步骤c)在150-800℃的温度下实施，优选250-600℃和非常优选300-600℃。通常，所述煅烧在空气中实施。优选在1-6小时的时间内。在所述步骤c)的末尾获得的催化剂前体为氧化物状态。

[0067] 还原步骤

[0068] 在将硅引入至催化剂前体和后续用于催化反应器和执行选择性氢化过程之前，催化剂前体至少经受还原性处理步骤d)，通过与还原性气体例如与纯的或稀释的氢在高温下(通常高于或等于50℃)接触大于或等于2小时的时间。该处理使得所述前体能够被活化并形成零价态的金属特别是VIII族金属的颗粒。所述还原性处理可在原位或易位实施，即在催化剂进料至选择性氢化催化剂之前。所述还原性处理步骤d)可对已经或还未经历钝化步骤e)的催化剂前体执行。

[0069] 钝化步骤

[0070] 本发明的制备方法可包含用硫化合物将催化剂前体钝化的步骤e)，该步骤e)可在煅烧步骤c)之后并且在催化剂前体的还原性处理步骤d)之前，或在催化剂前体的还原性处理步骤d)之后，或在接触步骤之后进行。硫钝化步骤使得催化剂的选择性改进。

[0071] 当钝化步骤e)在煅烧步骤c)之后并且在催化剂前体的还原性处理步骤d)之前实施时，步骤e)优选易位进行，也就是说，在催化剂进料至选择性氢化反应单元之前。所述步骤e)通过本领域技术人员已知的实施方法进行，尤其例如通过实施专利EP 0466567、US 5153163、FR 2676184、WO 2004/098774或EP 0707890描述的方法之一。所述步骤e)优选如下进行：通过将在实施步骤c)的末尾获得的催化剂前体放置为与包含至少一种有机还原剂和至少一种硫化合物的至少一种溶液接触。所述步骤e)更优选如下进行：通过用所述溶液浸渍在执行步骤c)的末尾获得的催化剂前体。存在于所述溶液的有机还原剂选自例如甲酸、乙醇、甲醇、甲酸乙酯和甲酸甲酯。存在于所述溶液中的硫化合物例如为式HO-R1-S-S-R2-OH的化合物(其中R1和R2可为任何类型的有机基团)，例如二乙醇二硫化物(DEODS)，或式R-S(n)-R'的多硫化物有机化合物，其中R和R'为有机基团且n为3-20，例如十二烷基多硫化物。引入的硫的量使得通过硫钝化的催化剂包含0.2-2重量%硫。引入的有机还原剂的量使得钝化的催化剂包含100ppm(百万分率)和50重量%的所述还原剂。在所述硫化合物引入到催化剂以后，所述催化剂前体然后经受在100-200℃温度下实施的热处理30分钟-3小时的持续时间。

[0072] 当钝化步骤e)在催化剂前体的还原处理步骤d)之后，或在硅引入步骤之后实施时，步骤e)优选原位进行，即在进行选择性氢化反应的相同反应器中。所述钝化步骤通过在将所述催化剂前体与包含硅化合物的非极性溶剂接触之前或之后注射至少一种硫化合物来进行。硫化合物选自例如以下化合物：噻吩、噻吩烷、烷基单硫化物例如二甲基硫、二乙基硫、二丙基硫和丙基甲基硫。

[0073] 选择性氢化过程

[0074] 本发明还涉及每分子包含至少3个碳原子且具有低于或等于250℃的终沸点的多不饱和烃进料的选择性氢化方法，通过将所述进料放置为至少与根据本发明的制备方法制备的催化剂接触。

[0075] 在选择性氢化过程中处理的多不饱和烃进料优选选自C3蒸汽裂化馏分、C4蒸汽裂化馏分、C5蒸汽裂化馏分和也被称为热解汽油的蒸汽裂化汽油。所有这些馏分和这些蒸汽裂化汽油每分子包含至少3个碳原子并具有低于或等于250℃的终沸点。更确切地说，存在于所述经处理的进料中的所述多不饱和烃特别是包含至少一个炔官能(即，至少一个三键)和/或至少一个二烯官能(即，至少两个双键)的化合物。特别地，所述多不饱和烃进料可包含至少一种类型的每分子包含炔官能团和二烯官能团两者的化合物。所述热解汽油进料可另外包含烯基芳族化合物。

[0076] 用于转化烃的方法，例如蒸汽裂化方法，要根据使用按照本发明制备的催化剂的选择性氢化过程处理的所述烃进料的优选来源在高温下操作并产生各种各样的单不饱和分子，例如丙烯、直链丁烯、异丁烯和戊烯，以及包含高达15个碳原子的单不饱和分子。具有多个双键和/或至少一个三键的多不饱和化合物也相应形成，特别是乙炔、丙二烯和甲基乙炔(或丙炔)、1,2-丁二烯和1,3-丁二烯、丁炔、乙烯基乙炔、乙基乙炔、戊二烯以及存在于蒸

汽裂化汽油中的其它多不饱和化合物，特别是苯乙烯和茚化合物。

[0077] 所有这些多不饱和化合物必须消除，以使得在石油化工过程中例如聚合或精炼过程中能使用这些不同馏分。

[0078] C3蒸汽裂化馏分，有利地用于本发明的选择性氢化方法的实施，其具有例如以下平均组成：约90重量%丙烯、约3-8重量%丙二烯和甲基乙炔，剩余物基本为丙烷。某些C3馏分中，还可存在0.1-2重量%的C2化合物和C4化合物。

[0079] C4蒸汽裂化馏分，有利地用于本发明的选择性氢化方法的实施，其具有例如以下平均组成：1重量%丁烷、46.5重量%丁烯、51重量%丁二烯、1.3重量%乙烯基乙炔(VAC)和0.2重量%丁炔。某些C4馏分中，还可存在0.1-2重量%的C3化合物和C5化合物。

[0080] C5蒸汽裂化馏分，有利地用于本发明的选择性氢化方法的实施，其具有例如以下平均组成：21重量%戊烷、45重量%戊烯、34重量%戊二烯。

[0081] 蒸汽裂化汽油或热解汽油，有利地用于本发明的选择性氢化方法的实施，对应于沸点通常在0℃-250℃，优选10℃-220℃的烃馏分。存在于所述蒸汽裂化汽油中的多不饱和烃，特别是双稀烃化合物(丁二烯、异戊二烯、环戊二烯等)、苯乙烯化合物(苯乙烯、α-甲基苯乙烯等)和茚化合物(茚等)。蒸汽裂化汽油通常包含C5-C12馏分，具有微量的C3、C4、C13、C14和C15(例如这些馏分分别为0.1-3重量%)。例如，蒸汽裂化汽油可有利地存在以下分布，取决于存在于烃进料化合物中的化学官能(按重量%计)：

[0082] -链烷烃+环烷烃：10-25

[0083] -芳族化合物：50-70

[0084] -单烯烃：5-20

[0085] -双烯烃：10-25

[0086] -烯基芳族化合物：2-10

[0087] -硫5-500ppm。

[0088] 本发明的选择性氢化方法目的为消除存在于要氢化的所述进料中的多不饱和烃，通过将所述多不饱和烃转化为相应的烯烃，同时避免所述烃完全饱和，以避免形成相应烷烃。

[0089] 例如，当所述进料为C3馏分时，本发明的选择性氢化方法目的为选择性氢化丙二烯和甲基乙炔。在C4馏分的情况下，目的为消除丁二烯、乙烯基乙炔(VAC)和丁炔，在C5馏分的情况下，目的为消除戊二烯。当所述进料为蒸汽裂化汽油时，本发明的选择性氢化方法目的为将存在于待处理的所述进料中的所述多不饱和烃选择性氢化，致使双烯烃化合物部分氢化为单烯烃并且苯乙烯和茚化合物部分氢化为相应的芳族化合物。

[0090] 本发明的选择性氢化方法的工艺实施如下实现：例如，通过采用上升或下降流将多不饱和烃进料和氢注入到至少一个固定床反应器中。所述反应器可为恒温或绝热类型。优选绝热反应器。多不饱和烃进料可有利地通过衍生自其中发生选择性氢化反应的所述反应器的流出物在位于反应器入口和出口之间的反应器不同点处的一个或多个再注射来稀释。本发明的选择性氢化方法的工艺实施还可有利地通过至少植入根据本发明的方法制备的所述催化剂来实现，该催化剂负载在反应性蒸馏塔或反应器-交换器中。氢通量可与要氢化的进料同时和/或在反应器的不同点引入。

[0091] 在进料为C3蒸汽裂化馏分、C4蒸汽裂化馏分、C5蒸汽裂化或蒸汽裂化汽油的情况

下，本发明的选择性氢化过程在液相中在以下操作条件下实施：总压为0.3MPa-6.5MPa，更优选1-5MPa，温度20-250℃，而氢/(要氢化的多不饱和烃)的摩尔比为0.1-4，优选1-2。在这些条件下确定的每小时空速(定义为体积流速与每小时催化剂体积的比率)通常为0.2-100h^{-1}。在蒸汽裂化汽油的情况下，每小时空速通常为0.5-20h^{-1}，优选1-10h^{-1}且更优选2-10h^{-1}。

[0092] 本发明通过随后的实施例说明，然而，不因此受限于其范围。这些实施例显示了，根据本发明制备的催化剂在选择性氢化反应中的活性增加，和对于其中一些，选择性的增加。

[0093] 实施例1(对比)：参考催化剂A的制备

[0094] 市售可得的Pd/氧化铝催化剂(LD265，Axens)用作参考催化剂。所述市售催化剂具有等于0.3重量%的钯含量、等于70m^2/g的比表面积和等于0.6cm^3/g的总孔体积，粒径为2-4mm。

[0095] 所述市售催化剂经压碎并筛选以保留仅200-355微米的颗粒尺寸。1g量的该市售催化剂在氢气流速为1NL/h的氢流中，在150℃下处理2小时，且温度坡道上升为300℃/h。由此获得的还原样品表示为催化剂A。其直接引入到高压釜中，用于实施例12中描述的氢化测试，在140ml的庚烷中，在完全无空气接触下。

[0096] 实施例2(根据本发明)：通过与三乙基硅烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂B

[0097] 在实施例1中描述的金属形式的催化剂A引入到高压釜中用于氢化测试，在140mL的庚烷中并且在完全无空气接触下。5.7mL量的三乙基硅烷($SiH(C_2H_5)_3$，CAS编号617-86-7)引入到庚烷中以获得等于约1重量%的硅浓度。高压釜然后密封，吹扫，然后在10巴(1MPa)氢下加压，并使温度达到50℃。保持该温度5小时，带搅拌(1600转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂B。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0098] 实施例3(根据本发明)：通过与三乙基硅烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂C

[0099] 该制备与实施例2中描述的相同，不同之处在于三乙基硅烷的浓度。17.4mL量的三乙基硅烷引入到庚烷中，以获得等于约3重量%的硅浓度。由此获得的催化剂表示为催化剂C。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0100] 实施例4(根据本发明)：通过与三乙基硅醇在庚烷中的溶液接触制备催化剂D

[0101] 在实施例1中描述的金属形式的催化剂A引入到高压釜中用于氢化作用测试，在140mL的庚烷中并且在完全无空气接触下。5.3mL量的三乙基硅醇($SiOH(C_2H_5)_3$，CAS编号597-52-4)引入到庚烷中以获得等于约1重量%的硅浓度。高压釜然后密封，吹扫，然后在10巴(1MPa)氢下加压，并使温度达到50℃。保持该温度5小时，带搅拌(1600转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂D。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0102] 实施例5(根据本发明)：通过与三乙基硅醇在庚烷中的溶液接触制备催化剂E

[0103] 该制备与实施例4中描述的相同，不同之处在于三乙基硅醇的浓度。16.6mL量的三乙基硅醇引入到庚烷中，以获得等于约3重量%的硅浓度。由此获得的催化剂表示为催化剂E。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0104] 实施例6(根据本发明)：通过与三乙基硅醇在庚烷中的溶液接触制备催化剂F

[0105] 该制备与实施例4中描述的相同，不同之处在于三乙基硅醇的浓度。28.3mL量的三乙基硅醇引入到庚烷中，以获得等于约5重量%的硅浓度。由此获得的催化剂表示为催化剂

F。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0106] 实施例7(根据本发明):通过与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂G

[0107] 实施例1中描述的金属形式的催化剂A引入到高压釜中用于氢化测试,在140mL的庚烷中并且在完全无空气接触下。2.7mL量的八甲基环四硅氧烷($C_8H_{24}O_4Si_4$,CAS编号556-67-2)引入到庚烷中以便获得等于约1重量%的硅浓度。高压釜然后密封,吹扫,然后在10巴(1MPa)氢下加压,并使温度达到50℃。保持该温度5小时,带搅拌(1600转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂G。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0108] 实施例8(根据本发明):通过与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂H

[0109] 该制备与实施例7中描述的相同,不同之处在于与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触的操作条件。高压釜在10巴(1MPa)氢下加压,并使温度达到70℃。该温度保持7小时,带搅拌(1000转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂H。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0110] 实施例9(根据本发明):通过与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂I

[0111] 该制备与实施例7中描述的相同,不同之处在于与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触的操作条件。高压釜在30巴(3MPa)氢下加压,并使温度达到180℃。该温度保持17小时,带搅拌(1000转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂I。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0112] 实施例10(对比):通过与二甲氧基二甲基硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂J

[0113] 在实施例1中描述的金属形式的催化剂A引入到高压釜中用于氢化测试,在140mL的庚烷中并且在完全无空气接触下。4.7mL量的二甲氧基二甲基硅氧烷($Si(CH_3)_2(OCH_3)_2$,CAS编号1112-39-6)引入到庚烷中以获得等于约1重量%的硅浓度。高压釜然后密封,吹扫,然后在10巴(1MPa)氢下加压,并使温度达到50℃。保持该温度5小时,带搅拌(1600转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂J。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0114] 实施例11(对比):通过与六甲基二硅烷在庚烷中的溶液接触制备催化剂K

[0115] 在实施例1中描述的金属形式的催化剂A引入到高压釜中用于氢化测试,在140mL的庚烷中并且在完全无空气接触下。0.8mL量的六甲基二硅烷($Si_2(CH_3)_6$,CAS编号1450-14-2)引入到庚烷中以获得等于约0.2重量%的硅浓度。高压釜然后密封,吹扫,然后在10巴(1MPa)氢下加压,并使温度达到50℃。保持该温度5小时,带搅拌(1600转/分钟)。由此获得的催化剂表示为催化剂K。其直接用于实施例12描述的氢化测试。

[0116] 实施例12(根据本发明):1,3-丁二烯氢化的催化测试

[0117] 采用1,3-丁二烯氢化过程,连续地评价根据以上实施例制备的催化剂的催化性质。1,3-丁二烯的选择性氢化导致丁烯的三种异构体的混合物(1-丁烯、顺-2-丁烯和反-2-丁烯),该氢化构成期望的反应。完全氢化1,3-丁二烯产生丁烷,其通过不期望的不利反应产生。

[0118] 氢化1,3-丁二烯在搅拌极佳的"Grignard"反应器中实施,所述反应器由250-mL不

锈钢高压釜组成，装有机械搅拌器。在液相中，在氢的10巴(1MPa)恒压下，在17℃温度和1600转/分钟的搅拌下实施氢化。溶剂为庚烷(140mL)且进料由7g 1,3-丁二烯组成。在时间过程中氢的消耗会导致在反应器上游放置的瓶储器中压力损失。反应产物通过气相色谱分析。

[0119] 催化活性表示为每秒和每摩尔Pd消耗的H_2摩尔数。剩余活性定义为通过与包含硅化合物的溶液接触制备的催化剂的活性与参考催化剂活性的比率。100以上的剩余活性说明测试催化剂比参考催化剂更有活性。相反，剩余活性低于100说明测试催化剂活性低于参考催化剂。根据以上实施例制备的催化剂的剩余活性在表1中给出。

[0120]

催化剂	使用的硅化合物	剩余活性(%)
A (参考)	---	100
B	三乙基硅烷-1重量%硅	128
C	三乙基硅烷-3重量%硅	222
D	三乙基硅醇 - 1重量% Si	126
E	三乙基硅醇 - 3重量% Si	186
F	三乙基硅醇 - 5重量% Si	144
G	八甲基环四硅氧烷 - 50℃	149
H	八甲基环四硅氧烷 - 70 ℃	248
I	八甲基环四硅氧烷 - 180 ℃	176
J	二甲氧基二甲基硅氧烷	71
K	六甲基二硅烷	97

[0121] 表1:根据以上实施例制备的催化剂的剩余活性

[0122] 通过与三乙基硅烷在庚烷中的溶液接触制备的催化剂B和C因此比参考催化剂更有活性。通过与三乙基硅醇在庚烷中的溶液接触制备的催化剂D、E和F相似地比参考催化剂更有活性。通过与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备的催化剂G、H和I也比参考催化剂更有活性。

[0123] 相反，通过分别与二甲氧基二甲基硅氧烷(非环状硅氧烷)在庚烷中的溶液和六甲基二硅烷(不包含Si-H键的硅烷)在庚烷中的溶液接触制备的催化剂J和K比参考催化剂具有较低的活性。

[0124] 这些结果证明不是所有含硅分子使得催化剂活性能够改进。

[0125] 对于丁烯形成的选择性基于反应介质中不同反应产物的含量来限定，如下：

[0126] $$选择性=\frac{1But+cis2But+trans2But}{1But+cis2But+trans2But+nC4}$$

[0127] 1But,1-丁烯的质量含量，

[0128] cis2But,顺-2-丁烯的质量含量，

[0129] trans2But,反-2-丁烯的质量含量

[0130] nC4,丁烷的质量含量

[0131] 选择性随着丁烷形成减少而提高。

[0132] 对于99%的1,3-丁二烯转化率(转化率定义为反应的1,3-丁二烯的量与1,3-丁二

烯的初始量的比率)评价选择性。根据以上实施例制备的催化剂的选择性在表2中给出。

[0133]

催化剂	使用的硅化合物	选择性(%)
A (参考)	---	85.5
C	三乙基硅烷- 3重量% Si	86
E	三乙基硅醇- 3重量% Si	94
H	八甲基环四硅氧烷 - 70 ℃	86
I	八甲基环四硅氧烷- 180 ℃	88

[0134] 表2:根据以上实施例制备的催化剂的选择性

[0135] 通过分别地与三乙基硅烷在庚烷中的溶液和八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备的催化剂C和H显示对丁烯形成的选择性非常轻微地大于参考催化剂,而它们比参考催化剂的活性高得多(参照表1)。

[0136] 利用通过在180℃下与八甲基环四硅氧烷在庚烷中的溶液接触制备的催化剂I,然后利用通过与三乙基硅醇在庚烷中的溶液接触制备的催化剂E,选择性进一步提高,两种催化剂I和E相似地比参考催化剂的活性高得多(参照表1)。