



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245137 B

(45)授权公告日 2017.07.04

(21)申请号 201380012595.6

(22)申请日 2013.03.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104245137 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据
13/414,544 2012.03.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/028597 2013.03.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/134065 EN 2013.09.12

(73)专利权人 切弗朗菲利浦化学公司
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 T-T·P·张 J·贝格迈斯特
S·L·凯利

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.
B01J 37/18(2006.01)
B01J 37/24(2006.01)
B01J 21/04(2006.01)
B01J 23/44(2006.01)
B01J 23/50(2006.01)
B01J 23/56(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
B01J 37/00(2006.01)

审查员 马剑峰

权利要求书3页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

选择性加氢催化剂及其制造和使用方法

(57)摘要

一种组合物,其包括挤出的无机载体和至少一种催化活性金属,该挤出的无机载体包括金属或非金属氧化物,其中所述挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布,其中所述孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值,其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值,和其中大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的约5%包含在孔径的第一个峰内。

1. 一种组合物,其包括:

挤出的无机载体,其包括金属氧化物;和

至少一种催化活性第10族金属,

其中所述挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布;其中所述孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值;其中第一个峰具有大于1,000nm至6,000nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于120nm的孔径的第二个最大值;其中大于或等于所述挤出的无机载体的所述总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内;其中所述组合物具有0.1cc/g至0.6cc/g的总孔容,通过微分汞压入确定;其中所述组合物具有5m²/g至15m²/g的表面积;并且其中所述金属氧化物基本上由 α 氧化铝组成。

2. 权利要求1所述的组合物,其中在第一个峰的第一个最大值和第二个峰的第二个最大值之间的距离为400nm至3,900nm。

3. 权利要求1所述的组合物,其中所述第一个峰是非高斯的,并且具有大于第二个峰的半高峰宽度的半高峰宽度。

4. 权利要求1所述的组合物,其进一步包括卤化物。

5. 权利要求1所述的组合物,其进一步包括第1B族金属。

6. 权利要求1所述的组合物,其进一步包括氯化物。

7. 一种制备加氢催化剂的方法,其包括:

挤出包括金属氧化物、成孔剂和水的混合物以形成挤出物;

干燥所述挤出物以形成干燥的挤出物;

煅烧所述干燥的挤出物以形成煅烧的挤出物;

使所述煅烧的挤出物与含氯化合物接触以形成氯化的挤出的无机载体;

降低所述氯化的挤出的无机载体中氯化物的量以形成清洁的氯化的挤出的无机载体;

和

使所述清洁的氯化的挤出的无机载体与催化活性第10族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂,其包括:

所述清洁的氯化的挤出的无机载体,其包括所述金属氧化物;和所述催化活性第10族金属和第1B族金属,

其中所述清洁的氯化的挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布;其中所述清洁的氯化的挤出的无机载体的所述孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值,其中第一个峰具有大于1,000nm至6,000nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于120nm的孔径的第二个最大值;其中大于或等于所述清洁的氯化的挤出的无机载体的所述总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内;并且其中所述加氢催化剂具有0.1cc/g至0.6cc/g的总孔容,通过微分汞压入确定;其中所述加氢催化剂具有5m²/g至15m²/g的表面积;并且其中所述挤出物基本上由 α 氧化铝组成。

8. 一种加氢催化剂,其包括:

挤出的无机载体,其包括金属氧化物;和

至少一种催化活性第10族金属,

其中所述挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布;其中所述孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值;其中第一个峰具有大于1,000nm至6,000nm的孔径的第一

个最大值,和第二个峰具有小于120nm的孔径的第二个最大值;其中大于或等于所述挤出的无机载体的所述总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内;其中所述加氢催化剂具有0.1cc/g至0.6cc/g的总孔容,通过微分汞压入确定;并且其中所述无机载体具有 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积;并且其中所述挤出的无机载体基本上由 α 氧化铝组成。

9.一种制备加氢催化剂的方法,其包括:

挤出包括金属氧化物、成孔剂和水的混合物以形成挤出物;

干燥所述挤出物以形成干燥的挤出物;

煅烧所述干燥的挤出物以形成煅烧的挤出的无机载体,其中所述煅烧的挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布;其中所述孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值;其中第一个峰具有大于1,000nm至6,000nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于120nm的孔径的第二个最大值;其中大于或等于所述煅烧的挤出的无机载体的所述总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内;其中所述挤出物基本上由 α 氧化铝组成;和

使所述煅烧的挤出的无机载体与至少一个催化活性第10族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂,其中所述加氢催化剂具有0.1cc/g至0.6cc/g的总孔容,通过微分汞压入确定,和 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

10.权利要求9所述的方法,其进一步包括使所述煅烧的挤出的无机载体与含氯化化合物接触以形成氯化的挤出的无机载体;使所述氯化的挤出的无机载体与洗液接触以形成冲洗的氯化的挤出的无机载体;使所述冲洗的氯化的挤出的无机载体与催化活性第10族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂。

11.一种在富含烯烃的烃流中将高度不饱和烃选择性加氢至较不饱和烃的方法,其包括在将所述高度不饱和烃转化至所述较不饱和烃的有效条件下,在存在氢和催化剂组合物的情况下,将包括高度不饱和烃的烃流体流引入至反应器中,

其中至少50%的所述催化剂组合物包括根据权利要求9所述的方法制备的加氢催化剂。

12.一种制备加氢催化剂的方法,其包括:

制备基本上由 α 氧化铝组成的多个挤出的无机载体;其中所述多个挤出的无机载体中的每个具有孔、总孔容和孔径分布;

绘制作为所述多个挤出的无机载体中的每个的微分汞压入的对数函数的孔径;和

识别具有显示孔径的至少两个峰的孔径分布的第一个挤出的无机载体,每个峰具有最大值,其中第一个峰具有大于1,000nm至6,000nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于120nm的孔径的第二个最大值,其中所述孔径的第一个峰表示大于或等于所述挤出的无机载体的所述总孔容的15%;和

使所述第一个挤出的无机载体与至少一个第10族金属接触以形成加氢催化剂;其中所述加氢催化剂具有0.1cc/g至0.6cc/g的总孔容,通过微分汞压入确定,和 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

13.根据权利要求9的方法生产的加氢催化剂。

14.一种包装产品,其包括至少一种权利要求1-6和8中任一项所述的挤出的无机载体、权利要求7所述的清洁的氯化的挤出的无机载体、权利要求9、11和13中任一项所述的煅烧的挤出的无机载体、权利要求10所述的冲洗的氯化的挤出的无机载体、或权利要求12所述

的识别的挤出的无机载体,和描述所述挤出的无机载体或所述识别的挤出的无机载体在制备具有降低的结垢速率的加氢催化剂中的用途的书面材料。

选择性加氢催化剂及其制造和使用方法

[0001] 关于联邦政府赞助的研究或开发的声明

[0002] 不适用。

[0003] 缩微胶片附录的引用

[0004] 不适用。

背景技术

技术领域

[0005] 本公开涉及不饱和烃的生产,并且更具体地涉及选择性加氢催化

[0006] 剂及其制造和使用方法。

[0007] 发明背景

[0008] 通常将不饱和烃比如乙烯和丙烯用作制备增值化学品和聚合物的原料。不饱和烃可通过烃的热解或蒸汽裂解生产,所述烃包括衍生自煤的烃,衍生自合成原油、石脑油、炼厂气、乙烷、丙烷、丁烷的烃,和类似物。以这些方式生产的不饱和烃通常包含小比例的高度不饱和烃,比如乙炔和二烯烃,其可对后续化学品和聚合物的生产有不利影响。因此,为了形成不饱和烃产物比如聚合物等级的单烯烃,通常需要降低单烯烃流中乙炔和二烯烃的量。例如,在聚合物等级的乙烯中,乙炔含量通常小于约2ppm。

[0009] 通常用于降低主要包括单烯烃的不饱和烃流中乙炔和二烯烃的量的一项技术涉及将乙炔和二烯烃选择性加氢至单烯烃。该方法是选择性的,因为单烯烃和高度不饱和烃加氢至饱和烃得以最小化。例如,使乙烯或乙炔加氢至乙烷得以最小化。对于改进的选择性加氢催化剂存在持续的需要。

发明内容

[0010] 本文公开的是一种组合物,其包括,包括金属或非金属氧化物的挤出的无机载体,和至少一种催化活性金属,其中该挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布,其中该孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值,其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值,和其中大于或等于该挤出的无机载体的总孔容的约5%包含在孔径的第一个峰内。

[0011] 本文还公开的是一种制备加氢催化剂的方法,其包括挤出包括金属或非金属氧化物、成孔剂和水的混合物以形成挤出物,干燥该挤出物以形成干燥的挤出物,煅烧该干燥的挤出物以形成煅烧的挤出物,使该煅烧的挤出物与含氯化物接触以形成氯化的载体,降低该氯化的载体中氯化物的量以形成清洁的氯化载体,和使该清洁的氯化载体与第10族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂,其中该加氢催化剂的孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值,并且其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值。

[0012] 本文进一步公开的是一种包括金属或非金属氧化物的挤出的无机载体,其中该挤

出的无机载体显示孔径的至少两个峰的孔径分布,每个峰具有最大值,其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值,其中大于或等于该挤出的无机载体的总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内,和其中无机载体具有从约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0013] 本文进一步公开的是一种制备加氢催化剂的方法,其包括选择具有孔径的多峰分布的无机载体,其中至少一种孔径的分布包括具有等于或大于约120nm的直径的孔,挤出包括无机载体和水的混合物以形成挤出物,干燥该挤出物以形成干燥的挤出物,煅烧该干燥的挤出物以形成煅烧的挤出物,并且使该煅烧的挤出物与第VIII族金属和第IB族金属接触以形成加氢催化剂。

[0014] 本文进一步公开的是一种方法,其包括制备基本上由硅石、二氧化钛、氧化铝或尖晶石组成的多个挤出的无机载体,绘制作为挤出的无机载体的微分汞压入的对数函数的孔径,和识别具有至少两个峰的挤出的无机载体,每个峰具有最大值,其中第一个峰包括具有等于或大于约120nm的第一个孔径最大值的孔,和其中孔径的第一个峰表示大于或等于该挤出的无机载体的总孔容的约5%。

[0015] 附图简述

[0016] 为了更完全理解本公开和其优势,结合附图和详细描述,现在参考以下简要描述,其中相同的参考数字表示相同的部分。

[0017] 图1描述选择性加氢方法的实施方式的工艺流程图。

[0018] 图2-6是对于实施例1的样品,微分汞压入的对数作为孔径直径的函数的图。

[0019] 图7是对于实施例1的样品,维持乙炔90%转化需要的温度作为时间函数的图。

[0020] 图8是对于实施例1的样品,乙烯选择性作为时间函数的图。

[0021] 详细描述

[0022] 首先,应该理解,虽然以下提供了一种或多种实施方式的说明性执行方式,但使用许多技术可实现该公开的系统 and/或方法,不论目前是否已知或存在。本公开绝不限于以下说明的说明性执行方式、附图和技术,包括本文说明和描述的示例性设计和执行方式,但是可在所附权利要求的范围连同其等同方案的全部范围内进行修改。

[0023] 本文公开的是包括第10族金属和催化剂载体的加氢催化剂。在一种实施方式中,催化剂载体包括金属或非金属氧化物并且显示特征孔径分布。本文公开类型的催化剂可显示在较长的时期内保持稳定的加氢选择性,如下文更详细描述。

[0024] 在一种实施方式中,催化剂包括金属或非金属氧化物的载体。在一种实施方式中,催化剂载体包括硅石、二氧化钛、氧化铝、铝酸盐或其组合。可选地,催化剂载体由或基本上由硅石、二氧化钛、氧化铝、铝酸盐或其组合组成。在一种实施方式中,催化剂载体包括尖晶石。可选地,催化剂载体由或基本上由尖晶石组成。本文,尖晶石指任何通式 $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ 的矿物类别,其以立方(等轴)晶体系结晶,具有氧化物阴离子布置在立方紧密堆积的晶格中,并且阳离子A和B占据晶格中的八面体和四面体位点的一些或全部。适合于用在该公开的催化剂载体中的材料的非限制性例子包括氧化铝、硅石、二氧化钛、氧化锆、硅铝酸盐(例如,粘土、陶瓷和/或沸石)、尖晶石(例如,铝酸锌、钛酸锌和/或铝酸镁)、或其组合。

[0025] 在一种实施方式中,催化剂载体包括氧化铝。可选地催化剂载体由或基本上由氧化铝组成。例如,催化剂载体可包括 α -氧化铝载体,由其组成,或基本上由其组成。可使用任

何适合的方法制备 α -氧化铝载体。氧化铝载体可包括不会不利地影响催化剂的另外的组分比如氧化锆、硅石、氧化钽、氧化镁、氟化物、硫酸盐、磷酸盐或其混合物。

[0026] 催化剂载体可具有从约1平方米每克(m^2/g)至约 $35\text{m}^2/\text{g}$,或可选地从约 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $25\text{m}^2/\text{g}$,或可选地从约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。可使用任何适合的方法确定载体的表面积。用于确定载体的表面积的适合的方法的例子包括Brunauer、Emmett和Teller (“BET”)方法,其测量在载体上吸收的氮量。

[0027] 在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂载体进一步特征在于总孔容在从约0.1cc/g至约0.6cc/g,可选地从约0.2cc/g至约0.55cc/g的范围中,如通过微分汞压入测量。通过比如在ASTM UOP578-02中描述的微分汞压入方法可测量载体的孔容,ASTM UOP578-02的名称为“Automated Pore Volume and Pore Size Distribution of Porous Substances by Mercury Porosimetry”,其通过参考将其全部并入本文。

[0028] 在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂载体、所得的催化剂或二者显示了对数轴上孔径作为微分汞压入的对数函数的图,其具有与孔径的至少两种至四种分布的存在相应的两个至四个峰。在下文中,在对数轴上孔径作为微分汞压入的对数函数的图被称为孔径分布。

[0029] 在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂载体、所得的催化剂或二者进一步特征在于至少双峰孔径分布。在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂载体、所得的催化剂或二者显示了具有与至少两种孔径分布的存在相应的至少两个峰的孔径分布。第一个峰,指定为峰A,与分布A相应并且可具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值。例如,峰A可具有从约200nm至约9000nm,可选地从约400nm至约8000nm,或可选地从约600至约6000的孔径的最大值。

[0030] 第二个峰,指定为峰B,与分布B相应并且可具有小于约120nm的孔径的第二个最大值。例如,峰B可具有从约15nm至小于约120nm,可选地从约115nm至约25nm,或可选地从约115nm至约30nm的孔径的最大值。在图3-6中识别峰A和峰B的例子。

[0031] 在一种实施方式中,在峰A的最大值和峰B的最大值之间的距离至少约400nm,可选地至少500nm,可选地从约400nm至约3900nm,或可选地从约400nm至约2900nm。在一种实施方式中,峰A、峰B或二者是非高斯的。在一种实施方式中,峰A是非高斯的并且显示大于峰B的半高峰宽度的半高峰宽度。

[0032] 在一种实施方式中,大于或等于催化剂载体、所得的催化剂或二者的总孔容的约5%包含在峰A内,可选地大于或等于催化剂载体的总孔容的约10%包含在峰A内,或可选地大于或等于催化剂载体的总孔容的约15%包含在峰A内。在一种实施方式中,催化剂载体、所得的催化剂或二者的总孔容的约5%至约75%包含在峰A内,可选地催化剂载体的总孔容的约10%至约60%包含在峰A内,或可选地催化剂载体的总孔容的约15%至约40%包含在峰A内。在一种实施方式中,小于或等于催化剂载体、所得的催化剂或二者的总孔容的约95%,可选地小于或等于约90%,可选地小于或等于约85%包含在峰B内。在一种实施方式中,催化剂载体、所得的催化剂或二者的总孔容的约95%至约25%包含在峰B内,可选地催化剂载体的总孔容的约90%至约40%包含在峰B内,或可选地催化剂载体的总孔容的约85%至约60%包含在峰B内。

[0033] 在一种实施方式中,本文公开类型的催化剂载体由包括金属或非金属氧化物、成

孔剂和水的混合物形成,其接触以形成挤出物。该混合物也可包括成孔剂(也称为孔发生剂),其可以是可与以上组分混合并且加热时可燃从而产生孔隙的任何化合物。该孔发生剂帮助维持和/或增加催化剂载体组合物的孔隙率。这种孔发生剂的例子包括但不限于纤维素、纤维素凝胶、微晶纤维素、甲基纤维素、硬脂酸锌、面粉、淀粉、改性淀粉、石墨、聚合物、碳酸盐、碳酸氢盐、微晶蜡或其混合物。基于组分的总重量(1.1-1.5),用于该公开的孔发生剂组分的量在约0.1至约25重量百分数(wt.%)的范围中。可选地,该量范围从约1wt.%至约10wt.%,可选地从约3wt.%至约6wt.%。原料比如使用的氧化铝的颗粒尺寸和颗粒形态的变化可影响孔隙率和孔径分布。

[0034] 在一种实施方式中,该混合物可形成任何适合的形状。使颗粒成型的方法包括,例如,挤出、喷雾干燥、粒化、聚结、油滴和类似方法。在一种实施方式中,该混合物形成挤出物,例如在美国专利号5,558,851和5,514,362中所描述的,其每一篇将其全部并入本文。在一种实施方式中,混合物进一步包括挤出助剂。该挤出助剂可用来改进混合物的流变性。混合物的流变性的改进可用来改进混合物通过挤出模具的流动。通过挤出模具的改进的流动可导致更简单的设备启动、更顺畅的挤出、更快速的处理、更低的挤出压力和改进的产物外观。挤出助剂、其有效量和并入该混合物中的方法可根据本领域普通技术人员改变和选择。此后,以任何组成或任何形式离开模具的有形状的混合物将称为“新鲜挤出物”。

[0035] 在进一步处理之前可通过干燥去除从新鲜挤出物的过量水分以形成干燥的新鲜挤出物。干燥湿固体的常规方法可用于干燥新鲜挤出物,并且可包括,例如在空气或比如氮或氩的惰性气体中干燥。该空气或惰性气体可以循环、移动或静态。干燥温度范围可从约200°F至约400°F,可选地从约200°F至约300°F,可选地从约225°F至约275°F。干燥时间范围可从等于或大于约1小时,可选地从约1小时至约10小时,可选地从约2小时至约5小时。

[0036] 在一种实施方式中,可煅烧干燥的新鲜挤出物以形成煅烧的挤出的催化剂载体。煅烧温度范围可从约500°F至约1500°F,可选地从约700°F至约1400°F,可选地从约850°F至约1300°F。煅烧时间范围可从约0.5至约12小时,可选地从约1至约6小时。在这种实施方式中,煅烧可在含氧气氛中进行。如本文所使用,“干燥”空气指具有小于约-40°F的露点的空气。煅烧的挤出的催化剂载体可直接用于催化剂制备或可根据以下描述进一步处理。

[0037] 在一种实施方式中,制备选择性加氢催化剂的方法包括使本文公开类型的煅烧的挤出的催化剂载体与含氯化物接触。含氯化物可以是气体、液体或其组合。一个实施方式包括使催化剂载体与液态含氯化物接触以产生氯化的催化剂载体。这种液体可包括至少一种含氯化物。在一些实施方式中,无机催化剂载体可暴露于其中以产生氯化的催化剂载体的液态含氯化物包括但不限于盐酸;碱金属氯化物;碱土金属氯化物;氯代烃;由式 $N(H_vR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$ 描述的化合物,其中 R, R', R'' 和 R''' 是甲基、乙基、丙基、丁基或其任何组合和 v, w, x, y, z 可以是0至4,只要 $v+w+x+y+z=4$;或其组合。在一些实施方式中,碱金属氯化物可包括氯化钾、氯化钠、氯化锂或其组合。在一些实施方式中,碱土金属氯化物可包括氯化钙、氯化钡或其组合。在一些实施方式中,由式 $N(H_vR_wR'_xR''_yR'''_z)Cl$ 描述的化合物可包括氯化铵、甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵或其组合。如本文所使用,氯代烃可包括包含1-10个碳的化合物,其中至少一个氢被氯取代。在一些实施方式中,氯代烃包括由式 CCl_xH_y (其中 $x+y=4$)描述的化合物;由式 $C_2Cl_xH_y$ (其中 $x+y=6$)描述的化合物;或其组合。在一些实施方式中,由式 CCl_xH_y 描述的化合物包括四氯化碳、二氯甲烷或其组合。在一些实施

方式中,由式 $C_2Cl_xH_y$ 描述的化合物包括三氯乙烷。在一种实施方式中,液态含氯化合物包括氯化钾溶液。

[0038] 该煅烧的挤出的催化剂载体可以以任何适合的方法与液态含氯化合物接触。在一种实施方式中,用于使煅烧的挤出的催化剂载体与液态含氯化合物接触的方法可以是初始润湿。在初始润湿期间,载体的孔基本上用液态含氯化合物填充。也可采用其它使接触方法比如浸泡,使煅烧的挤出的催化剂载体与液态含氯化合物接触以产生氯化的催化剂载体。

[0039] 可选的实施方式包括在开始使煅烧的挤出的催化剂载体与气态含氯化合物接触以产生氯化的催化剂载体。在一些实施方式中,可用作气体的含氯化合物包括但不限于氯化氢气、氯气、 CCl_xH_y (其中 $x+y=4$)、 $C_2Cl_xH_y$ (其中 $x+y=6$) 或其组合。在另一种实施方式中,通过加热挥发性氯代烃或其混合物获得气态含氯化合物。

[0040] 通过在存在气态含氯化合物的情况下和任选地在存在氧、水、氮、氢或其混合物的情况下加热煅烧的挤出的催化剂载体,可实现用于使煅烧的挤出的催化剂载体与气态含氯化合物接触的方法,以产生氯化的催化剂载体。在一种实施方式中,该煅烧的挤出的催化剂载体可与气态含氯化合物在从约 $300^{\circ}C$ 至约 $850^{\circ}C$ 的温度下接触从约0.2至约20小时。

[0041] 在煅烧的挤出的催化剂载体上沉积的含氯化合物的量是不依赖于接触方法控制的,不论通过液体接触、气相接触或其组合。该接触方法可沉积一定量的含氯化合物,使得在暴露于含氯化合物后氯化的催化剂载体,即煅烧的挤出的催化剂载体,基于氯化的催化剂载体的总重量,包括从约20wt.%至约0.001wt.%氯,可选地从约10wt.%至约0.01wt.%氯,可选地从约2wt.%至约0.05wt.%氯。

[0042] 在煅烧的挤出的催化剂载体与含氯化合物接触以产生氯化的催化剂载体之后,氯化的催化剂载体可从与含氯化合物的接触去除,并且处理以从氯化的催化剂载体去除不需要的成分,比如一定量的含氯化合物,其分解产物,或其它不需要的成分以产生清洁的氯化的催化剂载体,并且另外方式制备氯化的催化剂载体,用于进一步处理以生产选择性加氢催化剂。经冲洗、经汽化或其组合可进行去除一定量的含氯化合物和/或任何其它不需要的成分,例如,取决于涉及的含氯化合物的类型。汽化可以在从约 $300^{\circ}C$ 至约 $850^{\circ}C$ 的温度下约0.2至约20小时实现。在处理,相对于载体,清洁的氯化的催化剂载体可包括按重量计从约0至约2000ppm的氯;可选地,可包括按重量计从约1至约1200ppm的氯;可选地,按重量计从约2至约80ppm的氯;可选地,从约3至约20ppm,可选地按重量计小于约2ppm的氯。

[0043] 在一种实施方式中,通过与液态含氯化合物接触生产的氯化的催化剂载体可暴露于从约 $50^{\circ}C$ 至约 $850^{\circ}C$ 的提高了的温度下约0.5至约20小时以干燥和/或煅烧氯化的催化剂载体,从而产生清洁的氯化的催化剂载体。在一些实施方式中,任选的冲洗步骤可在暴露于提高了的温度后。例如,载体可用水在从约 $20^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 的温度下冲洗约1分钟至约2小时。在一种实施方式中,冲洗利用热蒸馏水或去离子水,并且在干燥和/或煅烧之后发生。在冲洗步骤之后,氯化的催化剂载体可任选地在从约 $50^{\circ}C$ 至约 $900^{\circ}C$ 的提高了的温度下经历另一暴露约0.5至约20小时以去除任何不需要的湿气。

[0044] 在另一种实施方式中,通过与气态含氯化合物接触生产的氯化的催化剂载体可经汽化或冲洗或其组合被清洗以去除一定量含氯化合物、其分解产物或其它不需要的成分。在一种实施方式中,在使催化剂载体与气态含氯化合物接触之后,气态含氯化合物的流动停止,并且在没有气态含氯化合物的情况下通过暴露于提高了的温度,气态处理的氯化的催

化剂载体可继续被加热和/或煅烧以生产清洁的氯化的催化剂载体。在存在氧、水、氮和其混合物的情况下可进行暴露于提高的温度小于或等于约18小时。任选地,该汽化去除步骤随后可以是将氯化的催化剂载体暴露于无含氯化合物的气体加热流以进一步去除任何不需要的成分。在处理,相对于载体,清洁的氯化的催化剂载体可包括按重量计从约0至约2000ppm的氯;可选地,可包括按重量计从约1至约1200ppm的氯;可选地,按重量计从约2至约80ppm的氯;可选地,从约3至约20ppm,可选地按重量计小于约2ppm的氯。

[0045] 在一种实施方式中,制备加氢催化剂的方法包括选择具有孔径的多峰分布的无机载体。在一种实施方式中,孔径的至少一种分布包括具有等于或大于约120nm的直径的孔。然后,选择的载体可处理为本文公开类型的催化剂载体,并且经历本文公开的处理(例如,干燥、煅烧、氯化)。

[0046] 在一种实施方式中,制备选择性加氢催化剂的方法包括使本文公开类型的清洁的氯化的催化剂载体与至少一种催化活性金属,可选地与钯接触。通过使清洁的氯化的催化剂载体与含钯化合物接触,可将钯添加至清洁的氯化的催化剂载体,以形成钯负载组合物,如下文更详细描述。适合的含钯化合物的例子包括但不限于氯化钯、硝酸钯、六氯钯酸铵、四氯钯酸铵、醋酸钯、溴化钯、碘化钯、硝酸四氨合钯或其组合。在一种实施方式中,含钯化合物是水溶液的组分。适合于用在该公开的含钯溶液的例子包括但不限于包括钯金属的溶液。

[0047] 在一种实施方式中,基于催化剂的总重量,钯以约0.005wt.%至约2wt.%,可选地约0.005wt.%至约1wt.%或可选地约0.005wt.%至约0.5wt.%的量存在于用于制备选择性加氢催化剂的混合物中。

[0048] 在一种实施方式中,制备选择性加氢催化剂的方法可开始于清洁的氯化的催化剂载体与含钯化合物的接触以形成钯负载组合物。该接触可使用任何适合的技术进行。例如,该清洁的氯化的催化剂载体可通过用含钯溶液浸泡或初始润湿载体与含钯化合物接触。在这种实施方式中,所得的钯负载组合物可具有大于约90wt.%,可选地从约92wt.%至约98wt.%,可选地从约94wt.%至约96wt.%的钯,其集中在钯负载组合物的外围,从而形成钯表皮。在一种实施方式中,通过将载体浸泡在含钯溶液中,将清洁的氯化物催化剂载体与含钯溶液接触。

[0049] 钯表皮可以是任何厚度,只要这种厚度可促进本文公开的加氢方法。通常,钯表皮的厚度可以在从约1微米至约3000微米,可选地从约5微米至约2000微米,可选地从约10微米至约1000微米,可选地从约50微米至约500微米的范围中。在美国专利号4,404,124和4,484,015中进一步更详细描述了这种方法的例子,其每一篇通过参考将其全部并入本文。

[0050] 任何适合的方法可用于确定钯负载组合物的表皮中钯的浓度和/或表皮的厚度。例如,一种方法涉及砸开钯负载组合物颗粒的代表性样品,并用N,N-甲基-对-亚硝基苯胺的稀释酒精溶液处理钯负载组合物颗粒。该处理溶液与钯反应,以给出可用于评价钯的分布的红色。用于测量钯负载组合物的表皮中钯的浓度的又一种技术涉及砸开催化剂颗粒的代表性样品,随后用还原剂比如氢处理该颗粒以改变表皮的颜色,并且从而评价钯的分布。可选地,可使用电子探针显微分析确定钯表皮厚度。

[0051] 通过使清洁的氯化的催化剂载体与含钯溶液接触形成的钯负载组合物任选地可在从约15°C至约150°C,可选地从约30°C至约100°C,可选地从约60°C至约100°C的温度下被

干燥;并且干燥时间为从约0.1小时至约100小时,可选地从约0.5小时至约20小时,可选地从约1小时至约10小时。可选地,该钯负载组合物可被煅烧。该煅烧步骤可在至多约850℃,可选地从约150℃至约800℃,可选地从约150℃至约750℃,可选地从约150℃至约700℃的温度下进行;并且煅烧时间为从约0.2小时至约20小时,可选地从约0.5小时至约20小时,可选地从约1小时至约10小时。

[0052] 在一种实施方式中,选择性加氢催化剂可进一步包括一种或多种选择性增强剂。适合的选择性增强剂包括但不限于第1B族金属、第1B族金属化合物、银化合物、氟、氟化物、硫、含硫化合物、碱金属、碱金属化合物、碱性金属、碱性金属化合物、碘、碘化合物或其组合。在一种实施方式中,选择性加氢催化剂包括一种或多种选择性增强剂,基于选择性加氢催化剂的总重量,其可以总计以从约0.001wt.%至约10wt.%,可选地从约0.01wt.%至约5wt.%,可选地从约0.01wt.%至约2wt.%的量存在于用于制备选择性加氢催化剂的混合物中。并入选择性加氢催化剂的选择性增强剂的量可在本文描述的用于制备选择性加氢催化剂的选择性增强剂的量的范围中。

[0053] 在一种实施方式中,选择性增强剂包括银(Ag)、银化合物或其组合。适合的银化合物的例子包括但不限于硝酸银、醋酸银、溴化银、氯化银、碘化银、氟化银或其组合。在一种实施方式中,选择性增强剂包括硝酸银。基于选择性加氢催化剂的总重量,使用硝酸银以从约0.005wt.%至约5wt.%的银,可选地从约0.01wt.%至约1wt.%的银,可选地从约0.05wt.%至约0.5wt.%的量,可制备选择性加氢催化剂。并入选择性加氢催化剂的银的量可在本文描述的用于制备选择性加氢催化剂的硝酸银的量的范围中。

[0054] 在一种实施方式中,选择性增强剂包括碱金属、碱金属化合物或其组合。适合的碱金属化合物的例子包括但不限于碱金属单质、碱金属卤化物(例如,碱金属氟化物、碱金属氯化物、碱金属溴化物、碱金属碘化物)、碱金属氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硫酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属硼酸盐或其组合。在一种实施方式中,选择性增强剂包括氟化钾(KF)。在另一种实施方式中,基于选择性加氢催化剂的总重量,使用碱金属化合物以约0.01wt.%至约5wt.%,可选地约0.03wt.%至约2wt.%,可选地约0.05wt.%至约1wt.%的量制备选择性加氢催化剂。并入选择性加氢催化剂的碱金属的量可在本文描述的用于制备选择性加氢催化剂的碱金属化合物的量的范围中。

[0055] 在一些实施方式中,一种或多种本文先前描述类型的选择性增强剂可被添加至钯负载组合物。在一种实施方式中,银可被添加至钯负载组合物。例如,可将钯负载组合物以大于填充组合物的孔容需要的量放在硝酸银水溶液中。所得的材料是钯/银负载组合物(本文中选择性加氢催化剂的该具体实施方式被称为Pd/Ag组合物)。Pd/Ag组合物可被干燥和/或煅烧,如本文先前所描述。

[0056] 在一种实施方式中,使用任何适合的技术比如本文先前描述的那些可将一种或多种碱金属添加至Pd/Ag组合物。在一种实施方式中,选择性增强剂包括氟化钾,并且所得的材料是钯/银/碱金属氟化物负载组合物(本文中选择性加氢催化剂的该具体实施方式被称为Pd/Ag/KF组合物)。

[0057] 在一种实施方式中,该钯负载组合物与碱金属卤化物和银化合物二者接触。钯负载组合物与碱金属卤化物和银化合物二者的接触可同时进行;可选地,该接触可以以使用者期望的任何顺序连续地进行。

[0058] 在一种实施方式中,依据本文公开的方法形成的选择性加氢催化剂包括本文公开类型的 α -氧化铝载体、钯和一种或多种选择性增强剂(例如,银和/或氟化钾)。可干燥选择性加氢催化剂(Pd/Ag、Pd/KF和/或Pd/Ag/KF/组合物)以形成干燥的选择性加氢催化剂。在一些实施方式中,该干燥步骤可在从约0℃至约150℃,可选地从约30℃至约100℃,可选地从约50℃至约80℃的范围中的温度下进行;并且干燥时间为从约0.1小时至约100小时,可选地从约0.5小时至约20小时,可选地从约1小时至约10小时。

[0059] 使用氢气或包含氢气的进料,例如,选择性加氢方法的进料流,可还原干燥的选择性加氢催化剂,从而提供选择性加氢方法的最佳操作。这种气态氢还原可在例如约0℃至约400℃,可选地20℃至约300℃,或可选地约30℃至约250℃的范围中的温度下进行。

[0060] 在一种实施方式中,本文公开类型的选择性加氢催化剂可催化选择性加氢方法。在一些实施方式中,本文公开类型的选择性加氢催化剂与一种或多种常规加氢催化剂协同使用以催化选择性加氢方法。在这种具有常规加氢催化剂和本文公开类型的选择性加氢催化剂的实施方式中,选择性加氢催化剂可以以包括大于在选择性加氢方法期间存在的加氢催化剂的总量的约50%的量存在。可选地大于约70%或可选地大于约85%。本文中,词“常规加氢催化剂”指缺少本文公开类型的催化剂载体的加氢催化剂。

[0061] 选择性加氢催化剂可与不饱和烃流接触,其主要包含不饱和烃,例如,乙烯,但是也包含高度不饱和烃,例如,乙炔。该接触可在对高度不饱和烃选择性加氢至不饱和烃有效的条件下在存在氢的情况下执行。在一种实施方式中,本文公开类型的选择性加氢催化剂用于高度不饱和烃比如例如并且不限于乙炔、甲基乙炔、丙二烯、丁二烯或其组合的加氢。如本文所使用,高度不饱和烃被定义为包含三键、两个共轭的碳碳双键或两个累积的碳碳双键的烃。如本文所使用,不饱和烃被定义为包含隔离碳碳双键的烃。图1图解了利用本文公开类型的选择性加氢催化剂的加氢方法的实施方式。加氢方法包括不饱和烃流10和氢(H₂)流20进料至在其中布置选择性加氢催化剂的加氢反应器30中。不饱和烃流10主要包括一种或多种不饱和烃,但是它也可包含一种或多种高度不饱和烃比如例如并且不限于乙炔、甲基乙炔、丙二烯和丁二烯。可选地,不饱和烃流10和氢流20可以组合在进料至加氢反应器30的单个流中。

[0062] 在一种实施方式中,反应器30是可属于在后端配置中的不饱和烃生产设备的脱乙炔装置的选择性加氢反应器。如本文所使用,“后端”指在不饱和烃生产装置中脱乙炔装置的位置,该不饱和烃生产装置从脱乙烷分馏塔接收较低沸点的馏分,该脱乙烷分馏塔脱甲烷分馏塔接收较高沸点的馏分,该脱甲烷分馏塔从不饱和烃生产过程接收进料。

[0063] 在一种实施方式中,反应器30是可属于前端脱乙烷配置中不饱和烃生产设备的脱乙炔装置的选择性加氢反应器。如本文所使用,“前端脱乙烷”指在不饱和烃生产装置中脱乙炔装置的位置,该不饱和烃生产装置从脱乙烷分馏塔接收较低沸点的馏分,该脱乙烷分馏塔从不饱和烃生产过程接收进料。

[0064] 在一种实施方式中,反应器30是可属于在前端脱丙烷配置中不饱和烃生产设备的脱乙炔装置的选择性加氢反应器。如本文所使用,“前端脱丙烷”指在不饱和烃生产装置中脱乙炔装置的位置,该不饱和烃生产装置从脱丙烷分馏塔接收较低沸点的馏分,该脱丙烷分馏塔从不饱和烃生产过程接收进料。

[0065] 在一种实施方式中,反应器30是可属于原料气体配置中不饱和烃生产设备的脱乙

炔装置的选择性加氢反应器。如本文所使用,“原料气体”指在不饱和烃生产装置中脱乙炔装置的位置,该不饱和烃生产装置从不饱和烃生产过程接收进料,没有任何介于中间的烃分馏。

[0066] 要理解本文公开的加氢反应器30,和同样地选择性加氢催化剂,不限于用于后端脱乙炔装置、前端脱乙烷装置、前端脱丙烷或原料气体装置,并且可用于其中将在不饱和烃流内包含的高度不饱和烃选择性加氢至不饱和烃的任何方法。在前端脱乙烷装置、前端脱丙烷或原料气体装置中,不饱和烃流10包含用于加氢反应的足够量的氢,并且氢流20用于该反应可能不需要。

[0067] 在脱乙炔装置在后端配置中的那些实施方式中,被进料至加氢反应器30的高度不饱和烃包括乙炔。进料至加氢反应器30的氢与乙炔的摩尔比可在从约0.1至约10,可选地从约0.2至约5,可选地从约0.5至约4的范围中。

[0068] 在脱乙炔装置在前端脱乙烷、前端脱丙烷或原料气体配置中的那些实施方式中,被进料至加氢反应器30的高度不饱和烃包括乙炔。在这种实施方式中,进料至加氢反应器30的氢与乙炔的摩尔比可在从约10至约3000,可选地从约10至约2000,可选地从约10至约1500的范围中。

[0069] 在中脱乙炔装置在前端脱丙烷或原料气体配置中的那些实施方式中,被进料至加氢反应器30的高度不饱和烃包括甲基乙炔。在这种实施方式中,进料至加氢反应器30的氢与甲基乙炔的摩尔比可在从约3至约3000,可选地从约5至约2000,可选地从约10至约1500的范围中。

[0070] 在脱乙炔装置在前端脱丙烷或原料气体配置中的那些实施方式中,被进料至加氢反应器30的高度不饱和烃包括丙二烯。在这种实施方式中,进料至加氢反应器30的氢与丙二烯的摩尔比可在从约3至约3000,可选地从约5至约2000,可选地从约10至约1500的范围中。

[0071] 在另一种实施方式中,反应器30可表示多个反应器。该多个反应器可任选地被去除反应产生的热的装置分开。该多个反应器可任选地被控制反应器的进口流和流出物流的装置分开,或被允许该多个反应器内的单个反应器或可选地反应器组再生的热去除装置分开。选择性加氢催化剂可以在加氢反应器30内以任何适合的配置布置,比如固定催化剂床。一氧化碳也可经单独流(未显示)进料至反应器30,或它可以与氢流20组合。在一种实施方式中,基于进料至反应器30的流体的总摩尔数,在加氢过程期间进料至反应器30的一氧化碳的量小于约0.15摩尔百分数(mol.%)。

[0072] 可以在存在氢的情况下与选择性加氢催化剂接触后对高度不饱和烃选择性加氢至一种或多种不饱和烃有效的条件下操作加氢反应器30。该条件是期望有效的使高度不饱和烃加氢至不饱和烃最大化并且使高度不饱和烃加氢至饱和烃最小化。在一些实施方式中,乙炔可被选择性加氢至乙烯。可选地,甲基乙炔可被选择性加氢至丙烯;可选地,丙二烯可被选择性加氢至丙烯。可选地,丁二烯可被选择性加氢至丁烯。在一些实施方式中,在加氢区域内的温度可在从约5℃至约300℃,可选地从约10℃至约250℃,可选地从约15℃至约200℃的范围中。在一些实施方式中,在加氢区域内的压力可在从每平方英寸表压约15(204kPa)至约2,000(13,890kPa)磅(psig),可选地从约50psig(446kPa)至约1,500psig(10,443kPa),可选地从约100psig(790kPa)至约1,000psig(6,996kPa)的范围中。

[0073] 回过来参考图1,流出物流40包括不饱和烃和离开加氢反应器30的任何未转化的反应物,该不饱和烃包括在加氢反应器30中产生的一种或多种单烯烃。在其中加氢反应器30在后端脱乙炔装置配置中的实施方式中,流出物流40主要包括乙烯,其包含小于约5ppm,可选地小于约1ppm的高度不饱和烃。在其中加氢反应器30在前端脱乙烷、前端脱丙烷或原料气体脱乙炔装置配置中的实施方式中,流出物流40主要包括乙烯,其包括小于约5ppm,可选地小于约1ppm的乙炔,而其它高度不饱和烃比如甲基乙炔或丙二烯占小于约5000ppm,可选地小于约4000ppm。

[0074] 在一种实施方式中,当与缺少本文描述类型的催化剂载体的其他方面相似的催化剂相比时,本文描述类型的选择性加氢催化剂可具有相当的催化活性。例如,当与其他方面相似的催化剂相比时,该公开的选择性加氢催化剂可具有改进的至少一种性能特性。在一种实施方式中,该公开的选择性加氢催化剂具有期望特性的最优平衡。例如,本文公开类型的选择性加氢催化剂具有与其他方面相似的催化剂相当的催化活性或获利温度(clean up temperature)。该相当的催化活性可转化为相当的获利温度。在下文中,其他方面相似的催化剂指包括无机催化剂载体、钯和一种或多种选择性增强剂但是缺少本文公开类型的催化剂载体的选择性加氢催化剂。本文中,当处理包括不饱和烃和高度不饱和烃比如乙炔和二烯烃的代表性前端脱乙烷、前端脱丙烷或原料气体脱乙炔装置进料流时,获利温度被称为T1并且指在流出物中乙炔浓度下降到低于20ppm的温度。例如,在美国专利号7,417,007和6,417,136中较详细描述了T1的确定,其每一篇将其全部并入本文。在一种实施方式中,对于新鲜催化剂,本文公开类型的选择性加氢催化剂可具有从约80°F至约160°F,可选地从约85°F至约150°F,可选地从约90°F至约140°F的T1。在一种实施方式中,当与缺少本文描述类型的催化剂载体的其他方面相似的催化剂相比时,本文描述类型的选择性加氢催化剂可显示增加的选择性窗口。本文中,选择性窗口指催化剂对特定的反应显示期望选择性的反应时间期间。例如,当用作乙炔加氢反应器中的催化剂时,本文公开类型的选择性加氢催化剂可显示等于或大于约200小时,可选地等于或大于约250小时,或可选地等于或大于约300小时的乙烯的选择性窗口。当与缺少本文公开类型的催化剂载体的其他方面相似的催化剂相比时,本文公开类型的选择性加氢催化剂的选择性窗口可增加等于或大于约50%,可选地等于或大于约75%,或可选地等于或大于约100%。可选地,当与缺少本文公开类型的催化剂载体的其他方面相同的催化剂相比时,本文公开类型的选择性加氢催化剂的选择性窗口可增加等于或大于约50%,可选地等于或大于约75%,或可选地等于或大于约100%。

[0075] 在一种实施方式中,本文公开类型的选择性加氢催化剂可具有从约35°F至约120°F,可选地从约40°F至约80°F,或可选地从约45°F至约60°F的操作窗口。当与在没有本文描述类型的催化剂载体的情况下制备的其他方面相似的催化剂相比时,本文描述类型的选择性加氢催化剂的操作窗口可增加大于约10%,可选地大于约15%,可选地大于约20%。可选地,当与在没有本文描述类型的催化剂载体的情况下制备的其他方面相同的催化剂相比时,本文描述类型的选择性加氢催化剂的操作窗口可增加大于约10%,可选地大于约15%,可选地大于约20%。操作窗口(ΔT)被定义为3wt.%的乙烯从包括高度不饱和以及不饱和烃的原料被加氢的失控温度(runaway temperature) (T2) 和获利温度(T1) 之间的差别。 ΔT 是将高度不饱和烃(例如,乙炔)加氢至不饱和烃(例如,乙烯)中的催化剂选择性窗口和操作稳定性的方便量度。催化剂选择性越多,超过加氢给定不饱和烃(例如,乙烯)所需的T1的

温度越高。T2与绝热反应器中可存在高概率的失控乙烯加氢反应的温度一致。因此,对于完全的乙炔加氢,更大的 ΔT 转化为更具选择性的催化剂和更宽的操作窗口。

[0076] 在一种实施方式中,方法包括提供本文公开类型的催化剂载体,并且利用该催化剂载体形成选择性加氢催化剂。选择性加氢催化剂可进一步处理成包含书面材料或与书面材料相连的包装产品。在一些实施方式中,书面材料可提供由本文公开类型的催化剂载体形成的选择性加氢催化剂单独的或与在没有本文公开类型的催化剂载体的情况下制备的选择性加氢催化剂相比的选择性窗口信息。在一些实施方式中,书面材料可提供在一种或多种应用中利用选择性加氢催化剂的说明和/或建议。例如,书面材料可指示由本文公开类型的催化剂载体形成的选择性加氢催化剂(例如,具有双峰孔径分布)适合于用于期望较宽选择性窗口的应用。

实施例

[0077] 本公开已进行一般描述,给出以下实施例作为该公开的具体实施方式并且证明其实践和优势。要理解通过说明方式给出实施例并且实施例不旨在以任何方式限制所附权利要求的具体要求。

[0078] 实施例1

[0079] 该实施例阐释了用于加氢方法的多种含钯催化剂组合物的制备。如下制备催化剂A至E:通过BASF提供具有范围从 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $12\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的 α -氧化铝载体。然后该载体被氯化物处理,随后添加钯和银,如本文描述的。表1、2和3总结了催化剂A至E的物理特性。图2-6显示催化剂A至E的汞孔率测定法的孔径分布。虚线表示样品分布,而实线表示累积压入百分数。

[0080] 表1

[0081]	催化剂	形式	Pd (ppm)	Ag (ppm)	表面积 (m^2/g) ¹
	A	挤出物	252	1718	9.57
	B	挤出物	284	2492	8.12

[0082]	C	挤出物	308	1869	8.57
	D	球粒	267	1840	6.71
	E	挤出物	307	1889	11.22

[0083] 球粒是 $\sim 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 挤出物是 $\sim 5\text{mm} \times 3\text{mm}$

[0084] ¹通过Brunauer、Emmett和Teller方法

[0085] 表2

[0086]

	范围 1		范围 2		范围 3		范围 4	
催化剂	孔径 直径范围 (nm)	%总 孔容	孔径 直径范围 (nm)	%总孔 容	孔径 直径范围 (nm)	%总 孔容	孔径 直径范围 (nm)	%总 孔容
A	29736 至 2000	0.51	--	--	2000 至 45	94.29	45 至 10	5.2
B	21409 至 2,000	0.15	2000 至 332	19.32	332 至 35	80.53	--	--
C	21449 至 230	24.7	--	--	230 至 30	74.56	30 至 10	0.74
D	21464 至 280	23.9	--	--	280 至 30	76.1	--	--
E	21469 至 280	17.53	--	--	280 至 36	76.87	36 至 10	5.6

[0087] 表3

[0088]

催化剂	形式	表面积 (m ² /g) ¹	孔容 (cc/g) ²
A	挤出物	9.57	0.326
B	挤出物	8.12	0.344
C	挤出物	8.57	0.253

[0089]

D	球粒	6.71	0.212
E	挤出物	11.22	0.265

[0090] ¹通过Brunauer、Emmett和Teller方法[0091] ²通过ASTM UOP578-02

[0092] 实施例2

[0093] 如下进行催化剂性能试验:将约20mL的催化剂与40mL的刚玉混合,并且放置于具有0.692英寸内径和约18英寸长度的带夹套的不锈钢反应管中。催化剂位于反应器的中间并且反应器的两端填有约10mL的刚玉。通过使乙二醇循环通过反应管的夹套控制反应温度。然后在大气压下在列出的温度下将催化剂用氢以200mL/min的流量活化两小时。然后在200psig下将催化剂与进料气体(大约:13wt.%甲烷、85.8wt.%乙烯、1.2wt.%乙炔和0.1wt.%氢)以约913mL/min接触。一些试验使用更高的氢浓度并且同样地注明。调节反应温度以获得约90%的乙炔转化。转化被称为乙炔的消失。通过使用KCl-Al₂O₃PLOT柱的气相色谱进行气体分析。图7显示作为时间函数的维持乙炔90%转化需要的温度。图8显示作为

时间函数的乙烯的选择性。

[0094] 也使用以下方程组计算乙烯的选择性(sel.), 其中“C₄”表示丁烷、丁烯和丁二烯, 并且其中“重烃”指具有比C₄更多碳原子的烃:

[0095] 乙烷的选择性 = (制造的乙烷的重量/消耗的乙炔的重量) * 100

[0096] C₄的选择性 = (制造的C₄的重量/消耗的乙炔的重量) * 100

[0097] 重烃的选择性 = (制造的重烃的重量/消耗的乙炔的重量) * 100

[0098] 乙烯的选择性 = 100 - 乙烷的选择性 - C₄的选择性 - 重烃的选择性

[0099] 结果证明, 尽管所有的催化剂显示良好活性, 如通过在时间零的相当的温度指示的, 但是本文公开类型的催化剂 (即, 催化剂C、D和E) 显示调节温度的均化, 图7。这与没有孔分布为本文公开类型的催化剂载体的催化剂A和B形成对比。在催化剂A和B的情况下, 温度开始朝着实验的末尾增加。进一步, 参考图8, 就选择性而言, 催化剂C、D和E显示增加的选择性, 如选择性随着研究的时间期间而恒定所指示的。比较而言, 催化剂A和B显示在约150小时之后选择性下降。催化剂C、D和E是选择性加氢催化剂, 其具有孔径分布, 尤其在该孔径分布中存在约1,000nm的峰, 而催化剂A和B没有该峰。

[0100] 另外的实施方式

[0101] 提供以下列举的实施方式作为非限制性实施例:

[0102] 1. 一种组合物, 其包括:

[0103] 包括金属或非金属氧化物的挤出的无机载体; 和

[0104] 至少一种催化活性金属,

[0105] 其中所述挤出的无机载体具有孔、总孔容和孔径分布; 其中所述孔径分布显示孔径的至少两个峰, 每个峰具有最大值; 其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值, 和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值; 和其中大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的约5% 包含在孔径的第一个峰内。

[0106] 2. 实施方式1所述的组合物, 其中孔径的第一个峰的第一个最大值是约200nm至约9000nm。

[0107] 3. 实施方式1或2所述的组合物, 其中大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的约10% 包含在孔径的第一个峰内。

[0108] 4. 实施方式1或3所述的组合物, 其中孔径的第一个峰的第一个最大值是约400nm至约8000nm。

[0109] 5. 实施方式4所述的组合物, 其中大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的约15% 包含在孔径的第一个峰内。

[0110] 6. 任何上述实施方式所述的组合物, 其中金属或非金属氧化物基本上由硅石、二氧化钛、氧化铝或铝酸盐组成。

[0111] 7. 实施方式1、2、3、4或5所述的组合物, 其中金属或非金属氧化物基本上由尖晶石组成。

[0112] 8. 任何上述实施方式所述的组合物, 具有约1m²/g至约35m²/g的表面积。

[0113] 9. 任何上述实施方式所述的组合物, 具有总孔容为约0.1cc/g至约0.6cc/g, 如通过微分汞压入确定。

[0114] 10. 任何上述实施方式所述的组合物, 其中在第一个峰的第一个最大值和第二个

峰的第二个最大值之间的距离至少约400nm。

[0115] 11.任何上述实施方式所述的组合物,其中第一个峰是非高斯的,并且具有大于第二个峰的半高峰宽度的半高峰宽度。

[0116] 12.任何上述实施方式所述的组合物,其进一步包括卤化物。

[0117] 13.任何上述实施方式所述的组合物,其进一步包括第10族金属。

[0118] 14.任何上述实施方式所述的组合物,其进一步包括第1B族金属。

[0119] 15.任何上述实施方式所述的组合物,其进一步包括氯化物。

[0120] 16.一种制备加氢催化剂的方法,其包括:

[0121] 挤出包括金属或非金属氧化物、成孔剂和水的混合物以形成挤出物;

[0122] 干燥所述挤出物以形成干燥的挤出物;

[0123] 煅烧所述干燥的挤出物以形成煅烧的挤出物;

[0124] 使煅烧的挤出物与含氯化合物接触以形成氯化的载体;

[0125] 降低氯化的载体中氯化物的量以形成清洁的氯化载体;和

[0126] 使清洁的氯化载体与第10族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂,

[0127] 其中所述加氢催化剂的孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值,并且其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值。

[0128] 17.实施方式16所述的方法,其中煅烧的挤出物、氯化的载体、清洁的氯化载体或加氢催化剂具有从约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $35\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0129] 18.实施方式16或17所述的方法,其中煅烧的挤出物、氯化的载体、冲洗的氯化载体或加氢催化剂具有从约 0.1cc/g 至约 0.6cc/g 的总孔容,如通过微分汞压入确定。

[0130] 19.实施方式16、17或18所述的方法,其中所述挤出物基本上由硅石、二氧化钛、氧化铝或铝酸盐组成。

[0131] 20.实施方式16、17或18所述的方法,其中所述挤出物基本上由 α 氧化铝组成。

[0132] 21.实施方式16、17、18、19或20所述的方法,其中大于或等于加氢催化剂的总孔容的5%包含在孔径的第一个峰内。

[0133] 22.一种包括金属或非金属氧化物的挤出的无机载体,其中所述挤出的无机载体的孔径分布显示孔径的至少两个峰,每个峰具有最大值;其中第一个峰具有等于或大于约120nm的孔径的第一个最大值,和第二个峰具有小于约120nm的孔径的第二个最大值;其中大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的15%包含在孔径的第一个峰内;和其中无机载体具有从约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $15\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0134] 23.一种制备加氢催化剂的方法,其包括:

[0135] 选择具有孔径的多峰分布的无机载体,其中孔径的至少一种分布包括具有等于或大于约120nm的直径的孔;

[0136] 挤出包括所述无机载体和水的混合物以形成挤出物;

[0137] 干燥所述挤出物以形成干燥的挤出物;

[0138] 煅烧所述干燥的挤出物以形成煅烧的挤出物;和

[0139] 使所述煅烧的挤出物与第VIII族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂。

[0140] 24.实施方式23所述的方法,进一步包括使煅烧的挤出物与含氯化合物接触以形

成氯化的载体；使氯化的载体与洗液接触以形成冲洗的氯化载体；使冲洗的氯化载体与第VIII族金属和第1B族金属接触以形成加氢催化剂。

[0141] 25. 一种在富含烯烃的烃流中将高度不饱和烃选择性加氢至较不饱和烃的方法，其包括在将高度不饱和烃转化至较不饱和烃的有效条件下，在存在氢和催化剂组合物的情况下，将包括高度不饱和烃的烃流体流引入至反应器中，

[0142] 其中至少50%的催化剂组合物包括根据实施方式23生产的加氢催化剂。

[0143] 26. 一种方法，其包括：

[0144] 制备基本上由硅石、二氧化钛、氧化铝或尖晶石组成的多个挤出的无机载体；

[0145] 绘制作为挤出的无机载体的微分汞压入的对数函数的孔径；和

[0146] 识别具有至少两个峰的挤出的无机载体，每个峰具有最大值，其中第一个峰包括具有等于或大于约120nm的第一个孔径最大值的孔，和其中孔径的第一个峰表示大于或等于所述挤出的无机载体的总孔容的约5%。

[0147] 27. 实施方式26所述的方法，进一步包括售卖挤出的无机载体用于制备选择性加氢催化剂。

[0148] 28. 一种加氢催化剂，其包括第10族金属、第1B族金属和任何上述实施方式的至少一种识别的挤出的无机载体。

[0149] 29. 一种包装产品，其包括任何上述实施方式的至少一种识别的挤出的无机载体和描述识别的挤出的无机载体在制备具有降低的结垢速率的加氢催化剂中的用途的书面材料。

[0150] 尽管已经显示和描述了本发明的实施方式，但在不背离本发明精神和教导的情况下本领域技术人员可对其进行修饰。本文描述的实施方式仅仅是示例性的，并且不旨在是限制性的。本文公开的本发明的许多变型和修饰是可能的并且在本发明的范围内。在明确表述了范围或界限的地方，这些表达范围或界限应理解为包括落在所明确表述的范围或界限内的同样量级的迭代范围或界限（例如，从约1至约10包括2, 3, 4, 等；大于0.10包括0.11, 0.12, 0.13, 等）。就权利要求的任何要素使用术语“任选地”旨在表示该主题要素是必需的，或可选地不是必需的。两种选择旨在在权利要求的范围内。较宽术语的使用，比如包括、包含、具有等，应理解为提供对较窄术语比如由……组成、基本上由……组成、基本上包括等的支持。

[0151] 所以，保护范围不受上述说明书的限制，而是仅仅受所附权利要求限制，其范围包括权利要求主题的所有等同方案。将每个和所有权利要求作为本发明的实施方式并入说明书。因此，权利要求是进一步描述并且是本发明实施方式的附加。本文引用的全部专利、专利申请和出版物的公开内容通过引用并入，程度是它们为本文阐释的那些提供示例性、程序性或其他的详细补充。

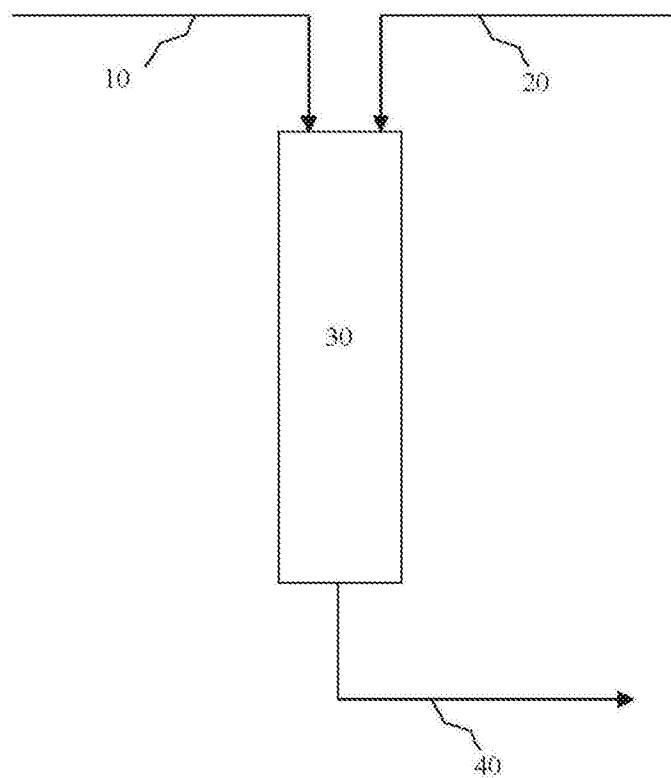


图1

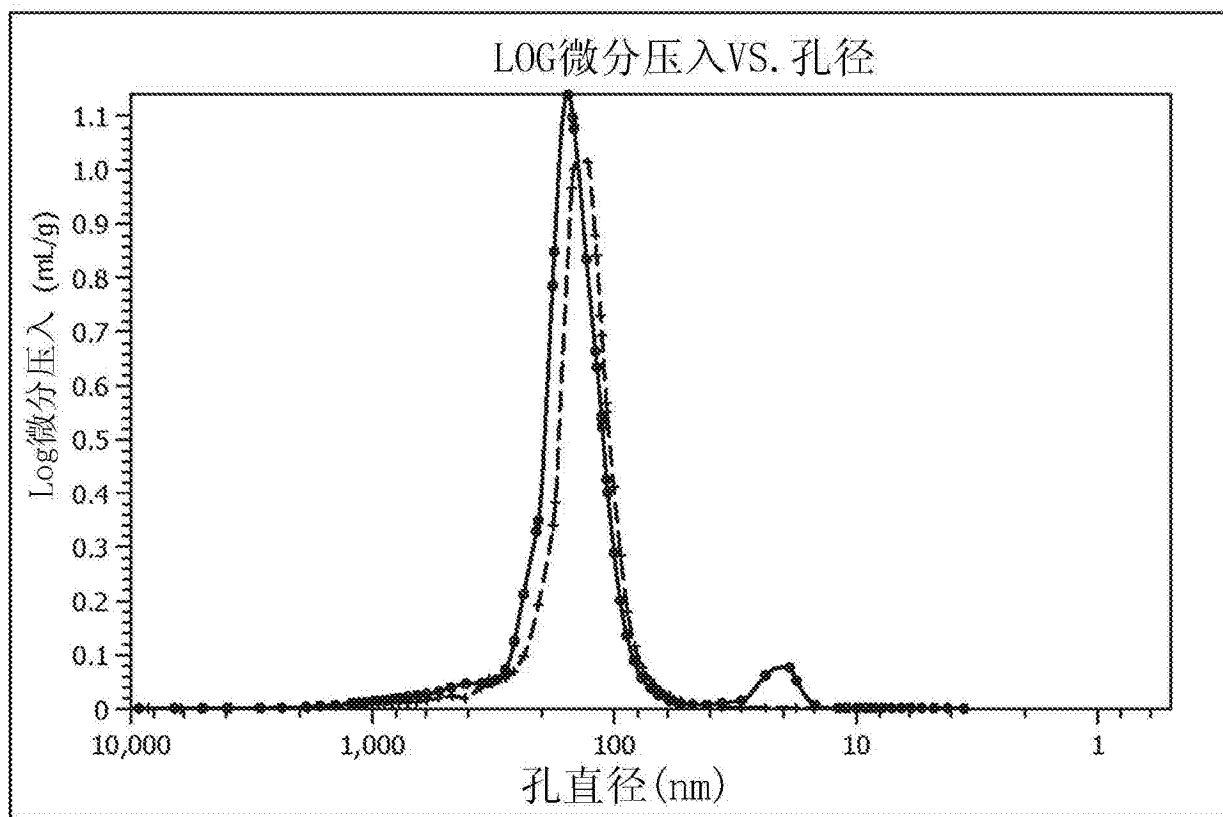


图2

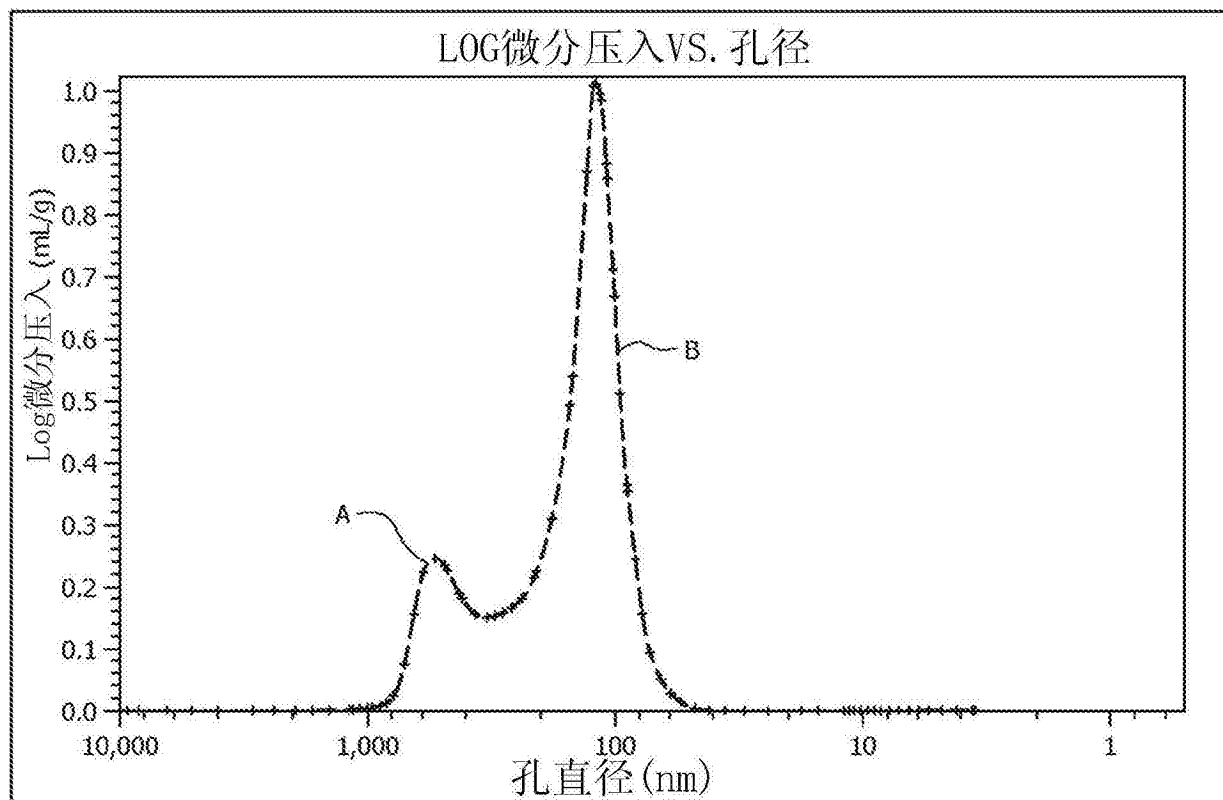


图3

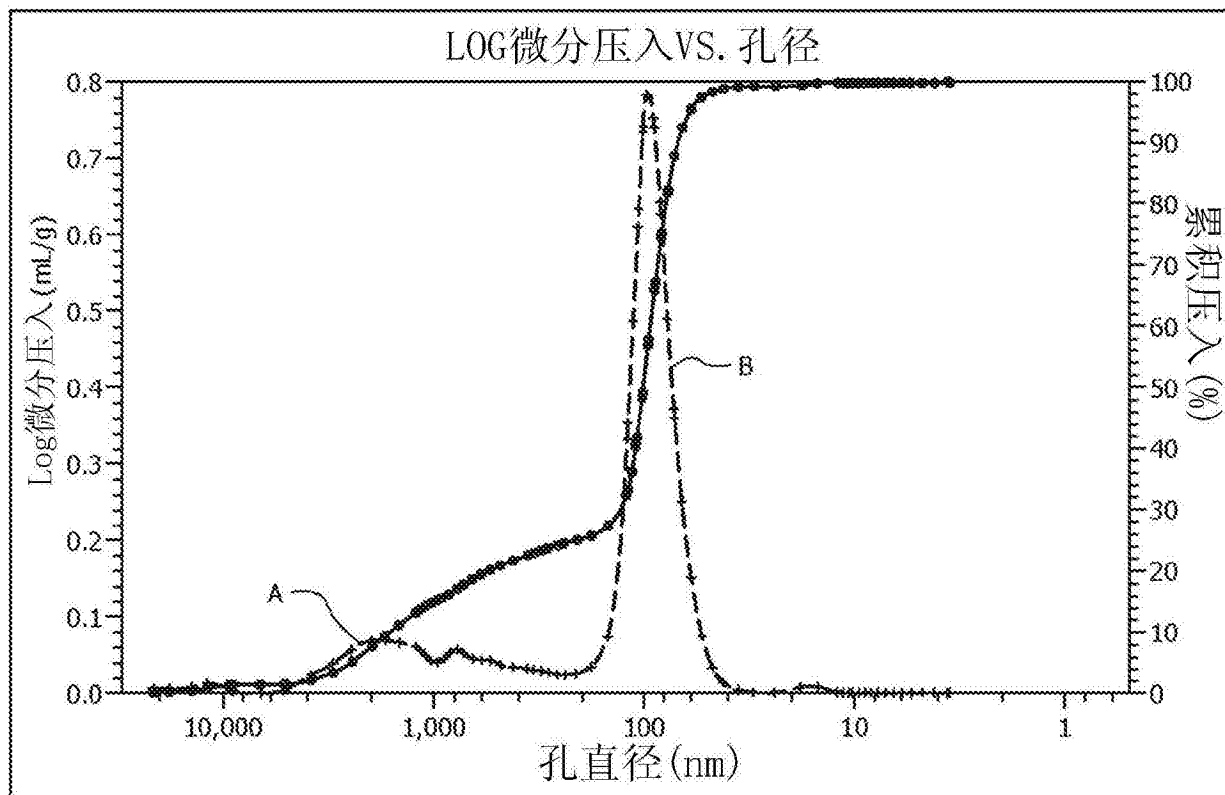


图4

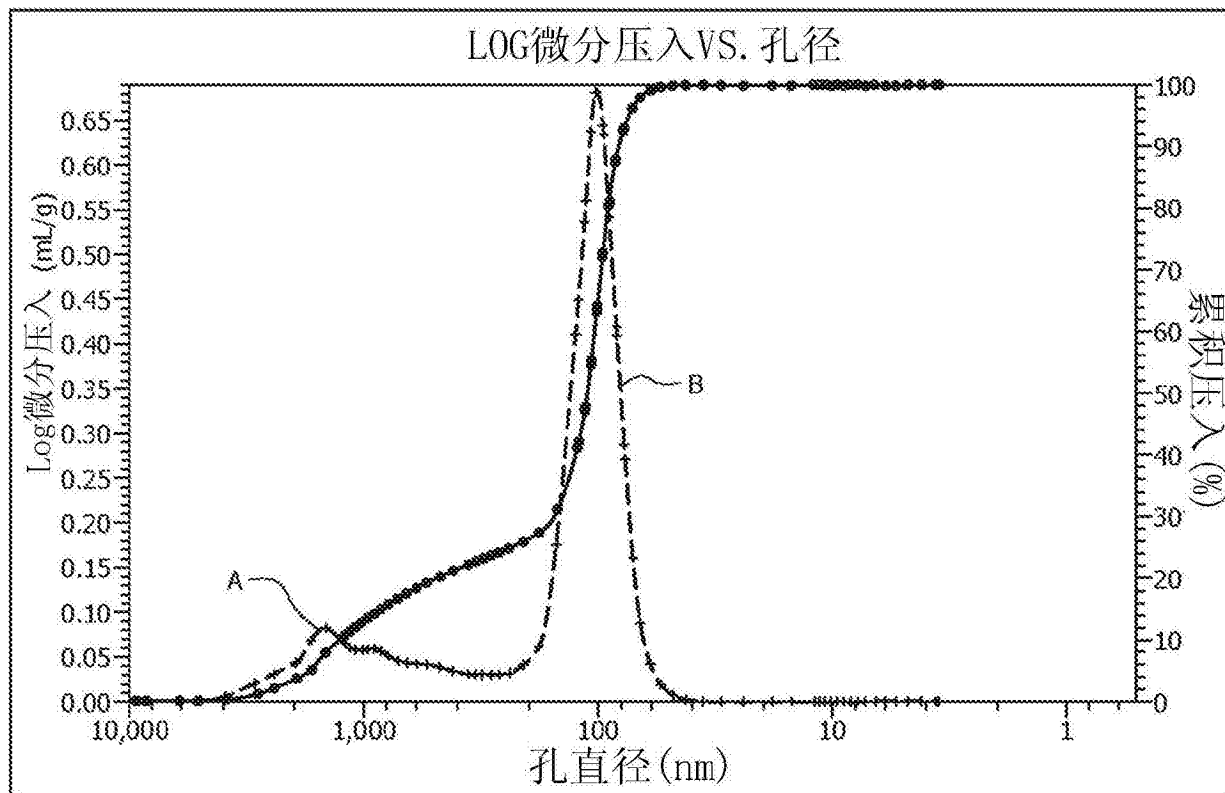


图5

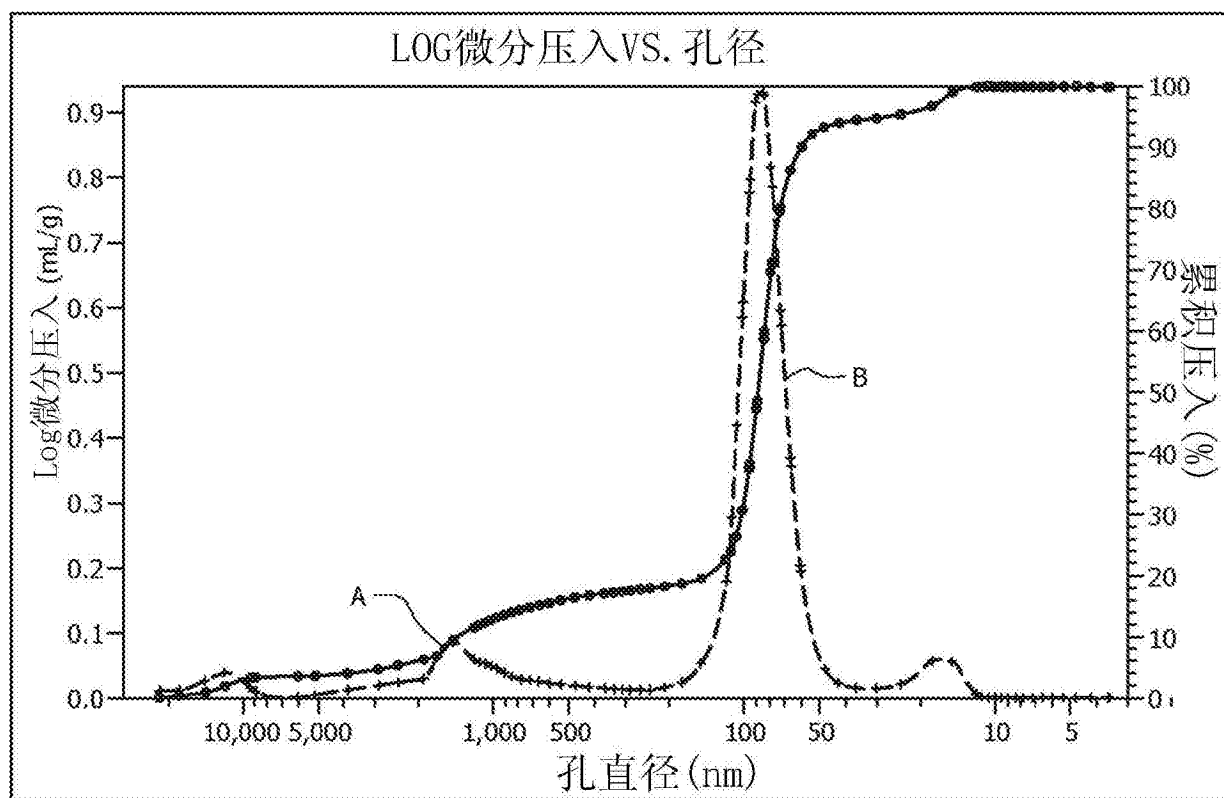


图6

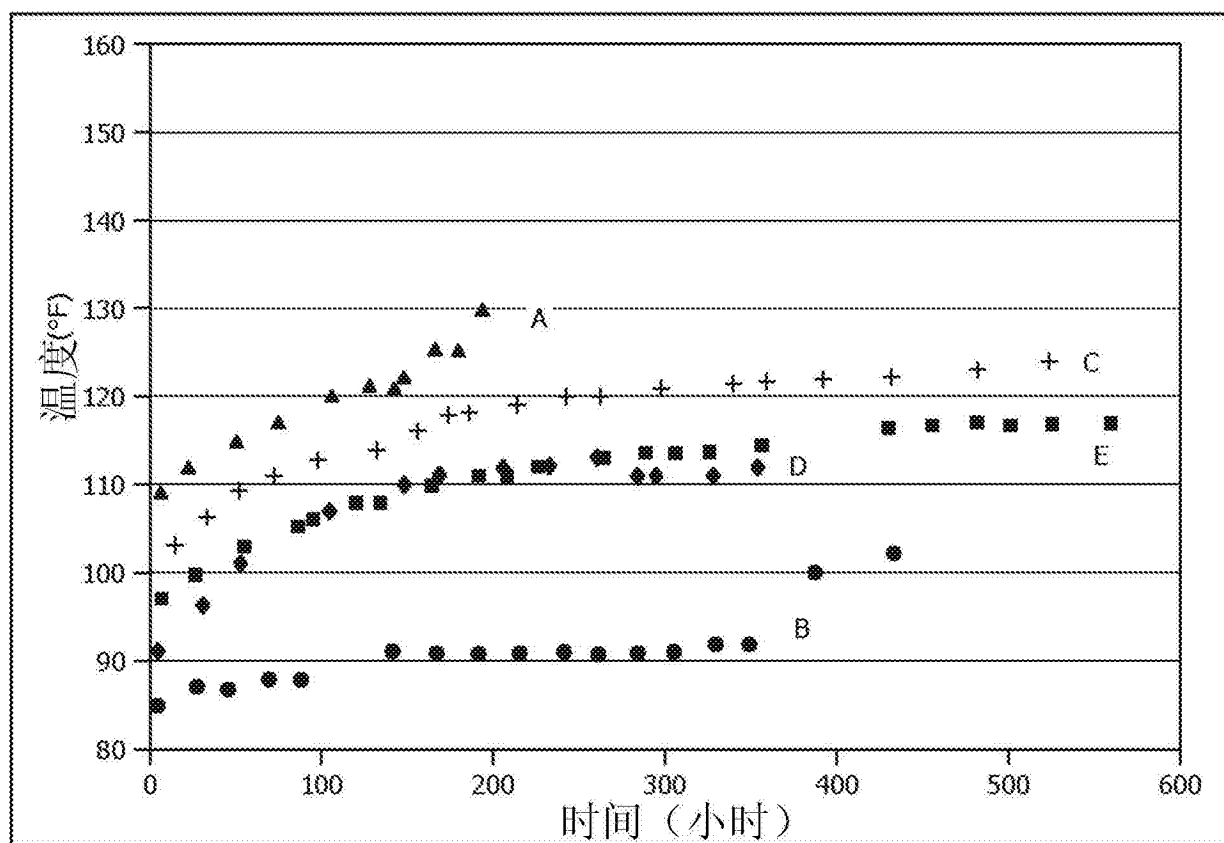


图7

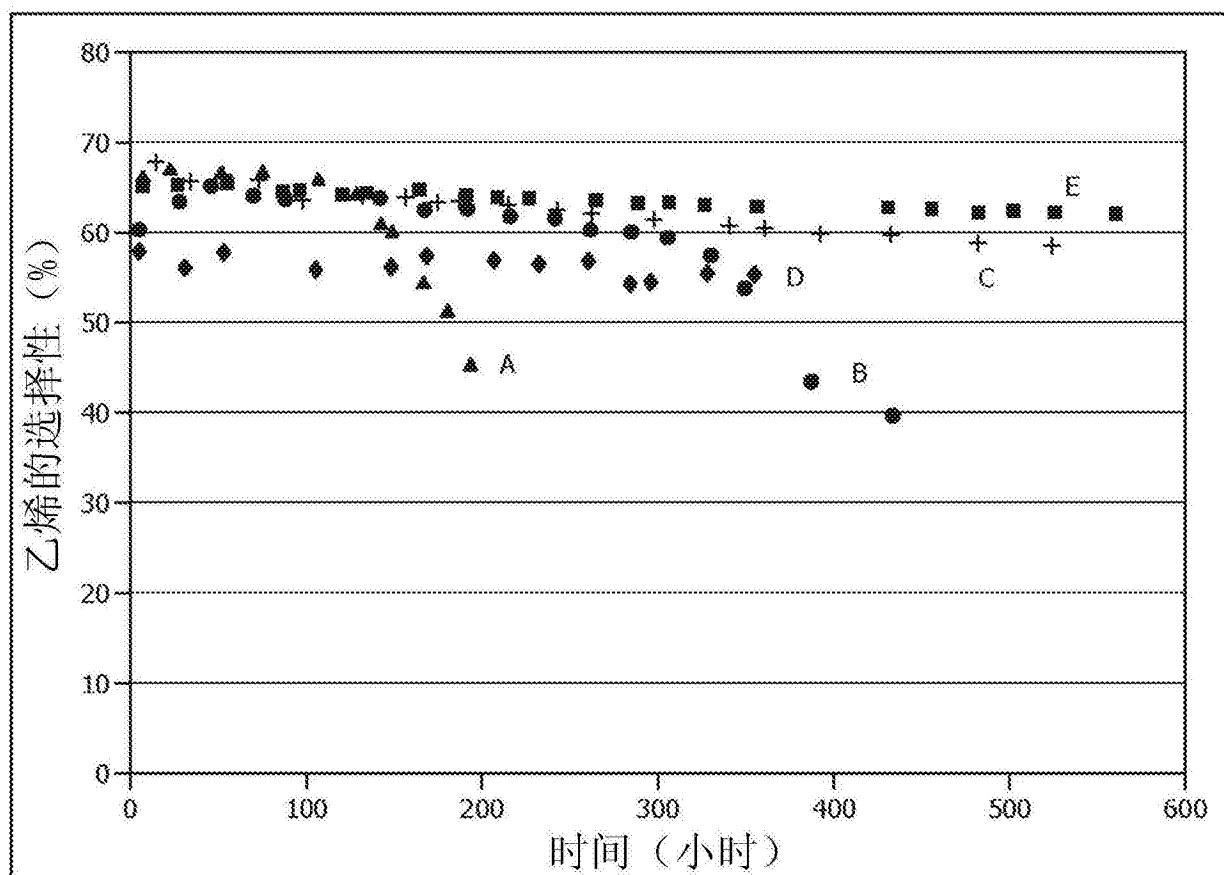


图8