



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104645976 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201510100614. 1

(22) 申请日 2015. 03. 06

(71) 申请人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

申请人 中海油天津化工研究设计院
中海油能源发展股份有限公司

(72) 发明人 于海斌 赵甲 孙国方 高鹏
曲晓龙 张景成 姜雪丹 李佳
郑修新 臧甲忠

(51) Int. Cl.

B01J 23/42(2006. 01)

C07C 13/50(2006. 01)

C07C 5/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明为一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法,特征在于:该催化剂为负载型催化剂,由活性组分和载体组成,活性组分为铂,活性组分铂为二价铂阳离子盐,选自为硝酸铂、二氯四氨合铂(II)、硝酸四氨合铂(II)、醋酸四氨合铂(II)、草酸四氨合铂(II);活性组分铂重量含量百分比为催化剂重量的0.01~5.0%;载体为 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 TiO_2 ;该催化剂的制备方法采用浸渍法;活性组分铂以二价铂阳离子盐的形式浸渍在载体上。

1. 一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法,其特征在于:

该催化剂为负载型催化剂,由活性组分和载体组成,活性组分为铂,活性组分铂为二价铂阳离子盐,选自为硝酸铂、二氯四氨合铂(II)、硝酸四氨合铂(II)、醋酸四氨合铂(II)、草酸四氨合铂(II);活性组分铂重量含量百分比为催化剂重量的0.01~5.0%;

载体为 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 TiO_2 ;

载体中 Al_2O_3 的比表面积为 $50 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $10 \sim 100\text{nm}$;

载体中 ZrO_2 的比表面积为 $5 \sim 50\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $5 \sim 90\text{nm}$;

载体中 TiO_2 的比表面积为 $10 \sim 150\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $5 \sim 90\text{nm}$;

该催化剂的制备方法采用浸渍法;活性组分铂以二价铂阳离子盐的形式浸渍在载体上。

2. 根据权利要求1所述的催化剂及其制备方法,其特征在于:活性组分铂为二价铂阳离子盐,选自为硝酸铂、二氯四氨合铂(II)、硝酸四氨合铂(II);活性组分铂重量含量百分比为催化剂重量的0.05~1.5%;

载体为 Al_2O_3 、 ZrO_2 或 TiO_2 ;

载体中 Al_2O_3 的比表面积为 $80 \sim 110\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $20 \sim 50\text{nm}$;

载体中 ZrO_2 的比表面积为 $20 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $10 \sim 45\text{nm}$;

载体中 TiO_2 的比表面积为 $25 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $10 \sim 40\text{nm}$ 。

3. 根据本发明所述所述的催化剂及其制备方法,其特征在于:制备十氢萘使用前该催化剂于以下条件中进行还原活化:压力为常压~3.0MPa,温度为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$,空速为 $1000 \sim 3000\text{h}^{-1}$ 。

一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化技术领域,特别涉及由萘一步加氢转化的一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 十氢萘作为稠环碳氢化合物,在化工、电子工业和医药行业都具有十分广泛和重要的应用,它可用作涂料的溶剂,用于提取脂肪和蜡,代替松节油用于鞋油、地板蜡的制造等。十氢萘在合适条件下可以催化氢解放出氢气,所以可以利用这一特质将十氢萘作为质子交换膜燃料电池的新型移动储氢材料。十氢萘主要用途是作为优良的高沸点有机溶剂,溶解某些高分子化合物,在纺织工业中具有重要应用。

[0003] 目前萘氢化过程多采用两步法工艺。第一步采用传统的过渡金属硫化物加氢催化剂对萘进行中度的氢化,去除原料中的大部分硫,第二步采用贵金属催化剂进行深度氢化。该工艺萘加氢的转化率和选择性均保持在较高水平,效果显著,但操作过程中第一步产品中硫化氢的分离繁琐,装置设备投资增加。

[0004] 中国专利 CN1733633 采用十氢萘或四氢萘作为溶剂,以铂铝或镍铝为催化剂,在压力 4 ~ 10MPa,温度 160 ~ 230℃,液时空速 0.1 ~ 2.0h⁻¹,氢油比 10 ~ 2000 的条件下,萘转化率 70 ~ 99%,但反应压力较高,生产能耗大。中国专利 CN102320913 采用 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂,钯的负载量为 0.1 ~ 1.5%,十氢萘的收率达到 99.36%,但存在催化剂前驱体制备复杂等问题。

[0005] 我国萘资源丰富,但尚无生产十氢萘的技术,实现萘的充分利用,大规模连续化生产高品质、高附加值的十氢萘,具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种用于萘一步加氢生产十氢萘的催化剂及其制备方法。与现有的技术相比,本发明的催化剂可以显著降低反应压力和能耗,工艺简单,避免了中间产物的分离,提高萘加氢制十氢萘的选择性。

[0007] 本发明为一种制备十氢萘的催化剂及其制备方法,其特征在于:

[0008] 该催化剂为负载型催化剂,由活性组分和载体组成,活性组分为铂,活性组分为二价铂阳离子盐,选自为硝酸铂、二氯四氨合铂(II)、硝酸四氨合铂(II)、醋酸四氨合铂(II)、草酸四氨合铂(II);活性组分铂重量含量百分比为催化剂重量的 0.01 ~ 5.0%,载体为 Al₂O₃、ZrO₂ 或 TiO₂;

[0009] 载体中 Al₂O₃ 的比表面积为 50 ~ 200m²/g,平均孔径为 10 ~ 100nm;

[0010] 载体中 ZrO₂ 的比表面积为 5 ~ 50m²/g,平均孔径为 5 ~ 90nm;

[0011] 载体中 TiO₂ 的比表面积为 10 ~ 150m²/g,平均孔径为 5 ~ 90nm;

[0012] 该催化剂的制备方法采用浸渍法;活性组分铂以二价铂阳离子盐的形式浸渍在载体上。

[0013] 根据本发明所述的催化剂及其制备方法,其特征在于:活性组分铂为二价铂阳离子盐,选自为硝酸铂、二氯四氨合铂(II)、硝酸四氨合铂(II);活性组分铂重量含量百分比为催化剂重量的0.05~1.5%;

[0014] 载体中 Al_2O_3 的比表面积为 $80 \sim 110\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $20 \sim 50\text{nm}$;

[0015] 载体中 ZrO_2 的比表面积为 $20 \sim 40\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $10 \sim 45\text{nm}$;

[0016] 载体中 TiO_2 的比表面积为 $25 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 $10 \sim 40\text{nm}$ 。

[0017] 根据本发明所述所述的催化剂及其制备方法,其特征在于:制备十氢萘使用前该催化剂于以下条件中进行还原活化:压力为常压~3.0MPa,温度为 $200 \sim 300^\circ\text{C}$,空速为 $1000 \sim 3000\text{h}^{-1}$ 。

[0018] 本发明的催化剂是用于萘加氢转化为十氢萘的反应。在固定床反应器中萘和本催化剂作用,可高活性、高选择性地转化为十氢萘。由于该反应条件及操做步骤等不是本发明讨论的重点,因此不再展开叙述。

[0019] 本发明的反应体系中,可将萘溶解于溶剂后泵入到预热器中预热后进入到固定床反应器中,所用的溶剂优选十氢萘或四氢萘。

[0020] 本发明的反应可以采用浆态床反应器,也可以采用列管式反应器,其中优选固定床反应器。

[0021] 本发明在反应温度为 200°C ,氢气压力为2.0MPa,萘液体体积空速为 0.5h^{-1} , H_2 与萘摩尔比为50的条件下进行催化剂评价。催化剂装填量为30ml。

具体实施方式

[0022] 下面通过具体实施例对本发明做进一步说明。

[0023] 实施例1

[0024] 实施例1的催化剂为0.5% Pt/ Al_2O_3 。称取100克 Al_2O_3 (BET: $90\text{m}^2/\text{g}$, 24.7nm),称取0.856克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶于100ml蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 Al_2O_3 载体,自然晾干, 120°C 烘干4小时, 350°C 焙烧5小时, 250°C 氢气中(常压, 2000h^{-1})还原活化5小时。

[0025] 实施例2

[0026] 实施例2的催化剂为1.0% Pt/ Al_2O_3 。称取100克 Al_2O_3 (BET: $90\text{m}^2/\text{g}$, 24.7nm),称取1.985克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶于100ml蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 Al_2O_3 载体,自然晾干, 120°C 烘干4小时, 350°C 焙烧5小时, 250°C 氢气中(常压, 2000h^{-1})还原活化5小时。

[0027] 实施例3

[0028] 实施例3的催化剂为0.5% Pt/ ZrO_2 。称取100克 ZrO_2 (BET: $36\text{m}^2/\text{g}$, 29.9nm),称取0.856克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶于100ml蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 ZrO_2 载体,自然晾干, 120°C 烘干4小时, 350°C 焙烧5小时, 250°C 氢气中(常压, 2000h^{-1})还原活化5小时。

[0029] 实施例4

[0030] 实施例4的催化剂为1.0% Pt/ ZrO_2 。称取100克 ZrO_2 (BET: $36\text{m}^2/\text{g}$, 29.9nm),称取1.955克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶于100ml蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 ZrO_2 载体,自然晾干, 120°C 烘干4小时, 350°C 焙烧5小时, 250°C 氢气中(常压, 2000h^{-1})还原活化5小时。

[0031] 实施例5

[0032] 实施例5的催化剂为0.5% Pt/ TiO_2 。称取100克 TiO_2 (BET: $58\text{m}^2/\text{g}$, 36.1nm),称

取 0.900 克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4$ 溶于 100ml 蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 TiO_2 载体,自然晾干,120℃烘干 4 小时,350℃焙烧 5 小时,250℃氢气中(常压,2000h⁻¹)还原活化 5 小时。

[0033] 实施例 6

[0034] 实施例 6 的催化剂为 1.0% Pt/ TiO_2 。称取 100 克 ZrO_2 (BET :58m²/g, 36.1nm),称取 1.800 克 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4$ 溶于 100ml 蒸馏水中,用此水溶液浸渍上述 ZrO_2 载体,自然晾干,120℃烘干 4 小时,350℃焙烧 5 小时,250℃氢气中(常压,2000h⁻¹)还原活化 5 小时。

[0035] 上述方法制备的催化剂选用固定床反应器,在反应温度为 200℃,氢气压力为 2.0MPa,萘液体体积空速为 0.5h⁻¹, H₂与萘摩尔比为 50 的条件下进行评价,评价结果见表 1:

[0036] 表 1:萘加氢制十氢萘反应评价结果

[0037]

实施例	萘转化率%	十氢萘选择性%
1	99.38	95.16
2	99.85	96.62
3	99.27	93.57
4	99.76	95.88
5	99.41	96.26
6	99.91	97.34