

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 4 月 22 日 (22.04.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/073641 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/89 (2006.01) **B01J 37/00** (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) **C07C 7/163** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/121915

(22) 国际申请日: 2020 年 10 月 19 日 (19.10.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

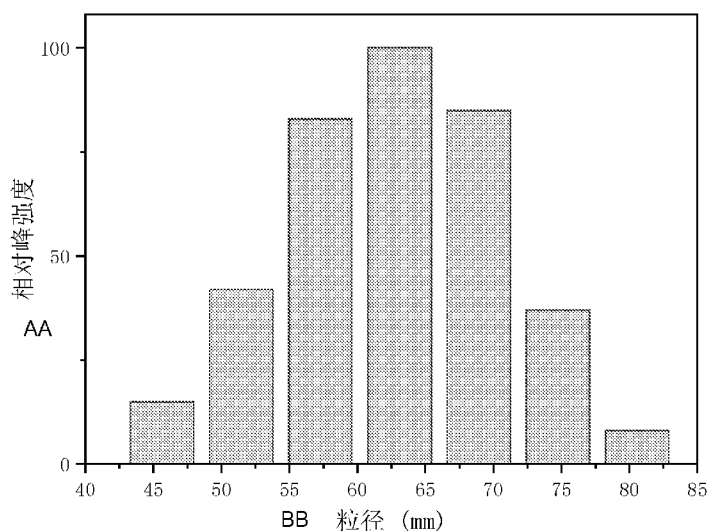
(30) 优先权:
201910988249.0 2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019) CN
201910990953.X 2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号,
Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 谭都平 (TAN, Duping); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。车春霞 (CHE, Chunxia); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。常晓昕 (CHANG, Xiaoxin); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。谢元 (XIE, Yuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。韩伟 (HAN, Wei); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。张峰 (ZHANG, Feng); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。何崇慧 (HE, Chonghui); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。温翥 (WEN, He); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。吕龙刚 (LV, Longgang); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(54) Title: C2 FRACTION ALKYNE SELECTIVE HYDROGENATION CATALYST AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种碳二馏分炔烃选择加氢催化剂及制备方法



AA Relative peak intensity
BB Particle size

图 1

(57) Abstract: An alkyne selective hydrogenation catalyst. A catalyst carrier is aluminum oxide or mainly comprises aluminum oxide, and has a bimodal pore distribution structure; the specific surface area of the catalyst is 20-50 m²/g; the pore diameter of small pores is 15-50 nm, and the pore diameter of macro-pores is 80-500 nm; the catalyst at least contains Pd, Ni, and Cu; on the premise that the mass of the carrier is 100%, the content of Pd is 0.035-0.08%, the content of Ni is 0.5-5%, and the weight ratio of Cu/Ni is 0.1-1.0; a microemulsion is loaded with Ni, Cu, and part of Pd, and the particle size of the microemulsion is larger than the maximum pore

(CN)。 吴伟(WU, Wei); 中国北京市西城区六铺炕街六号316室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街35号国际企业大厦A座16层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

diameter of the small pores but smaller than the maximum pore diameter of the macro-pores; the amount of Pd loaded by the microemulsion is 1/100-1/200 of the content of Ni+Cu; part of Pd is loaded by a solution. The catalyst of the present invention can be applied to a C2 fraction selective hydrogenation process, has good anti-coking performance, and can maintain good hydrogenation activity and excellent selectivity for a long period of time.

(57) 摘要: 一种炔烃选择加氢催化剂。催化剂载体为氧化铝或主要是氧化铝, 并具有双峰孔分布结构, 催化剂的比表面积为 $20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$; 其中小孔的孔径为 $15\sim 50\text{nm}$, 大孔的孔径 $80\sim 500\text{nm}$, 催化剂至少含有Pd、Ni、Cu, 以载体的质量为100%计, Pd的含量 $0.035\sim 0.08\%$, Ni $0.5\sim 5\%$, Cu/Ni的重量比为 $0.1\sim 1.0$, 其中微乳液负载Ni、Cu及部分Pd, 微乳液的粒径大于小孔的最大孔径, 小于大孔的最大孔径; 微乳液负载的Pd的量是Ni+Cu含量的 $1/100\sim 1/200$; 部分Pd采用溶液负载。本发明的催化剂, 可用于碳二馏分的选择性加氢过程, 具有良好的抗结焦性能, 可在较长时间内, 保持良好的加氢活性和优异的选择性。

一种碳二馏分炔烃选择加氢催化剂及制备方法

技术领域

本发明涉及一种碳二馏分炔烃选择加氢催化剂及制备方法，特别是涉及一种碳二后加氢工艺的选择加氢催化剂及制备方法。

5 背景技术

由石油烃蒸汽裂解得到的乙烯中含有质量分数 0.5%~2.3% 的乙炔。在用于聚合时，乙烯中的乙炔会降低聚合催化剂的活性，并影响聚合物的物理性能，因此必须将其脱除。目前工业上普遍采用选择加氢的方法脱除乙烯中的乙炔，采用的催化剂主要为 Pd, Pt, Au 等贵金属催化剂。为保证乙炔加氢生成的乙烯和原料中原有的乙烯不继续加氢生成乙烷，造成乙烯损失，必须保证催化剂的较高的加氢选择性，才能获得较好的经济效益。

碳二后加氢和前加氢是根据乙炔加氢反应器相对于脱甲烷塔的位置而言，加氢反应器位于脱甲烷塔之前为前加氢，加氢反应器位于脱甲烷塔之后为后加氢。后加氢工艺的优点是加氢过程控制手段多，不易飞温，操作方便，但工艺较复杂，需要单独配氢，碳二后加氢工艺由于加氢物料中氢气含量少，容易发生乙炔的加氢二聚反应，生成碳四馏分，碳四馏分进一步聚合成分子量较宽的低聚物，俗称“绿油”。绿油吸附在催化剂表面，并进一步形成结焦，阻塞催化剂孔道，使反应物不能扩散到催化剂活性中心表面，从而导致催化剂活性下降。

贵金属催化剂活性较高，但在使用过程中易生成绿油，使催化剂发生结焦失活，影响催化剂稳定性和使用寿命。专利 CN200810119385.8 公开了一种非贵金属负载型选择加氢催化剂及其制备方法和应用，包括载体以及负载在该载体上的主活性组分和助活性组分，其中，所述的主活性组分为 Ni，所述的助活性组分选自 Mo、La、Ag、Bi、Cu、Nd、Cs、Ce、Zn 和 Zr 中的至少一种，主活性组分和助活性组分均以非晶态形式存在，平均粒径 < 10nm，所述载体为不具氧化性的多孔材料；且所述的催化剂以微乳化法制备。

US4404124 通过分步浸渍法制备了活性组分壳层分布的选择加氢催化剂，可应用于碳二馏分的选择加氢，以消除乙烯中的乙炔。US5587348 以氧化铝为载体，添加助催化剂银与钯作用，加入与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。

专利 CN1736589 报道了一种采用完全吸附浸渍法制备的 Pd/ γ -Al₂O₃ 选择加氢催化剂，催化剂在使用过程中绿油生成量较大。专利 CN200810114744.0 公开了一种不饱和烃选择加氢催化剂及其制备方法。该催化剂以氧化铝为载体，以钯为活性组分，通过加入稀土和碱土金属和氟提高催化剂抗杂质和抗结焦性能，但其催化剂选择性并不理想。

以上方法制备的催化剂均采用孔径单一分布的催化剂，在固定床反应过程中，受到内扩散的影响，催化剂的选择性较差。具有双峰孔分布的载体，在保证催化剂高活性的同时，大孔的存在可以减少内扩散的影响，提高催化剂选择性。ZL971187339 公开了一种加氢催化剂，载体是一种蜂窝型载体，为大孔径载体，有效的提高了催化剂的选择性。CN1129606A 公开了一种炔类转化催化剂，其载体催化剂包括氧化铝、氧化镍、氧化铁等，该催化剂中包括两种孔，一种用于提高催化反应表面，另一种有利于扩散。专利 CN101433842A 公开了一种加氢催化剂，其特征是催化剂具有双峰孔分布，小孔部分最可几半径为 2~50nm，大孔部分最可几半径为 100~500nm，由于催化剂为双峰孔分布，具有良好的加氢活性的同时，又有好的选择性，乙烯增量。

在碳二加氢反应中，绿油生成及催化剂的结焦是影响催化剂使用寿命的重要因素。催化剂的活性、选择性和使用寿命构成了催化剂的总体性能，以上所列出方法或可提高催化剂活性、选择性提出了较好的途径，却并没有解决催化剂容易结焦的问题，或者解决了催化剂易生成绿油和结焦的问题，却没有解决选择性的问题。具有大孔结构的载体虽然可以提高选择性，但是因聚合和链增长反应生成的较大分子也容易积留在载体大孔中，造成催化剂结焦失活，影响催化剂使用寿命。

201310114077.7 公开了一种加氢催化剂，催化剂载体为双峰孔分布，该催化剂中所述的活性组分有 Pd, Ag, Ni, 其中 Pd, Ag 位于小孔中，Ni 位于大孔中。

201310114079.6 公开了一种催化剂制备方法，该方法中，所用的催化剂载体为双峰孔分布。通过制备一种粒径大于载体小孔的 W/O 型微乳，微乳中含有镍的金属盐，由于微乳的动力学体积大于小孔尺寸，微乳液粒子只能进入载体的大孔。采用溶液法负载 Pd, Ag, 小孔的虹吸效应更强，大部分 Pd, Ag 进入载体大孔，因此形成了 Ni 主要位于大孔，Pd, Ag 主要位于小孔。

采用该方法后，Pd/Ag 与 Ni 位于不同孔径的孔道中，反应生成的绿油在大孔中饱和加氢，催化剂结焦量降低。

但 Ni 的还原温度往往要达到 500℃ 左右，在该温度下还原态的 Pd 原子极易聚集，使催化剂活性大幅度下降，需要大幅度增加活性组分等量以补偿活性损失，但又会引起选择性的下降。

发明内容

本发明的目的在于提供一种炔烃选择加氢催化剂及制备方法，特别是一种具有较好抗结焦性的炔烃选择加氢催化剂及制备方法。

为达到上述目的，本发明提供了一种炔烃选择加氢催化剂，其中，催化剂载体为氧化铝或主要是氧化铝，并具有双峰孔分布结构，催化剂的比表面积为 20~50m²/g；其中小孔的孔径为 15~50nm，大孔的孔径 80~500nm，催化剂至少含有 Pd、Ni、Cu，以载体的质量为 100% 计，Pd 的含量 0.035~0.08%，Ni 0.5~5%，Cu 与 Ni 的重量比为 0.1~1.0，其中以微乳液负载 Ni、Cu 及部分 Pd，所述的微乳液的粒径不低于小孔的最大孔径而不高于大孔的最大孔径（优选大于小孔的最大孔径、小于大孔的最大孔径），微乳液负载的 Pd 的量是 Ni+Cu 含量的 1/100~1/200；部分 Pd 采用溶液负载。

根据本发明的具体实施方案，对于一个具体的催化剂载体来说，其小孔的孔径、大孔的孔径分别是一个尺寸范围，而微乳液的粒径不低于（大于）小孔的最大孔径而不高于（小于）大孔的最大孔径是指负载时所配制的微乳液的粒径不低于（大于）某个具体的催化剂载体的小孔的孔径范围的上限、不高于（小于）催化剂载体的大孔的孔径范围的上限。根据本发明的具体实施方案，微乳液的粒径可以为 50~500nm 或者大于 50nm、小于 500nm。

根据本发明的具体实施方案，优选地，本发明的催化剂中还含有 Ag，以溶液负载，其含量为 0.08~0.21%。Ag 的作用是与 Pd 形成合金，以提高乙炔加氢的选择性。

根据本发明的具体实施方案，优选地，催化剂载体为氧化铝或主要是氧化铝，并具有双峰孔分布结构，催化剂的比表面积为 20~50m²/g；其中小孔的孔径为 15~50nm，大孔的孔径 80~500nm，催化剂至少含有 Pd、Ag、Ni、Cu，以载体的质量为 100% 计，Pd 的含量 0.035~0.07%，Ag 的含量 0.08~0.21%，Ni 0.5~5%，Cu 与 Ni 的重量比为 0.1~1.0，其中 Ni、Cu 及部分 Pd 是以微乳液方式负载，主要分布在载体的大孔中，微乳液法负载的 Pd 的量是 Ni+Cu 含量的 1/100~1/200；Ag 及部分 Pd 以溶液法进行负载。

本发明所述的微乳液负载是指浸渍法负载，其中浸渍液为微乳液。本发明所述的溶液负载

是指浸渍法负载，其中浸渍液为溶液。在本发明的催化剂中，一部分 Pd 以微乳液的形式负载，而其余的 Pd 以浸渍的方式负载，并且，微乳液负载的 Pd 的量是 Ni+Cu 含量的 1/100~1/200。

根据本发明的具体实施方案，优选地，载体为氧化铝或主要是氧化铝；Al₂O₃ 晶型为 θ 、 α 晶型或其混合晶型；催化剂载体中氧化铝在 80% 以上。

5 根据本发明的具体实施方案，优选地，微乳液负载过程包括：将前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，其中油相为烷烃或环烷烃，表面活性剂为离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂，助表面活性剂为有机醇。

根据本发明的具体实施方案，优选地，在微乳液负载过程中，油相为 C₆~C₈ 饱和烷烃或环烷烃，优选为环己烷、正己烷；表面活性剂为离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂，
10 优选为非离子型表面活性剂，更优选为聚乙二醇辛基苯基醚或十六烷基三甲基溴化铵；助表面活性剂为 C₄~C₆ 醇类，优选为正丁醇和/或正戊醇。

在本发明的催化剂中，乙炔的选择加氢反应发生在 Pd 组成的主活性中心，Ni 和 Cu 以微乳液的形式将浸渍在载体大孔中，反应生成的绿油在 Cu 与 Ni 组成的活性中心上发生饱和加氢。

对加氢反应而言，一般在催化剂应用前首先需要对加氢催化剂进行还原，保证活性组分以
15 金属态存在，才能使催化剂具有加氢活性。因为催化剂制备过程中，活化是一个高温焙烧过程，在该过程中，金属盐一般分解为金属氧化物，氧化物会形成团簇，这种团簇一般是纳米尺寸的。不同的氧化物由于化学特性的不同，需要在不同的温度下进行还原。但对纳米尺寸的金属而言，200℃左右的温度是一个重要临界温度，超过该温度，金属粒子会十分显著的产生聚集。因此，降低活性组分的还原温度至 200℃以下，对加氢催化剂而言，有十分重要的意义。

20 本发明解决催化剂结焦的思路是：

乙炔的选择加氢反应发生在 Pd 组成的主活性中心（当含有 Ag 时，则发生在 Pd、Ag 组成的主活性中心），反应中生产的绿油等大分子，容易进入催化剂的大孔中。在催化剂的大孔中，负载了 Ni/Cu 组分，其中 Ni 具有饱和加氢功能，绿油组分会在 Ni/Cu 组成的活性中心发生饱和加氢反应。由于双键被加氢饱和，绿油组分不能再发生聚合反应或聚合反应速率大大降低，其
25 链增长反应终止或延缓，不能形成巨大分子量稠环化合物，容易被物料带出反应器，因此催化剂的表面的结焦程度会大大降低，催化剂的运行寿命会大幅度延长。

本发明的载体要求具有双峰孔分布结构，特别是要有孔径在 80~500nm 的大孔，小孔的孔径为 15~50nm。

本发明控制 Ni/Cu 合金定位于催化剂大孔的方法是，Ni/Cu 以微乳液的形式负载，微乳液的
30 粒径大于载体小孔孔径，而小于大孔的最大孔径。镍和铜金属盐包含在微乳液中，由于空间阻力的原因难于进入尺寸较小的载体孔道中，因此主要进入载体的大孔中。

本发明人发现，将 Cu 与 Ni 一起负载后，可以大幅度降低 Ni 的还原温度。原因是 NiO 的还原温度一般要达到 450℃以上，而这个温度会引起 Pd 的团聚，而加入 Cu 后将形成 Cu/Ni 合金，其还原温度与纯 Ni 的还原温度相比可以降低 100℃以上，达到 350℃，从而缓解 Pd 的团聚。

35 本发明人还发现，如果再将部分 Pd 负载在 Ni/Cu 合金的表面，则还可以大幅度的降低 Ni/Cu 合金的还原温度，可以达到 200℃以下，甚至到 150℃。

因此，最佳的催化剂是 Pd 主要存在于催化剂小孔中，Ni/Cu 位于催化剂的大孔中，在大孔中 Ni/Cu 的还有部分 Pd，特别是在其表面。

40 最佳的催化剂制备过程是，在 Ni 和 Cu 负载后，以微乳液法将少量 Pd 负载在大孔中，该次负载的 Pd 量是 Ni+Cu 含量的 1/100~1/200。

本发明还提供了上述催化剂的制备方法，具体制备过程包括：

(1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液，干燥后在 400~600℃ 下焙烧 4 小时以上，得到半成品催化剂 A；

5 (2) 将 Pd 的前驱体盐溶于水，调 pH 为 1.5~2.5，再将半成品催化剂 A 加入 Pd 的盐溶液中，浸渍吸附 0.5~4h 后，干燥后 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 B；

(3) 将 Pd 前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 B 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液，干燥后，在 400~600℃ 下焙烧 4 小时以上，得到需要的催化剂。

10 在以上制备步骤中，步骤 (1) 和步骤 (2) 可以互换，步骤 (3) 在步骤 (1) 之后。

上述步骤 (1) 中的载体为氧化铝或主要是氧化铝， Al_2O_3 晶型最好为 θ 、 α 或其混合晶型。催化剂载体中氧化铝最好在 80% 以上，载体中还可含有其它金属氧化物如氧化镁，氧化钛等。

上述步骤 (1) 中的载体可以是球形、圆柱形、三叶草形、四叶草形等。

15 上述步骤 (1)、(3) 中所述的 Ni、Cu 和 Pd 的前驱体盐为可溶性盐，可以是其硝酸盐、氯化盐或者其他可溶性盐。

根据本发明的具体实施方案，优选地，Cu 与 Ni 的重量比为 0.1~1:1，乳液法负载 Pd 量是 Ni+Cu 含量的 1/100~1/200。

根据本发明的具体实施方案，所述催化剂中还可以含有 Ag，Ag 的作用是与步骤 (2) 负载的 Pd 形成合金，以提高乙炔加氢的选择性。其原理是：Ag 与 Pd 形成合金，Ag 原子分隔 Pd 原子，使吸附的乙炔分子的空间距离拉大，相应的乙炔加氢后的反应中间体的相互间距较大，不易发生中间体的耦合，因而减少了绿油的形成。

根据本发明的具体实施方案，优选地，Ag 的含量为 0.08~0.21%。Ag 通过溶液法负载，例如饱和浸渍法。

本发明的催化剂制备过程还包括：

25 (1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液；将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液；干燥后，在 400~600℃ 下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 A；

(2) 将 Pd 的前驱体盐溶于水，调 pH 为 1.5~2.5，再将半成品催化剂 A 加入 Pd 的盐溶液中，浸渍吸附 0.5~4h 后，干燥后在 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 B；

30 (3) Ag 的负载以饱和浸渍方式进行，即配制的 Ag 盐的溶液是载体饱和吸水率的 80~110%，调 pH 为 1~5，浸渍后干燥，在 400~600℃ 之间进行焙烧，得到半成品催化剂 C；

(4) 将 Pd 前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 C 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液；干燥后，在 400~600℃ 下焙烧 4~6h，得到需要催化剂。

35 上述步骤 (1)、(4) 中的表面活性剂为离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂，优选非离子型表面活性剂，更优选的是聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)。

上述步骤 (1)、(4) 中的油相为 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 饱和烷烃或环烷烃，优选环己烷、正己烷。

上述步骤 (1)、(4) 中的助表面活性剂为 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 醇类，优选正丁醇、正戊醇。

40 本发明催化剂的还原温度最好是 150~200℃。

根据本发明的具体实施方案，在催化剂的制备过程中，优选地，微乳液负载 Pd 的步骤是在微乳液负载 Ni 和 Cu 步骤后。

根据本发明的具体实施方案，在催化剂的制备过程中，优选地，Pd 的溶液负载与 Ni/Cu 的微乳液负载先后次序不限定。

5 根据本发明的具体实施方案，在催化剂的制备过程中，优选地，溶液负载 Ag 的步骤是在溶液负载 Pd 步骤后。

为防止 Ni 和 Cu 进入小孔，覆盖已负载的钯，最好将溶液法负载钯放在微乳液法负载 Ni+Cu 后进行。

因此，本优化催化剂的一种优化的制备方法，包含以下步骤：

10 (1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液；将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液；干燥后，在 400~600℃ 下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 A；

(2) 将 Pd 前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 A 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后，滤除余液；干燥后，在 400~15 600℃ 下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 B；

(3) 将 Pd 的前驱体盐溶于水，调 pH 为 1.5~2.5，再将半成品催化剂 B 加入 Pd 的盐溶液中，浸渍吸附 0.5~4h 后，干燥后在 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h，得到半成品催化剂 C；

(4) 将 Ag 盐的溶解在去离子水中，调 pH 为 1~5，将半成品催化剂 C 浸渍在已制备的溶液中，待溶液完全吸收后干燥，在 400~600℃ 焙烧 4~6h，得到需要的催化剂。

20 本发明中，微乳液的制备条件是：水相/油相的重量比为 2~3，表面活性剂/油相的重量比为 0.15~0.6，表面活性剂/助表面活性剂的重量比为 1~1.2，形成的微乳液粒径大于 50nm 小于 500nm。

此催化剂具有以下特性：在加氢反应开始时，由于钯的加氢活性高，而且主要分布在小孔中，因而乙炔的选择性加氢反应主要发生在小孔中。随着催化剂运行时间的延长，催化剂表面生成了一部分分子量较大的副产物，这些物质由于分子尺寸较大，较多的进入大孔中，而且停留时间较长，会在镍催化剂的作用下，发生双键的加氢反应，而生成饱和烃或不含孤立双键的芳香烃，不再生成分子量更大的物质。

本发明人发现，采用该方法制备的催化剂，其初始活性与不含钯的双峰孔分布催化剂相比，活性和选择性明显提高。

30 本发明人还发现，使用该催化剂后，即使反应物中含较多重馏分，催化剂绿油生成量大幅增加，催化剂活性及选择性仍没有下降的趋势。

附图说明

图 1 为实施例 1 中所配制 Ni 和 Cu 微乳液的粒径分布。

图 2 为实施例 1 的催化剂的 TPR 图。

35 具体实施方式

本发明催化剂在制备过程中用到以下表征方法：动态光散射粒径分析仪，在 M286572 动态光散射分析仪上分析 Ni/Cu 合金的微乳液粒径分布；全自动压汞仪，在美国麦克公司 9510 型压汞仪上分析载体的孔体积、比表面积和孔径分布。在 A240FS 原子吸收光谱仪上，测定催化剂中 Pd、Ag、Ni 和 Cu 的含量。

40 安捷伦 7890A 气相色谱仪测量反应器出口、入口氢气及乙炔含量。

0.1mg 电子天平测量催化剂重量。

实施例 1

催化剂载体：采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体，直径为 4mm。经过 1092℃ 焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 15~38nm 和 80~350nm，吸水率 65%，比表面积为 49.65m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

(1) 称取无水硝酸镍 15.51g，氯化铜 1.05g，溶于 60mL 去离子水中，加环己烷 28.57g，加 Triton X-100 16.57g，加正丁醇 16.g，充分搅拌形成微乳液（该 Ni 和 Cu 微乳液的粒径分布数据如表 1、图 1 所示），将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 30min，滤除余液，用去离子水洗涤，在 40℃ 下干燥，在 400℃ 下焙烧 6h，称为半成品催化剂 A1。

(2) 称取硝酸钯 0.0651g，溶于 110mL 去离子水中，调 pH 为 1.5，再将半成品催化剂 A1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 30min 后，80℃ 干燥，400℃ 条件下焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 B1。

(3) 称取氯化钯 0.046g 溶于 60mL 去离子水中，加环己烷 28.57g，加 Triton X-100 16.57g，加正丁醇 16.g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100g 半成品催化剂 B1 放置在制备的微乳液中，摇动 30min，滤除余液，在 40℃ 下干燥，在 400℃ 下焙烧 6h，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤（1）制备的微乳液乳液的粒径是 60.71nm，步骤（3）制备的微乳液的粒径是 60.18nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，得到实施例 1 制备的催化剂中，Pd 的含量为 0.0575%，Ni 含量为 5%，Cu 含量为 0.5%。

表 1 实施例 1 中微乳液的粒径分布数据

粒径 (nm)	相对峰强度
45.64	15
51.77	42
57.91	83
62.52	100
67.38	85
71.00	37
75.00	8
平均粒径 60.71nm	

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 N₂:H₂=1:1 的混合气体，在 200℃ 温度，还原处理 8h。

该催化剂的 TPR 如图 2 所示。从图 2 中看出，Ni/Cu 合金的还原温度是 350℃。Ni/Cu 再增加 Pd 后，还原温度是 150℃ 左右。

对比例 1

使用与实施例 1 相同的载体，催化剂制备条件与实施例 1 相同，区别是不负载 Cu。

催化剂制备：

(1) 称取无水硝酸镍 15.61g 溶于 60mL 去离子水中, 加环己烷 28.57g, 加 Triton X-100 16.57g, 加正丁醇 16.g 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 30min, 滤除余液, 在 40℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 称为半成品催化剂 A1-1。

(2) 称取硝酸钯 0.0651g, 溶于 110mL 去离子水中, 调 pH 为 1.5, 再将半成品催化剂 A1-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 30min 后, 80℃ 干燥 6 小时, 400℃ 条件下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 B1-1。

(3) 称取氯化钯 0.046g 溶于 60mL 去离子水中, 加环己烷 28.57g, 加 Triton X-100 16.57g, 加正丁醇 16.g, 充分搅拌形成微乳液, 将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B1-1 放置在制备的微乳液中, 摇动 30min, 滤除余液, 在 40℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 62.12nm, (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 60.18nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 得到对比例 1 中, Pd 含量为 0.0575%, Ni 含量为 5%。

催化剂的还原:

使用前放置于固定床反应装置中, 用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体, 在 200℃ 还原处理 8h。

实施例 2

载体: 采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 3mm。经过 1111℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 20~40nm 和 120~400nm, 吸水率 62%, 比表面积为 39.71m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备:

(1) 称取氯化镍 1.098g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 34.14g, 加 CATB 20.g, 加正戊醇 19.g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h, 称为半成品催化剂 A2。

(2) 称取氯化钯 0.068g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将半成品催化剂 A2 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃ 干燥, 600℃ 条件下焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 B2。

(3) 称取 0.0167g 氯化钯, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 34.14g, 加 CATB 20.g, 加正戊醇 19.g, 充分搅拌形成微乳液, 将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B2 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径是 55.48nm, 步骤 (3) 制备的微乳液的粒径是 54.40nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 2 的催化剂中, Pd 含量为 0.05%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%。

催化剂的还原:

使用前放置于固定床反应装置中, 用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体, 在 150℃, 还原处理 8h。

对比例 2

使用与实施例 2 相同的载体, 催化剂制备条件与实施例 2 相同, 区别是 Cu 是溶液法负载的。

载体: 采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 3mm。经过 111℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 20~40nm 和 120~400nm, 吸水率 62%, 比表面积为 39.71m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备:

(1) 称取氯化镍 1.098g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 34.14g, 加 CATB 20. g, 加正戊醇 19.g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h, 称为半成品催化剂 A2-1。

(2) 称取氯化钯 0.068g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将半成品催化剂 A2-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃ 干燥, 600℃ 条件下焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 B2-1。

(3) 称取 0.0167g 氯化钯, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 34.14g, 加 CATB 20.g, 加正戊醇 19.g, 充分搅拌形成微乳液, 将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B2-1 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径是 55.48nm, 步骤 (3) 制备的微乳液的粒径是 54.40nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 2 中, Pd 含量为 0.05%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%。

催化剂的还原:

使用前放置于固定床反应装置中, 用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体, 在 150℃ 温度, 还原处理 8h。

实施例 3

载体: 采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1128℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 25~50nm 和 95~500nm, 吸水率 62%, 比表面积为 20.19m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备:

(1) 称取无水硝酸镍 6.203g, 氯化铜 2.11g, 溶于 76mL 去离子水中, 加环己烷 26g, 加 Triton X-100 4.9g, 加正丁醇 4.49g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 240min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 5h, 称为半成品催化剂 A3。

(2) 称取硝酸钯 0.108g, 溶于 90mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将半成品催化剂 A3 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 90min 后, 120℃ 干燥, 500℃ 条件下焙烧 5 小时, 得到半成品催化剂 B3。

(3) 称取硝酸银 0.33g, 溶于 68.2mL 去离子水中, 调 pH 值为 4, 将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B3 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 150℃ 干燥, 在 500℃ 焙烧 5 小时, 得到半成品催化剂 C3。

(4) 称取 0.043g 硝酸钯, 溶于 76mL 去离子水中, 加环己烷 26g, 加 Triton X-100 4.9g, 加正丁醇 4.49g, 充分搅拌形成微乳液, 将步骤 (3) 制备的半成品催化剂 C3 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 240min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 5h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径是 403.65nm, 步骤 (4) 制备的微乳液的粒径是 401.83nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 3 中, Pd 含量为 0.07%, Ni 含量为 2%, Cu 含量为 1%, Ag 含量为 0.21%。

催化剂的还原:

使用前放置于固定床反应装置中, 用纯氢在 150℃ 温度, 还原处理 8h。

对比例 3

使用与实施例 3 相同的载体，催化剂制备条件与实施例 3 相同，区别是乳液法不负载 Pd。

催化剂制备：

(1) 称取无水硝酸镍 6.203g，氯化铜 2.11g 溶于 76mL 去离子水中，加环己烷 26g，加 Triton X-100 4.9g，加正丁醇 4.49g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100g 载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 100min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 A3-1。

(2) 称取硝酸钯 0.151g，溶于 90mL 去离子水中，调 pH 为 2，再将半成品催化剂 A3-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 90min 后，120℃ 干燥 4 小时，500℃ 条件下焙烧 5 小时，得到半成品催化剂 B3-1。

(3) 称取硝酸银 0.33g，溶于 68.2mL 去离子水中，调 pH 值为 4，将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B3-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，150℃ 干燥 2 小时，在 500℃ 焙烧 5 小时，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 403.65nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，对比例 3 中，Pd 含量为 0.07%，Ni 含量为 2%，Cu 含量为 1%，Ag 含量为 0.21%。

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用纯氢在 150℃ 温度，还原处理 8h。

实施例 4

载体：采用市售双峰孔分布球形氧化铝-氧化钛载体，氧化钛含量为 20%，直径为 3mm。经过 1118℃ 焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 23~47nm 和 90~450nm，吸水率 58%，比表面积为 30.28m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

(1) 称取氯化镍 2.21g，硝酸铜 2.94g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 40.00g，加 CATB24g，加正戊醇 23g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，在 550℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 A4。

(2) 称取氯化钯 0.033g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 40.00g，加 CATB24g，加正戊醇 23g，充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 A4 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，在 550℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 B4。

(3) 称取氯化钯 0.075g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2.5，再将半成品催化剂 B4 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃ 干燥，550℃ 条件下焙烧 5 小时，得到半成品催化剂 C4。

(4) 称取硝酸银 0.126g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤 (3) 制备的半成品催化剂 C4 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 5 小时，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 52.83nm，步骤 (2) 制备的微乳液乳液的粒径是 52.61nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，实施例 4 中，Pd 含量为 0.064%，Ni 含量为 1%，Cu 含量为 1%，Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 N₂:H₂=1:1 的混合气体，在 200℃ 温度，还原处理 8h。

对比例 4

载体及制备条件与实施例 4 相同，区别是对比例中无 Ni。

(1) 称取硝酸铜 2.94g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 40.00g，加 CATB24g，加正戊醇 23g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100 g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，550℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 A4-1。

(2) 称取氯化钯 0.033g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 40.00g，加 CATB24g，加正戊醇 23g，充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 A4-1 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 80℃ 干燥，在 550℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 B4-1。

(3) 称取氯化钯 0.075g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2.5，再将半成品催化剂 B4-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃ 干燥，500℃ 条件下焙烧 5 小时，得到半成品催化剂 C4-1。

(4) 称取硝酸银 0.126g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤 (3) 制备的半成品催化剂 N 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃ 干燥，在 550℃ 焙烧 5 小时，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 52.87nm，步骤 (2) 制备的微乳液乳液的粒径是 52.65nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，对比例 4 中，Pd 含量为 0.064%，Cu 含量为 1%，Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体，在 200℃ 温度，还原处理 8h。

实施例 5

载体：采用市售双峰孔分布球形氧化铝-氧化镁载体，氧化镁含量为 3%，直径为 3mm。经过 999℃ 焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 23~47nm 和 80~380nm，吸水率 58%，比表面积为 45.08m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

(1) 称取氯化钯 0.076g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2，再将载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃ 干燥，500℃ 条件下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 A5。

(2) 称取硝酸银 0.158g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤 (1) 制备的半成品催化剂 A5 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 B5。

(3) 称取氯化镍 3.295g，硝酸铜 1.45g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 35.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.39g，充分搅拌形成微乳液，将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B5 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h，称为半成品催化剂 C5。

(4) 称取氯化钯 0.017g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 35.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.39g 80mL 去离子水中，充分搅拌形成微乳液，将制备的半成品催化剂 C5 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 66.38nm，步骤 (4) 制备的微乳液

乳液的粒径是 65.22nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，实施例 5 中，Pd 含量为 0.055%，Ni 含量为 1.5%，Cu 含量 0.5 为%，Ag 含量为 0.10%。

催化剂的还原：

- 5 使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体，在 180℃ 温度，还原处理 8h。

对比例 5

催化剂载体及制备条件与实施例 5 相同，区别是 Ni 加入量降低到 0.3%。

催化剂制备：

- 10 (1)称取氯化钯 0.076g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2，再将载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃ 干燥，500℃ 条件下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 A5-1。

(2)称取硝酸银 0.157g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤 (1) 制备的半成品催化剂 A5-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 B5-1。

- 15 (3)称取氯化镍 0.659g，硝酸铜 1.45g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 35.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.39g，充分搅拌形成微乳液，将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B5-1 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h，称为半成品催化剂 C5-1。

- 20 (4)称取氯化钯 0.017g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 35.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.39g80mL 去离子水中，充分搅拌形成微乳液，将制备的半成品催化剂 C5-1 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h，得到所要的催化剂。

动态光散射测定 (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 66.32nm，(4) 制备的微乳液乳液的粒径是 65.24nm。

- 25 由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，对比例 5 中，Pd 含量为 0.055%，Ni 含量为 0.28%，Cu 含量 0.5 为%，Ag 含量为 0.10%。

实施例 6

- 载体：采用市售双峰孔分布球形氧化铝-氧化镁载体，氧化镁含量为 10%，直径为 3mm。经过 999℃ 焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 23~47nm 和 80~380nm，吸水率 58%，比表面积为 45.08m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

- 35 (1) 称取氯化镍 2.20g，硝酸铜 2.93g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 36.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.50g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100 g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃ 下干燥，在 600℃ 下焙烧 4h，称为半成品催化剂 A6。

(2) 称取氯化钯 0.076g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2.5，再将半成品催化剂 A6 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃ 干燥，600℃ 条件下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 B6。

- 40 (3)称取硝酸银 0.157g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B6 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃ 干燥，

550℃焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 C6。

(4) 称取氯化钯 0.017g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 36.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.g，充分搅拌形成微乳液，将步骤（3）制备的半成品催化剂 C6 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃下干燥，在 400℃下焙烧 6h，得到所要的催化剂。

- 5 动态光散射测定步骤（3）制备的微乳液乳液的粒径是 66.32nm，步骤（4）制备的微乳液乳液的粒径是 65.36nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，实施例 6 中，Pd 含量为 0.055%，Ni 含量为 1%，Cu 含量为 1%，Ag 含量为 0.10%。

催化剂的还原：

- 10 使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体，在 200℃温度，还原处理 8h。

对比例 6

催化剂载体与制备条件与实施例 6 相同，不同的是步骤（4）制备微乳液时加入的 Pd 的量降低为实施例 6 的 1/3，小于 Ni+Cu 含量的 1/200。

- 15 **载体：**采用市售双峰孔分布球形氧化铝-氧化镁载体，氧化镁含量为 10%，直径为 3mm。经过 1000℃焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 23~47nm 和 80~380nm，吸水率 58%，比表面积为 45.08m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

- 20 (1) 称取氯化镍 2.20g，硝酸铜 2.93g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 36.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.50g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃下干燥，在 600℃下焙烧 4h，称为半成品催化剂 A6-1。

- 25 (2) 称取氯化钯 0.076g，溶于 80mL 去离子水中，调 pH 为 2.5，再将半成品催化剂 A6-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 120min 后，130℃干燥，600℃条件下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 B6-1。

(3) 称取硝酸银 0.157g，溶于 58mL 去离子水中，调 pH 值为 5，将步骤（2）制备的半成品催化剂 B6-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，100℃干燥，550℃焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 C6-1。

- 30 (4) 称取氯化钯 0.0057g，溶于 80mL 去离子水中，加正己烷 36.00g，加 Triton X-100 20.36.00g，加正己醇 19.g，充分搅拌形成微乳液，将步骤（3）制备的半成品催化剂 C6-1 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 180min，滤除余液，在 70℃下干燥，在 400℃下焙烧 6h，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤（3）制备的微乳液乳液的粒径是 66.32nm，步骤（4）制备的微乳液乳液的粒径是 65.36nm。

- 35 由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，对比例 6 中，Pd 含量为 0.0483%，Ni 含量为 1%，Cu 含量为 1%，Ag 含量为 0.10%。

实施例 7

载体：采用市售双峰孔分布球形载体，氧化铝 97%，氧化钛含量 3%，直径为 3mm。经过 978℃焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 20~35nm 和 90~200nm，吸水率 62%，比表面积为 49.81m²/g。称取该载体 100g。

- 40 **催化剂制备：**

(1) 称取氯化钯 0.05g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃干燥, 400℃条件下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 A7。

(2) 称取硝酸银 0.126g, 溶于 57mL 去离子水中, 调 pH 值为 3, 将步骤 (1) 制备的半成品催化剂 A7 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 140℃干燥, 在 600℃焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 B7。

(3) 称取硝酸镍 1.56g, 氯化铜 1.06g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.0g 正己烷, 13.75g CTAB, 12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B7 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到半成品催化剂 C7。

(4) 称取氯化钯 0.009g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.50g 正己烷, 13.75g CTAB, 12.50g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 C7 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 100.60nm, 步骤 (4) 制备的微乳液乳液的粒径 100.28nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 7 中, Pd 含量为 0.035%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原:

使用前放置于固定床反应装置中, 用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体, 在 150℃温度, 还原处理 8h。

对比例 7

载体采用与实施例 7 相同的市售双峰孔分布球形载体, 氧化铝 97%, 氧化钛含量 3%, 在 940℃焙烧, 载体双峰孔径分布范围在 10~20nm 和 30~97nm, 吸水率 65%, 比表面积为 75.21m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备:

(1) 称取氯化钯 0.05g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃干燥, 400℃条件下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 A7-1。

(2) 称取硝酸银 0.126g, 溶于 57mL 去离子水中, 调 pH 值为 3, 将步骤 (1) 制备的半成品催化剂 A7-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 140℃干燥, 在 600℃焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 B7-1。

(3) 称取硝酸镍 1.56g, 氯化铜 1.06g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.0g 正己烷, 13.75g CTAB, 12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B7-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到半成品催化剂 C7-1。

(4) 称取氯化钯 0.009g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 正己烷, 13.75g CTAB, 12.50g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 C7-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 100.60nm, 步骤 (4) 制备的微乳液乳液的粒径 100.23nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 对比例 7 中, Pd 含量为 0.035%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原: 使用前放置于固定床反应装置中, 用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体, 在 150℃温度, 还原处理 8h。

实施例 8

实施例 8 的载体与实施例 7 相同，制备条件相同，区别是步骤（1）和（2）的次序调换。

载体：采用市售双峰孔分布球形载体，氧化铝 97%，氧化钛含量 3%，直径为 3mm。经过 978℃焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 20~35nm 和 90~200nm，吸水率 62%，比表面积为 49.81m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

（1）称取硝酸银 0.126g，溶于 57mL 去离子水中，调 pH 值为 3，将已焙烧的载体 100g 溶于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，140℃干燥，在 400℃焙烧 6 小时得到半成品催化剂 A8。

（2）称取氯化钯 0.05g，溶于 100mL 去离子水中，调 pH 为 1.8，再将步骤（1）制备的半成品催化剂 A8 载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 60min 后，100℃干燥，600℃条件下焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 B8。

（3）称取硝酸镍 1.56g，氯化铜 1.06g，溶于 71.5g 水中，加入 27.0g 正己烷，13.75g CTAB，12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液，将步骤（2）制备半成品催化剂 B8 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 90min，滤除余液，在 80℃下干燥，在 600℃下焙烧 4h，称为半成品催化剂 C8。

（4）称取氯化钯 0.009g，溶于 71.5g 水中，加入 27.5g 正己烷，13.75g CTAB，12.45g 正戊醇充分搅拌形成微乳液，将（3）制备的半成品催化剂 C8 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 90min，滤除余液，在 80℃下干燥，在 600℃下焙烧 4h，得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤（3）制备的微乳液乳液的粒径是 100.60nm，步骤（4）制备的微乳液乳液的粒径 100.23nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，实施例 8 中，Pd 含量为 0.035%，Ni 含量为 0.5%，Cu 含量为 0.5%，Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 N₂:H₂=1:1 的混合气体，在 150℃温度，还原处理 8h。

对比例 8

催化剂载体及制备条件的 1-3 步与实施例 8 相同，不同的是步骤（4）制备的微乳液粒径，大于载体的最大孔径。

载体：采用市售双峰孔分布球形载体，氧化铝 97%，氧化钛含量 3%，直径为 3mm。经过 980℃焙烧 4h 后，双峰孔径分布范围在 20~35nm 和 90~200nm，吸水率 62%，比表面积为 49.81m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备：

（1）称取硝酸银 0.126g，溶于 57mL 去离子水中，调 pH 值为 3，将已焙烧的载体 100g 溶于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，140℃干燥，在 400℃焙烧 6 小时得到半成品催化剂 A8-1。

（2）称取氯化钯 0.05g，溶于 100mL 去离子水中，调 pH 为 1.8，再将步骤（1）制备的半成品催化剂 A8-1 载体浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 60min 后，100℃干燥，600℃条件下焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 B8-1。

（3）称取硝酸镍 1.56g，氯化铜 1.06g，溶于 71.5g 水中，加入 27.10g 正己烷，13.75g CTAB，12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液，将步骤（2）制备半成品催化剂 B8-1 浸渍到所制备的微乳

液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 称为半成品催化剂 C8-1。

(4) 称取氯化钯 0.009g, 溶于 65g 水中, 加入 22.26g 环己烷, 4.22g TritonX-100, 3.70g 正丁醇充分搅拌形成微乳液, 将 (3) 制备的半成品催化剂 C8-1 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

5 动态光散射测定步骤 (3) 制备的微乳液乳液的粒径是 100.60nm, 步骤 (4) 制备的微乳液乳液的粒径 398.76nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 对比例 8 中, Pd 含量为 0.031%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.08%。

实施例 9

10 催化剂制备:

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1115℃焙烧 4h 后, 孔径分布范围分别是 28~48nm 和 102~499nm, 吸水率为 50.35%, 比表面积为 20.73m²/g, 称取该载体 100g。

(1) 称取 0.068g 氯化钯盐溶于 120mL 去离子水中, 调 pH 为 2.5, 再将载体加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 1 小时后, 120℃干燥, 600℃条件下焙烧 4h, 得到所需的半成品催化剂 A9。

15 (2) 取 50mL 去离子水, 加入 0.33g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 3, 将半成品催化剂 A9 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 15min, 在 120℃干燥, 600℃焙烧 4 小时, 制得半成品催化剂 B9。

(3) 称取无水硝酸镍 15.58g, 硝酸铜 1.471g 溶于 65g 水中, 加入 22.40g 环己烷, 4.25g TritonX-100, 3.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B9 加入到制好的微乳液中浸渍 4 小时后, 滤除余液, 在 60℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到半成品催化剂 C9。

(4) 称取硝酸钯 0.059g, 溶于 65g 水中, 加入 22.40g 环己烷, 4.25g TritonX-100, 3.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将步骤 (3) 制备的半成品 C9 浸渍到制备的微乳液中浸渍 4 小时后, 滤除余液, 用去离子水洗涤至中性。在 60℃下干燥, 在 600℃下焙烧 4h, 得到所要的催化剂。

25 动态光散射法测定步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 398.56nm, 步骤 (4) 制备的微乳液的粒径为 398.75nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到实施例 9 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.0675%, Ni 含量为 5%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量 0.21%。

30 催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 8h。

对比例 9

催化剂制备:

使用与实施例 9 相同的载体, 对比例 9 制备与实施例 9 步骤相同, 区别是负载 Ni/Cu 时的微乳液粒径 622.38nm。

(1) 称取 0.068g 氯化钯盐溶于 120mL 去离子水中, 调 pH 为 2.5, 再将载体加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 70min 后, 120℃干燥, 600℃条件下焙烧 4h, 得到所需的半成品催化剂 A9-1。

(2) 取 50mL 去离子水, 加入 0.33g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 3, 将半成品催化剂 A9-1 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 15min, 在 120℃干燥, 600℃焙烧 4 小时, 制得半成品催化剂 B9-1。

(3) 称取无水硝酸镍 15.58g, 硝酸铜 1.471g 溶于 65g 水中, 加入 22.40g 环己烷, 2.75g TritonX-100, 2.75g 正丁醇充分搅拌形成微乳液, 将步骤 2 制备的半成品催化剂 B9-1 加入到制好的微乳液中浸渍 4 小时后, 滤除余液, 在 60℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h, 得到半成品催化剂 C9-1。

5 (4) 称取硝酸钯 0.059g, 溶于 65g 水中, 加入 22.26g 环己烷, 4.25g TritonX-100, 3.80g 正丁醇, 充分搅拌形成微乳液。将步骤 (3) 制备的半成品 C9-1 浸渍到制备的微乳液中浸渍 4 小时后, 滤除余液, 在 60℃ 下干燥, 在 600℃ 下焙烧 4h。得到所要的催化剂。

动态光散射法测定步骤 (3) 中得到的制备的微乳液的粒径为 621.67nm, 步骤 (4) 中得到的制备的微乳液的粒径为 399.62nm。

10 用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到对比例 9 所制备的催化剂, 其中 Pd 含量为 0.0675%, Ni 含量为 1.34%, Cu 含量为 0.12%, Ag 含量 0.21%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 8h。

实施例 10

15 **催化剂制备:** 载体采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 3mm。经过 1118℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 30~43nm 和 100~498nm, 吸水率 62%, 比表面积为 20.35m²/g。称取该载体 100g。

(1) 称取氯化镍 5.52g, 硝酸铜 7.38g, 溶于 69mL 去离子水中, 加正戊烷 23.2g, 加 CATB 3.45g, 加正辛醇 2.88g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 60℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 得到半成品催化剂 A10。

(2) 称取氯化钯 0.051g, 溶于 69mL 去离子水中, 加正戊烷 23.2g, 加 CATB 3.50g, 加正辛醇 2.91g, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 A10 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 称为半成品催化剂 B10。

25 (3) 称取氯化钯 0.084g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将半成品催化剂 B10 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃ 干燥, 400℃ 条件下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 C10。

(4) 称取硝酸银 0.158 g, 溶于 57mL 去离子水中, 调 pH 值为 3, 将步骤 (3) 制备的半成品催化剂 C10 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 140℃ 干燥, 在 500℃ 焙烧 6 小时, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 497.65nm, 步骤 (2) 制备的微乳液乳液的粒径是 495.32nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 10 中, Pd 含量为 0.08%, Ni 含量为 2.5%, Cu 含量为 2.5%, Ag 含量为 0.10%。

35 **催化剂的还原:**

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 200℃, 保持 4h。

对比例 10

与实施例 10 的催化剂制备条件相同, 只是比表面积小于 20m²/g。

40 **催化剂制备:** 载体采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 3mm。经过 1155℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 41~76nm 和 114~684nm, 吸水率 60%, 比表面积为 14.29m²/g。

称取该载体 100g。

(1) 称取氯化镍 5.52g, 硝酸铜 7.38g, 溶于 69mL 去离子水中, 加正戊烷 23.2g, 加 CATB 3.45g, 加正辛醇 2.88g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 60℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 得到半成品催化剂 A10-1。

(2) 称取氯化钯 0.051g, 溶于 69mL 去离子水中, 加正戊烷 23g, 加 CATB 3.50g, 加正辛醇 2.91g, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 A10-1 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 400℃ 下焙烧 6h, 称为半成品催化剂 B10-1。

(3) 称取氯化钯 0.084g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将半成品催化剂 B10-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃ 干燥, 400℃ 条件下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 C10-1。

(4) 称取硝酸银 0.158 g, 溶于 57mL 去离子水中, 调 pH 值为 3, 将步骤 (3) 制备的半成品催化剂 C10-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 140℃ 干燥, 在 500℃ 焙烧 6 小时, 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液乳液的粒径是 497.61nm, 步骤 (2) 制备的微乳液乳液的粒径是 495.33nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 对比例 10 中, Pd 含量为 0.08%, Ni 含量为 2.5%, Cu 含量为 2.5%, Ag 含量为 0.10%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 200℃, 保持 4h。

实施例 11

载体: 采用市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 3mm。经过 1100℃ 焙烧 4h 后, 双峰孔径分布范围在 30~45nm 和 300~450nm, 吸水率 62%, 比表面积为 47m²/g。称取该载体 100g。

催化剂制备:

(1) 称取氯化镍 1.10g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 35g, 加 CATB 21g, 加正戊醇 20g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的 100 g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 5h, 称为半成品催化剂 A11。

(2) 称取氯化钯 0.067g, 溶于 100mL 去离子水中, 调 pH 为 1.8, 再将半成品催化剂 A11 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中, 浸渍 60min 后, 100℃ 干燥, 500℃ 条件下焙烧 5 小时, 得到半成品催化剂 B11。

(3) 称取硝酸银 0.126g, 溶于 57mL 去离子水中, 调 pH 值为 3, 将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B11 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中, 摇动, 待溶液全部吸收后, 140℃ 干燥, 在 500℃ 焙烧 5 小时, 得到半成品催化剂 C11。

(4) 称取氯化钯 0.018g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 35g, 加 CATB 21g, 加正戊醇 20g, 充分搅拌形成微乳液, 将称取的半成品催化剂 C11 浸渍到所制备的微乳液中, 摇动 90min, 滤除余液, 在 80℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 5h 得到所要的催化剂。

动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径是 51.61nm, 步骤 (4) 制备的微乳液的粒径是 50.39nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂, 实施例 11 中, Pd 含量为 0.05%, Ni 含量为 0.5%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原：

使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体，在 200℃ 温度，还原处理 8h。

对比例 11

- 5 载体及制备步骤与实施例 11 相同，区别是对比例 11 中微乳液粒径小于载体小孔的最大孔径。

催化剂制备：

- (1) 称取氯化镍 1.10g，硝酸铜 1.47g，溶于 70mL 去离子水中，加正己烷 37g，加 CATB 30g，加正戊醇 30g，充分搅拌形成微乳液，将称取的 100 g 高温焙烧过的载体浸渍到所制备的微乳液中，摇动 90min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 5h，称为半成品催化剂 A11-1。

(2) 称取氯化钯 0.067g，溶于 100mL 去离子水中，调 pH 为 1.8，再将半成品催化剂 A11-1 浸渍到已配制的 Pd 盐溶液中，浸渍 60min 后，100℃ 干燥，500℃ 条件下焙烧 5 小时，得到半成品催化剂 B11-1。

- (3) 称取硝酸银 0.126g，溶于 57mL 去离子水中，调 pH 值为 3，将步骤 (2) 制备的半成品催化剂 B11-1 溶解于所配制的配制含银的硝酸银溶液中，摇动，待溶液全部吸收后，140℃ 干燥，在 500℃ 焙烧 5 小时，得到半成品催化剂 C11-1。

(4) 称取氯化钯 0.018g，溶于 70mL 去离子水中，加正己烷 37g，加 CATB 30g，加正戊醇 30g，充分搅拌形成微乳液，将得到半成品催化剂 C11-1 浸渍到所制备的微乳液中，摇动 90min，滤除余液，在 80℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 5h，得到所要的催化剂。

- 20 动态光散射测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径是 30.87nm，步骤 (4) 制备的微乳液的粒径是 30.24nm。

由原子吸收光谱法测定制备的催化剂，对比例 11 中，Pd 含量为 0.05%，Ni 含量为 0.5%，Cu 含量为 0.5%，Ag 含量为 0.08%。

催化剂的还原：

- 25 使用前放置于固定床反应装置中，用摩尔比为 $N_2:H_2=1:1$ 的混合气体，在 200℃ 温度，还原处理 8h。

实施例 12**催化剂制备：**

- 30 称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体，直径为 4mm。经过 1088℃ 焙烧 4h 后，孔径分布范围分别是 20~46nm 和 85~350nm，吸水率为 55%，比表面积为 39.29m²/g，称取该载体 100g。

(1) 称取 0.08g 氯化钯盐溶于 140mL 去离子水中，调 pH 为 2，再将已制备的载体加入 Pd 的盐溶液中，浸渍吸附 50min 后，110℃ 干燥，550℃ 条件下焙烧 5h，得到所需的半成品催化剂 A12。

- (2) 称取硝酸镍 4.93g，硝酸铜 1.47g，溶于 71.5g 水中，加入 27.5g 正己烷，13.80g CTAB，12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 A12 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后，滤除余液，用去离子水洗剂至中性。在 80℃ 下干燥，在 550℃ 下焙烧 5 小时。得到半成品催化剂 B12。

- (3) 称取硝酸钯 0.021g，溶于 71.5g 水中，加入 27.5g 正己烷，13.80g CTAB，12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液，将半成品催化剂 B12 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后，滤除余液，用去离子水洗剂至中性。在 80℃ 下干燥，在 450℃ 下焙烧 6 小时，得到半成品催化剂 C12。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C12 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃干燥, 550℃焙烧 6 小时, 即制得所要的催化剂。

动态光散射法测定步骤 (2) 制备的微乳液的粒径为 98.78nm, 步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 99.31nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到实施例 12 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.057%, Ni 含量为 1.57%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.18%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

对比例 12

催化剂载体实施例 12 相同, 催化剂制备条件也相同, 差别是 Cu 的负载量低于 Ni 的 1/10。

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1090℃焙烧 4h 后, 孔径分布范围分别是 20~46nm 和 85~350nm, 吸水率为 55%, 比表面积为 39.29m²/g, 称取该载体 100g。

(1) 称取 0.08g 氯化钯盐溶于 140mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将已制备的载体加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 50min 后, 110℃干燥, 550℃条件下焙烧 5h, 得到所需的半成品催化剂 A12-1。

(2) 称取硝酸镍 4.93g, 硝酸铜 0.294g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 正己烷, 13.80g CTAB, 12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 A12-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 550℃下焙烧 5 小时。得到半成品催化剂 B12-1。

(3) 称取硝酸钯 0.021g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 正己烷, 13.80g CTAB, 12.73g 正戊醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B12-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 80℃下干燥, 在 450℃下焙烧 6 小时, 得到半成品催化剂 C12-1。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C12-1 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃干燥, 550℃焙烧 6 小时, 即制得所要的催化剂。

动态光散射法测定步骤 (2) 制备的微乳液的粒径为 98.78nm, 步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 99.31nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到对比例 12 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.057%, Ni 含量为 1.57%, Cu 含量为 0.1%, Ag 含量为 0.18%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

实施例 13

催化剂制备:

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1112℃焙烧 4h 后, 孔径分布范围分别是 26~47nm 和 95~450nm, 吸水率为 55%, 比表面积为 25.45m²/g, 称取该载体 100g。

(1) 称取 0.075 硝酸钯盐溶于 44mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 将配制的溶液喷淋在已制备的载体上, 待溶液全部吸收后, 100℃干燥, 500℃条件下焙烧 4h, 得到半成品催化剂 A13。

(2) 称取无水硝酸镍 12.46g, 硝酸铜 2.94g 溶于 70.00g 水中, 加入 35.00g 环己烷, 21.00g TritonX-100, 20.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将半成品催化剂 A13 加入到制好的微乳液中

浸渍 3 小时后，滤除余液，在 60℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h。得到半成品催化剂 B13。

(3) 称取硝酸钯 0.0416g 溶于 70.00g 水中，加入 35.00g 环己烷，21.00g TritonX-100，20.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将半成品催化剂 B13 加入到制好的微乳液中浸渍 3 小时后，滤除余液，在 60℃ 下干燥，在 550℃ 下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 C13。

5 (4) 取 60mL 去离子水，加入 0.21g 硝酸银使其完全溶解，调 pH 为 4，将制备的溶液喷淋在半成品催化剂 C13 上，待溶液全部吸收后，在 110℃ 干燥，550℃ 焙烧 4 小时以上。制得所要的催化剂。

动态光散射法测定 (2) 制备的微乳液的粒径为 50.68nm，步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 50.32nm，

10 用原子吸收光谱法测定元素含量，得到实施例 13 所制备的催化剂，Pd 含量为 0.054%，Ni 含量为 4%，Cu 含量为 1%，Ag 含量 0.13%。

催化剂的还原：

还原气体：氢气，还原空速：100 h⁻¹，温度 200℃，保持 8h。

对比例 13

15 采用与实施例 13 相同的载体，活性组分加入量含量相同，不同的是，Pd 全部采用乳液法负载。

催化剂制备：

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体，直径为 4mm。经过 1112℃ 焙烧 4h 后，孔径分布范围分别是 26~47nm 和 95~450nm，吸水率为 55%，比表面积为 25.45m²/g，称取该载体 100g。

20 (1) 称取无水硝酸镍 12.46g，硝酸铜 2.94g 溶于 70.00g 水中，加入 35.00g 环己烷，21.00g TritonX-100，20.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将半成品催化剂 A13 加入到制好的微乳液中浸渍 3 小时后，滤除余液，在 60℃ 下干燥，在 500℃ 下焙烧 4h。得到半成品催化剂 A13-1。

(2) 称取硝酸钯 0.1166g 溶于 70.00g 水中，加入 35.00g 环己烷，21.00g TritonX-100，20.80g 正丁醇充分搅拌形成微乳液。将半成品催化剂 A13-1 加入到制好的微乳液中浸渍 3 小时后，滤除余液，在 60℃ 下干燥，在 550℃ 下焙烧 4 小时，得到半成品催化剂 B13-1。

25 (3) 取 60mL 去离子水，加入 0.21g 硝酸银使其完全溶解，调 pH 为 4，将制备的溶液喷淋在半成品催化剂 C13-1 上，待溶液全部吸收后，在 110℃ 干燥，550℃ 焙烧 4 小时以上。制得所要的催化剂。

30 动态光散射法测定 (1) 制备的微乳液的粒径为 50.68nm，步骤 (2) 制备的微乳液的粒径为 50.34nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量，得到对比例 13 所制备的催化剂，Pd 含量为 0.054%，Ni 含量为 4%，Cu 含量为 1%，Ag 含量 0.13%。

催化剂的还原：

还原气体：氢气，还原空速：100 h⁻¹，温度 200℃，保持 8h。

35 实施例 14

催化剂制备：

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体，直径为 4mm。经过 1088℃ 焙烧 4h 后，孔径分布范围分别是 20~46nm 和 85~350nm，吸水率为 55%，比表面积为 40.23m²/g，称取该载体 100g。

40 (1) 称取无水硝酸镍 4.93g，硝酸铜 1.47g，溶于 70mL 去离子水中，加正己烷 26.92g，加 CATB 16.16 g，加正戊醇 16.00g，充分搅拌形成微乳液，将已制备的载体加入到制好的微乳液

中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 4 小时。得到半成品催化剂 A14。

(2) 称取 0.07g 硝酸钯溶于 140mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将已制备的半成品催化剂 A14 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 50min 后, 110℃ 干燥, 550℃ 条件下焙烧 4h, 得到所需的半成品催化剂 B14。

5 (3) 称取硝酸钯 0.023g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 26.92g, 加 CATB 16.16g, 加正戊醇 16.00g, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B14 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 550℃ 下焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 C14。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C14 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃ 干燥, 550℃ 焙烧 4 小时, 即制得所要的
10 催化剂。

动态光散射法测定步骤 (1) 制备的微乳液的粒径为 80.28nm, 步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 80.56nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到实施例 14 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.043%, Ni 含量为 1.57%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.18%。

15 催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

对比例 14

催化剂制备:

使用与实施例 14 相同的载体, 制备条件与实施例 14 相同, 区别是溶液法负载铜镍。

20 (1) 称取无水硝酸镍 4.93g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 71.5g 水中, 充分搅拌, 将已制备的载体加入到制好的溶液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 4 小时。得到半成品催化剂 A14-1。

(2) 称取 0.07g 硝酸钯溶于 140mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将已制备的半成品催化剂 A14-1 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 50min 后, 110℃ 干燥, 550℃ 条件下焙烧 4h, 得到所需的
25 半成品催化剂 B14-1。

(3) 称取硝酸钯 0.023g, 溶于 70mL 去离子水中, 加正己烷 26.92g, 加 CATB 16.16 g, 加正戊醇 16.00g, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B14-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 550℃ 下焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 C14-1。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C14-1 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃ 干燥, 550℃ 焙烧 4 小时, 即制得所要的
30 催化剂。

动态光散射法测定步骤 (3) 制备的微乳液的粒径为 80.56nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到对比例 14 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.043%, Ni 含量为 1.57%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.18%。

35 催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

实施例 15

催化剂制备:

称取市售双峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1092℃ 焙烧 4h 后, 孔径分布范围分别是 20~45nm 和 85~350nm, 吸水率为 55%, 比表面积为 39.47m²/g, 称取该载体 100g。
40

(1)称取无水硝酸镍 4.93g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 异戊烷, 13.75g CTAB, 12.60g 正己醇充分搅拌形成微乳液, 将已制备的载体加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 4 小时。得到半成品催化剂 A15。

(2) 称取 0.064g 硝酸钯溶于 140mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将已制备的半成品催化剂 A15 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 50min 后, 110℃ 干燥, 550℃ 条件下焙烧 6h, 得到所需的半成品催化剂 B15。

(3) 称取硝酸钯 0.022g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 异戊烷, 13.75g CTAB, 12.60g 正己醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B15 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 在 70℃ 下干燥, 在 550℃ 下焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 C15。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C15 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃ 干燥, 500℃ 焙烧 6 小时, 即制得所要的催化剂。

动态光散射法测定步骤 (1)、(3) 制备的微乳液的粒径为 101.39nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到实施例 15 所制备的催化剂, 其中 Pd 含量为 0.04%, Ni 含量为 1.57%, Cu 含量为 0.5%, Ag 含量为 0.18%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

对比例 15

采用单峰孔径分布载体

催化剂制备: 称取市售单峰孔分布球形氧化铝载体, 直径为 4mm。经过 1092℃ 焙烧 4h 后, 孔径分布范围是 20~45nm, 为单孔径分布, 吸水率为 55%, 比表面积为 39.47m²/g, 称取该载体 100g。

(1)称取无水硝酸镍 4.93g, 硝酸铜 1.47g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 异戊烷, 13.75g CTAB, 12.60g 正己醇充分搅拌形成微乳液, 将已制备的载体加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 70℃ 下干燥, 在 500℃ 下焙烧 4 小时。得到半成品催化剂 A15-1。

(2) 称取 0.064g 硝酸钯溶于 140mL 去离子水中, 调 pH 为 2, 再将已制备的半成品催化剂 A15-1 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 50min 后, 110℃ 干燥, 550℃ 条件下焙烧 6h, 得到所需的半成品催化剂 B15-1。

(3) 称取硝酸钯 0.022g, 溶于 71.5g 水中, 加入 27.5g 异戊烷, 13.75g CTAB, 12.60g 正己醇充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B15-1 加入到制好的微乳液中浸渍 80min 后, 滤除余液, 用去离子水洗剂至中性。在 70℃ 下干燥, 在 550℃ 焙烧 4 小时, 得到半成品催化剂 C15-1。

(4) 取 49.5mL 去离子水, 加入 0.291g 硝酸银使其完全溶解, 调 pH 为 2, 将半成品催化剂 C15-1 浸渍在所制备的溶液中, 摇动 10min, 在 100℃ 干燥, 500℃ 焙烧 6 小时, 即制得所要的催化剂。

动态光散射法测定步骤 (1)、(3) 制备的微乳液的粒径为 101.39nm。

用原子吸收光谱法测定元素含量, 得到对比例 15 所制备的催化剂, Pd 含量为 0.034%, Ni 含量为 0.32%, Cu 含量为 0.11%, Ag 含量为 0.18%。

催化剂的还原:

还原气体: 氢气, 还原空速: 100 h⁻¹, 温度 150℃, 保持 4h。

催化剂应用于碳二后加氢反应的性能

评价方式：催化剂在固定床单段反应器的装填量为 100mL（记录重量），填料 50mL，反应物料空速：6000/h，操作压力 2.0MPa，氢炔比 1.2，反应器入口温度 40-50℃。

表 2 评价结果的计算方法

项目	测试计算方法
乙炔转化率 (%)	乙炔转化率= (反应器入口乙炔含量-反应器出口乙炔含量) / 反应器入口乙炔含量
乙烯选择性 (%)	乙烯选择性=2-[(反应器入口氢气含量-反应器出口氢气含量) / (反应器入口乙炔含量-反应器出口乙炔含量)]
催化剂结焦量 (%)	取评价后全部催化剂，称取重量。 催化剂结焦量=反应后催化剂重量-反应器前催化剂重量/反应前催化剂重量。

5 初始选择性为反应器投料开始，24 小时测量得到的选择性。

初始活性为反应器投料开始，24 小时测量得到的活性（乙炔转化率）

反应物料组成见表 3。

表 3 反应物料组成

反应物料	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ -C ₄
含量(v/v %)	1.5	86	12	3×10 ⁻³

催化剂评价结果见表 4。

10

表 4 催化剂评价结果

催化剂	入口温度, °C	初始时转化率 (%)	24 小时乙烯选择性 (%)	1000h 后转化率 (%)	1000h 后乙烯选择性 (%)	1000h 催化剂结焦量 (%)
实施例 1	45	50	90	45	78	7.4
对比例 1	45	50	90	21	47	11.5
实施例 2	45	82	80	63	67	8.1
对比例 2	45	84	80	48	51	15.4
实施例 3	45	100	80	93	72	8.8
对比例 3	45	100	80	62	34	32.0
实施例 4	45	92	78	82	68	8.2
对比例 4	45	92	78	51	44	27.8
实施例 5	45	92	78	82	70	8.6
对比例 5	45	93	78	45	41	29.1
实施例 6	45	92	77	85	72	8.4
对比例 6	45	80	68	74	62	11.9
实施例 7	45	43	97	40	78	6.1
对比例 7	45	39	97	28	73	9.8
实施例 8	40	40	95	37	76	6.8
对比例 8	40	38	97	31	54	14.5
实施例 9	40	85	86	88	82	9.4
对比例 9	40	83	82	62	59	18.3
实施例 10	40	100	90	92	84	7.3

对比例 10	40	100	78	85	61	7.1
实施例 11	40	100	80	88	75	7.5
对比例 11	40	100	62	84	52	16.4
实施例 12	50	100	94	78	85	8.7
对比例 12	50	100	93	57	54	21.9
实施例 13	50	81	85	74	83	7.5
对比例 13	50	65	77	57	46	13.4
实施例 14	40	45	85	42	82	6.4
对比例 14	40	47	83	26	41	22.8
实施例 15	40	45	83	32	57	13.2
对比例 15	40	48	76	22	42	19.1

由表 2 和表 3 催化剂评价结果对比可以看出：

与实施例 1 相比，对比例 1，没有负载 Cu，还原温度为 200℃，虽然初始乙炔转化率及选择性与相应的实施例相比基本相同。但 1000 小时后，则明显低于实施例，表明 Cu 的负载或催化剂还原温度对提高抗结焦性能是重要的。或可能在 200℃ 的还原温度下，具有饱和加氢功能的活性中心，没有发挥应有的作用。

对比例 2 与实施例 2 相比，对比例 2 中 Cu 的负载采用溶液法，Cu 在载体呈高度均匀分散，没有起到有效降低 Ni 还原温度的作用，随反应进行，催化剂结焦量明显增加，与实施例 2 催化剂的差别也愈来愈明显。

对比例 3 与实施例 3 相比，Pd 采用的是溶液法负载，Pd 进入了小孔，其活性很高，对比例 3 初期乙炔转化率达到 100%。在大孔中没有 Pd 的情况下，对比例 3 在 150℃ 下，Ni-Cu 没有还原，1000 小时后结焦量很大，催化剂性能下降幅度大；

对比例 4 与实施例 4 相比，是不负载 Ni，由于对绿油的饱和加氢作用降低，1000 小时后催化剂的结焦量大，性能下降幅度大。

对比例 5 中，Ni 含量降低到 0.3%，在该含量和反应条件下，Ni-Cu 活性中心的加氢活性已经不足，不能对选择加氢副产物进行饱和加氢，1000 小时后，与实施例 5 相比，催化剂性能下降较多。

对比例 6 的催化剂与实施例 6 制备条件相同，只是微乳液法负载的 Pd 含量明显降低。由于 Pd 含量降低，已经不能起到将显著降低 Ni 还原温度的作用，致使 Ni 不具有明显的对副产物饱和和加氢的作用，1000 小时后性能差距也较明显。

对比例 7 与实施例 7 相比，比表面积过大，催化剂上的 Pd 活性中心尺度过小，虽然初始选择性较好，初活性明显不足。同样由于比表面积过大，Ni-Cu 的活性中心活性不足，1000 小时后结焦量也明显高于实施例 7。

在实施例 8 中，制备催化剂时先负载 Ag，Ag 与 Pd 形成了合金，该合金结构中 Ag 的含量较高，降低了选择加氢的活性，因此其初始活性较实施例 7 差。

对比例 8 中，微乳液负载 Pd 时，微乳液的粒径大于载体的最大孔径，使 Pd 不能进入载体的孔中，只能部分负载在催化剂的外表面，部分随溶液流失，虽然初始选择性较好，但 Pd 不能有效的与 Ni-Cu 形成合金，因此也不能有效降低 Ni-Cu 的还原温度。不能对绿油分子进行有效的饱和加氢，因此，1000 小时后，对比例 8 中催化剂性能明显较实施例 8 中催化剂性能差。

在实施例 9 中，负载 Pd 时的微乳液粒径是 398nm，负载 Ni-Cu 时微乳液粒径是 621nm，该

粒径大于载体的最大孔径，含 Ni-Cu 的微乳液不能进入载体的孔中，只能随微乳液部分吸附在载体的表面，部分流失。吸附的部分因不能与 Ni-Cu 形成合金，在还原温度为 150℃时，部分 Ni-Cu 不能得到有效还原，不能对绿油分子进行有效的饱和加氢，因此，1000 小时后，对比例 9 中催化剂反应效果较实施例差。

5 对比例 10 中，催化剂的比表面面积小，相同负载量时，Pd 活性中心的尺度过大，导致活性高而选择性差，而且 Ni-Cu 的活性中心尺度更大，不仅具有对副产物的饱和加氢功能，也具有了 对 乙 烯 的 加 氢 作 用 ， 导 致 乙 烯 加 氢 选 择 性 变 差 。 从 结 焦 量 来 看 ， 对 比 例 10 在 1000 小时 后 虽 然 结 焦 量 更 少 ， 但 选 择 性 明 显 低 于 实 施 例 。

10 在对比例 11 中，微乳液负载各组分时，其乳液的孔径小于载体小孔的最大孔径，使各组分均负载在小孔中。这些组分均具有加氢活性，集中聚焦在小孔中，使小孔中加氢活性中心活性 过 高 ， 初 始 选 择 性 很 差 ， 而 且 副 产 物 的 生 成 加 剧 。 由 于 Ni-Cu 活 性 中 心 的 分 布 位 置 不 合 理 ， 导 致 生 成 的 副 产 物 不 能 被 加 氢 饱 和 ， 1000 小 时 后 结 焦 较 大 ， 活 性 、 乙 烯 选 择 性 均 较 实 施 例 差 。

15 对比例 12 中，Cu 的负载量过少，虽然在大孔中 Pd、Ni、Cu 形成了合金，由于 Cu 较 Ni 易 还 原 ， 可 以 起 到 促 进 Ni 还 原 的 作 用 。 但 该 对 比 例 中 Cu 含 量 过 低 ， 不 能 起 到 促 进 Ni 还 原 的 作 用 ， 1000 小 时 后 催 化 剂 结 焦 也 较 严 重 。

对比例 13 中，Pd 全部采用微乳液法负载，使 Pd 没有负载在 20-30nm 的最佳孔径内，而且 全 部 Pd 与 Ni、Cu 形 成 的 合 金 ， 其 活 性 中 心 位 于 较 大 的 孔 中 ， 单 个 活 性 中 心 的 活 性 好 ， 本 征 选 择 性 差 ， 受 扩 散 影 响 ， 大 孔 中 的 活 性 中 心 不 易 与 乙 炔 分 子 相 遇 ， 故 初 活 性 不 好 ， 选 择 性 也 差 ， 副 产 物 生 成 也 加 剧 ， 1000 小 时 后 结 焦 也 较 严 重 。

20 在对比例 14 中，Ni、Cu 采用溶液法负载，其在载体中呈均匀分布，难以形成具有较好活 性 的 催 化 反 应 中 心 ， 部 分 与 溶 液 法 负 载 的 Pd 在 载 体 外 层 形 成 活 性 中 心 ， 但 Ni、Cu 的 存 在 ， 并 不 利 于 提 高 Pd 活 性 中 心 的 选 择 性 ， 反 而 起 到 负 面 影 响 。 因 此 ， 该 催 化 剂 初 活 性 尚 可 ， 初 期 选 择 性 较 差 。 由 于 没 有 了 对 加 氢 副 产 物 饱 和 加 氢 的 活 性 中 心 ， 1000 小 时 后 结 焦 量 很 大 ， 性 能 下 降 很 严 重 。

25 对比例 15 中用采用的是单孔径分布的载体，制备的微乳液粒径大于载体的最大孔径，导致 乳 液 不 能 进 入 载 体 中 ， 部 分 活 性 组 分 只 能 分 布 于 载 体 的 最 外 层 ， 部 分 不 能 有 效 负 载 而 流 失 ， 虽 在 外 表 面 具 有 一 定 的 饱 和 加 氢 作 用 ， 但 催 化 效 果 仍 较 实 施 例 15 差 。

权利要求书

1. 一种炔烃选择加氢催化剂，其中，该催化剂的载体为氧化铝或主要是氧化铝，并具有双峰孔分布结构，催化剂的比表面积为 $20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ；其中小孔的孔径为 $15\sim 50\text{nm}$ ，大孔的孔径 $80\sim 500\text{nm}$ ，催化剂至少含有 Pd、Ni、Cu，以载体的质量为 100% 计，Pd 的含量 $0.035\sim 0.08\%$ ，
5 Ni $0.5\sim 5\%$ ，Cu 与 Ni 的重量比为 $0.1\sim 1.0$ ，其中微乳液负载 Ni、Cu 及部分 Pd，所述的微乳液的粒径不低于小孔的最大孔径而不高于大孔的最大孔径，微乳液负载的 Pd 的量是 Ni+Cu 含量的 $1/100\sim 1/200$ ；部分 Pd 采用溶液负载。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，该催化剂中还含有 Ag，以溶液负载，其含量为 $0.08\sim 0.21\%$ 。
- 10 3. 根据权利要求 1 所述的催化剂，其中，催化剂载体为氧化铝或主要是氧化铝，并具有双峰孔分布结构，催化剂的比表面积为 $20\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ；其中小孔的孔径为 $15\sim 50\text{nm}$ ，大孔的孔径 $80\sim 500\text{nm}$ ，催化剂至少含有 Pd、Ag、Ni、Cu，以载体的质量为 100% 计，Pd 的含量 $0.035\sim 0.07\%$ ，Ag 的含量 $0.08\sim 0.21\%$ ，Ni $0.5\sim 5\%$ ，Cu 与 Ni 的重量比为 $0.1\sim 1.0$ ，其中 Ni、Cu 及部分 Pd 是以微乳液方式负载，主要分布在载体的大孔中，微乳液法负载的 Pd 的量是 Ni+Cu 含
15 量的 $1/100\sim 1/200$ ；Ag 及部分 Pd 以溶液法进行负载。
4. 根据权利要求 1 或 3 所述的催化剂，其中，载体为氧化铝或主要是氧化铝； Al_2O_3 晶型为 θ 、 α 晶型或其混合晶型；催化剂载体中氧化铝在 80% 以上。
5. 根据权利要求 1 或 3 所述的催化剂，其中，微乳液负载过程包括：将前驱体盐溶于水中，加入油相、表面活性剂和助表面活性剂，充分搅拌形成微乳液，其中油相为烷烃或环烷烃，表
20 面活性剂为离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂，助表面活性剂为有机醇。
6. 根据权利要求 1、3 或 5 所述的催化剂，其中，微乳液负载过程，油相为 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 饱和烷烃或环烷烃；表面活性剂为离子型表面活性剂和/或非离子型表面活性剂；助表面活性剂为 $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 醇类。
7. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其中，所述油相为环己烷或正己烷。
- 25 8. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其中，所述表面活性剂为非离子型表面活性剂。
9. 根据权利要求 8 所述的催化剂，其中，所述表面活性剂为聚乙二醇辛基苯基醚或十六烷基三甲基溴化铵。
10. 根据权利要求 6 所述的催化剂，其中，所述助表面活性剂为正丁醇和/或正戊醇。
11. 根据权利要求 1 或 3 所述的催化剂，其中，催化剂在制备过程中，微乳液负载 Pd 的步骤是在微乳液负载 Ni 和 Cu 步骤后。
- 30 12. 根据权利要求 1 或 3 所述的催化剂，其中，催化剂在制备过程中，Pd 的溶液负载与 Ni/Cu 的微乳液负载先后次序不限定。
13. 根据权利要求 1 或 3 所述的催化剂，其中，催化剂在制备过程中，溶液负载 Ag 的步骤是在溶液负载 Pd 步骤后。

14. 根据权利要求 1-13 任一项所述的催化剂的制备方法, 其包含以下步骤:

(1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液, 将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液, 干燥后在 400~600℃ 下焙烧 4 小时以上, 得到半成品催化剂 A;

5 (2) 将 Pd 的前驱体盐溶于水, 调 pH 为 1.5~2.5, 再将半成品催化剂 A 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 0.5~4h 后, 干燥后 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 B;

(3) 将 Pd 前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 B 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液, 干燥后, 在 400~600℃ 下焙烧 4 小时以上, 得到所述催化剂。

10 15. 根据权利要求 3 所述的催化剂的制备方法, 其中, 制备过程具体包含以下步骤:

(1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液; 将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液; 干燥后, 在 400~600℃ 下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 A;

15 (2) 将 Pd 前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 A 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液; 干燥后, 在 400~600℃ 下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 B;

(3) 将 Pd 的前驱体盐溶于水, 调 pH 为 1.5~2.5, 再将半成品催化剂 B 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 0.5~4h 后, 干燥后在 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 C;

20 (4) 将 Ag 盐的溶解在去离子水中, 调 pH 为 1~5, 将半成品催化剂 C 浸渍在已制备的溶液中, 待溶液完全吸收后干燥, 在 400~600℃ 焙烧 4~6h, 得到所述催化剂。

16. 根据权利要求 3 所述的催化剂的制备方法, 其中, 制备过程具体包含以下步骤:

(1) 将 Ni 和 Cu 的前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液; 将载体加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液; 干燥后, 在 400~600℃ 下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 A;

25 (2) 将 Pd 的前驱体盐溶于水, 调 pH 为 1.5~2.5, 再将半成品催化剂 A 加入 Pd 的盐溶液中, 浸渍吸附 0.5~4h 后, 干燥后在 400~600℃ 条件下焙烧 4~6h, 得到半成品催化剂 B;

(3) Ag 的负载以饱和浸渍方式进行, 即配制的 Ag 盐的溶液是载体饱和吸水率的 80~110%, 调 pH 为 1~5, 浸渍后干燥, 在 400~600℃ 之间进行焙烧, 得到半成品催化剂 C;

30 (4) 将 Pd 前驱体盐溶于水中, 加入油相、表面活性剂和助表面活性剂, 充分搅拌形成微乳液, 将半成品催化剂 C 加入到制好的微乳液中浸渍 0.5~4 小时后, 滤除余液; 干燥后, 在 400~600℃ 下焙烧 4~6h, 得到所述催化剂。

17. 根据权利要求 14 至 16 任一项所述的制备方法, 其中, 制备过程中微乳液的条件是: 水相/油相的重量比为 2~3, 表面活性剂/油相的重量比为 0.15~0.6, 表面活性剂/助表面活性剂的重量比为 1~1.2, 形成的微乳液粒径大于 50nm 小于 500nm。

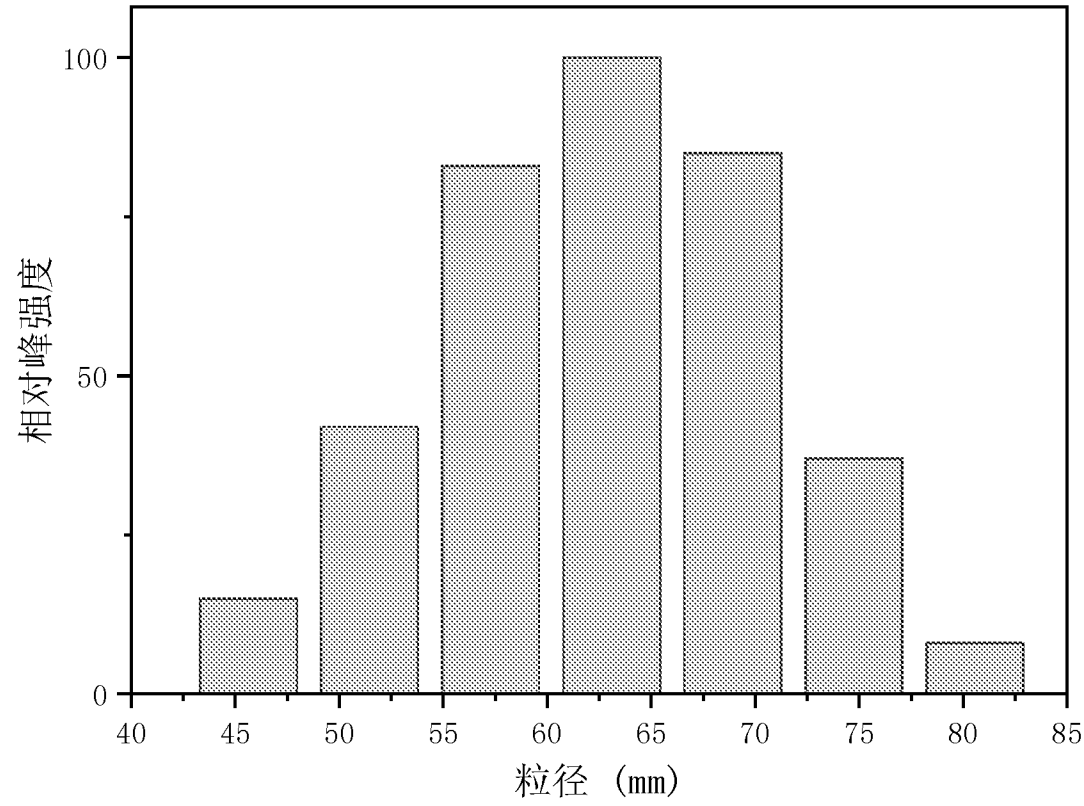


图 1

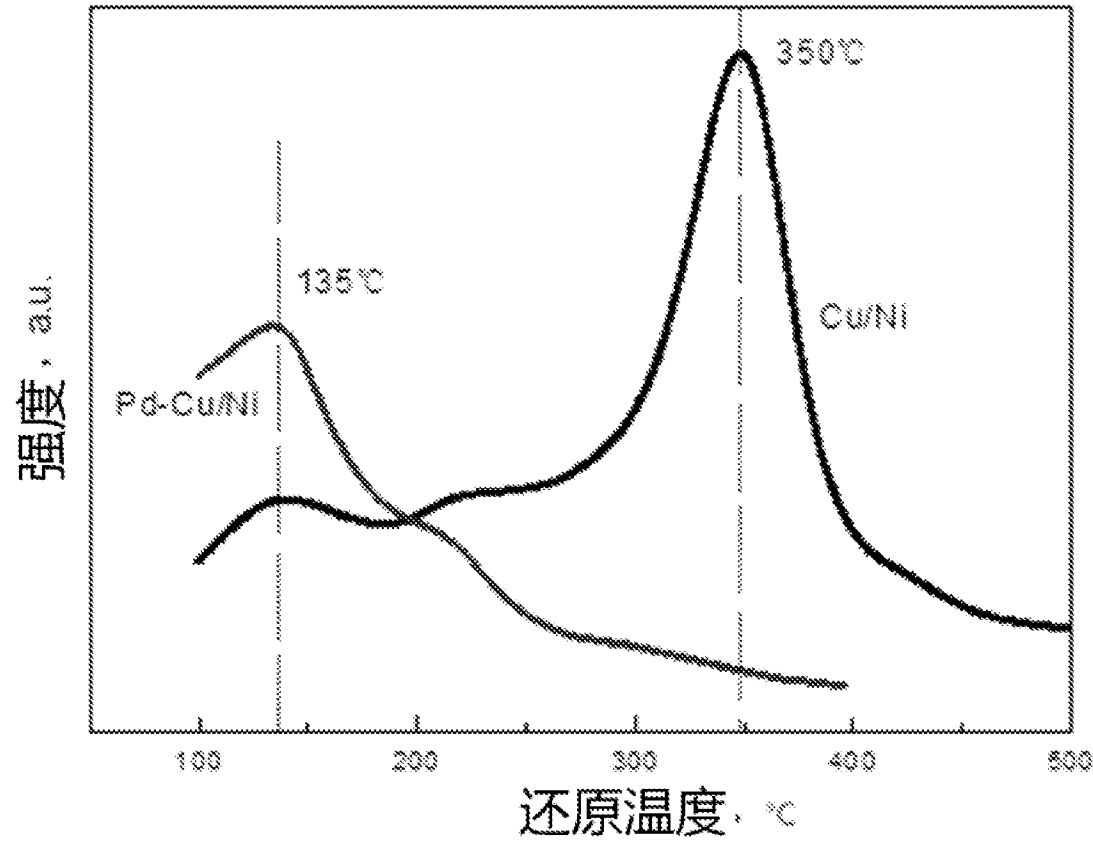


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/121915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/89(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C07C 7/163(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/-; B01J35/-; B01J 37/-; C07C7/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 加氢, 催化, 钯, 铜, 镍, 微乳, hydrog+, cataly+, nickel, Ni, palladium, Pd, Cu, copper, micro emulsion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104098426 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 15 October 2014 (2014-10-15) description, paragraphs 19-43	1-17
A	CN 104415751 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 18 March 2015 (2015-03-18) entire document	1-17
A	CN 103084172 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 08 May 2013 (2013-05-08) entire document	1-17
A	CN 104098427 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 15 October 2014 (2014-10-15) entire document	1-17
A	JP 11147720 A (WAKABAYASHI KATSUHIKO) 02 June 1999 (1999-06-02) entire document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 2020

Date of mailing of the international search report

04 January 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/121915

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104098426	A	15 October 2014	CN	104098426	B	09 March 2016
CN	104415751	A	18 March 2015	CN	104415751	B	07 December 2016
CN	103084172	A	08 May 2013	None			
CN	104098427	A	15 October 2014	CN	104098427	B	11 May 2016
JP	11147720	A	02 June 1999	JP	H11147720	A	02 June 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/121915

A. 主题的分类 B01J 23/89(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C07C 7/163(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J23/-; B01J35/-; B01J 37/-; C07C7/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 加氢, 催化, 钯, 铜, 镍, 微乳, hydrog+, cataly+, nickel, Ni, palladium, Pd, Cu, copper, micro emulsion																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104098426 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 说明书第19-43段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104415751 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103084172 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104098427 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 11147720 A (WAKABAYASHI KATSUHIKO) 1999年 6月 2日 (1999 - 06 - 02) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104098426 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 说明书第19-43段	1-17	A	CN 104415751 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-17	A	CN 103084172 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 全文	1-17	A	CN 104098427 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文	1-17	A	JP 11147720 A (WAKABAYASHI KATSUHIKO) 1999年 6月 2日 (1999 - 06 - 02) 全文	1-17
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 104098426 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 说明书第19-43段	1-17																		
A	CN 104415751 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-17																		
A	CN 103084172 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 5月 8日 (2013 - 05 - 08) 全文	1-17																		
A	CN 104098427 A (中国石油天然气股份有限公司) 2014年 10月 15日 (2014 - 10 - 15) 全文	1-17																		
A	JP 11147720 A (WAKABAYASHI KATSUHIKO) 1999年 6月 2日 (1999 - 06 - 02) 全文	1-17																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2020年 12月 16日		国际检索报告邮寄日期 2021年 1月 4日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 杨秀娟 电话号码 86-010-62085013																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/121915

检索报告引用的专利文件				公布日 (年/月/日)		同族专利		公布日 (年/月/日)	
CN	104098426	A	2014年 10月 15日	CN	104098426	B	2016年 3月 9日		
CN	104415751	A	2015年 3月 18日	CN	104415751	B	2016年 12月 7日		
CN	103084172	A	2013年 5月 8日		无				
CN	104098427	A	2014年 10月 15日	CN	104098427	B	2016年 5月 11日		
JP	11147720	A	1999年 6月 2日	JP	H11147720	A	1999年 6月 2日		