



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101998883 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200880113931. 5

(22) 申请日 2008. 10. 24

(30) 优先权数据

07/07699 2007. 10. 29 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 04. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2008/001506 2008. 10. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/092879 FR 2009. 07. 30

(73) 专利权人 IFP 公司

地址 法国吕埃 - 马迈松

(72) 发明人 L · 费希尔 C · 佩蒂特 - 克莱尔

C · 托马佐 L · 索比尔 C · 弗唐

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公
司 72001

代理人 刘锴 李连涛

(51) Int. Cl.

B01J 23/58 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

C07C 7/163 (2006. 01)

C07C 7/167 (2006. 01)

C07B 31/00 (2006. 01)

C07C 29/157 (2006. 01)

C07C 31/00 (2006. 01)

C07C 31/04 (2006. 01)

C07C 43/04 (2006. 01)

C07C 41/01 (2006. 01)

C10G 45/40 (2006. 01)

C10G 45/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 715889 A2, 1996. 06. 12,

CN 1244446 A, 2000. 02. 16,

审查员 马彩霞

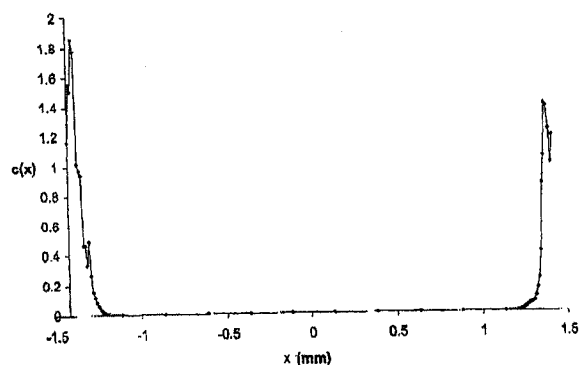
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

含钯催化剂及其在选择性氢化中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,其包含多孔载体,钯,选自碱金属和碱土金属的至少一种金属,其中:该多孔载体的比表面积是 $50-210\text{m}^2/\text{g}$;该催化剂中的钯含量是 $0.05-2$ 重量%;至少 80 重量%的钯分布在载体外周的外壳中,所述的外壳的厚度是 $20-200\mu\text{m}$;金属分散率 D 是 $25-70\%$;在外壳中的钯粒子密度是 $1500-4100$ 钯粒子/ μm^2 ;并且所述的碱和 / 或碱土金属均匀地沿载体分布。本发明还涉及该催化剂的制备及其在选择性氢化中的用途。



1. 一种催化剂,其包含钯、选自碱金属和碱土金属的至少一种金属和多孔载体,该多孔载体包含选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的至少一种难熔氧化物,其中该多孔载体的比表面积是 $50-210\text{m}^2/\text{g}$,该催化剂中的钯含量是 $0.05-2$ 重量%,至少 80 重量%的钯分布在载体外周的外壳中,所述的外壳的厚度是 $20-200\text{ }\mu\text{m}$,金属分散率 D 是 $25\%-70\%$;外壳中的钯粒子的密度是 $1500-4100$ 钯粒子/ μm^2 ,该催化剂中的碱和/或碱土金属的总量是 $0.05-5$ 重量%,并且所述的碱和/或碱土金属是沿载体均匀分布的,系数 R 是 $0.8-1.2$,其中:

金属分散率 D 通过一氧化碳 CO 在已经在 1L 氢气/小时/ g 催化剂中进行了还原的催化剂上的化学吸收来进行的,并且温度上升速度是 $300^\circ\text{C}/\text{h}$,在 150°C 恒温阶段 2 小时;该催化剂然后在 150°C 的氦气中冲洗 1 小时,然后在氦气中冷却到 25°C ;

在载体珠子具有体积 V_t 和半径 r 的情况中,其中钯是以厚度为 e 的外壳形式存在的,钯粒子密度是使用下式来获得的:

$$De = \frac{(\%Pd) \cdot N_a}{S_{\text{BET}} \cdot M_{\text{Pd}} \cdot n_{\text{Pd}} \cdot 10^{14}} \frac{V_t}{V_c} \quad (1)$$

De : 粒子密度,钯粒子数/ μm^2 ;

$\%Pd$: Pd 的重量单位量, Pd 的克数/ 100g 催化剂;

N_a : 阿佛加德罗数, 6.022×10^{23} 原子/ mol);

S_{BET} : 载体比表面积,单位 m^2/g ;

M_{Pd} : 钯的摩尔质量, $106.42\text{g}/\text{mol}$;

n_{Pd} : 钯原子数/钯粒子;

V_t : 载体珠子总体积,单位 mm^3 ;

$V_t = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, r 是珠子半径;

V_c : 外壳体积,单位 mm^3 ;

$V_c = V_t - 4/3 \cdot \pi \cdot (r-e)^3$, e 是外壳厚度;

系数 R 是:

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

c 是催化剂粒子中的元素的局部浓度, r 是珠子或挤出物的半径,并且 x 是相对于粒子中心,沿着粒子直径的分析点的位置。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述的多孔载体是氧化铝,并且该载体是珠子或者挤出物形式的。

3. 根据权利要求 2 的催化剂,其中所述的多孔载体是珠子形式的。

4. 根据权利要求 1-3 之一的催化剂,其中所述的碱金属是钠。

5. 根据权利要求 1-3 之一的催化剂,其中所述多孔载体的比表面积是 $100-160\text{m}^2/\text{g}$,其中该催化剂中钯的量是 $0.1-0.8$ 重量%,其中至少 80 重量%的钯分布在载体外围的外壳中,该外壳的厚度是 $20-110\text{ }\mu\text{m}$,其中金属分散率 D 是 $35\%-60\%$,和其中外壳中的钯粒子密度是 $1600-3950$ 钯粒子/ μm^2 。

6. 一种制备权利要求 1-5 之一的催化剂的方法,其包含下面的步骤:

• 步骤 a), 在设备中, 如下来制备氧化钨或者氢氧化钨在水相中的胶体悬浮液: 将水溶液 1 和水溶液 2 进行混合, 水溶液 1 包含选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种氢氧化物, 水溶液 2 包含钨的至少一种前体盐, 首先将溶液 2 倾倒入所述设备中, 然后将溶液 1 倾倒入所述设备中, 或者将溶液 1 和 2 同时倾倒入该设备中, 制备温度是 5°C - 40°C , 所述胶体悬浮液的 pH 是 1.0-3.5, 该胶体悬浮液在设备中的驻留时间是 0-20 小时;

• 步骤 b), 如下来制备浸渍的载体: 将所述的胶体悬浮液浸渍到比表面积为 $50\text{--}210\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上, 该胶体悬浮液的体积是载体孔体积的 0.9-1.1 倍;

• 步骤 c) 通过将所述浸渍的载体陈化 0.5-40 小时, 来制备催化剂前体;

• 步骤 d) 如下来制备干燥的前体: 在 70°C - 200°C 的来自烃燃烧的空气或者在加热的空气 中将步骤 c) 中所获得的所述催化剂前体进行干燥, 所述的空气包含 0-80g 水 /kg 空气, 5-25 体积% 量的氧气和 0-10 体积% 量的二氧化碳;

步骤 e), 在来自烃燃烧的空气 中, 通过煅烧步骤 d) 所获得的干燥前体来制备催化剂, 煅烧温度是 300°C - 500°C , 所述的烃燃烧空气包含 40-80g 水 /kg 燃烧空气, 5-15 体积% 量的氧气和 4-10 体积% 量的二氧化碳;

• 步骤 f), 还原步骤 e) 中所获得的催化剂, 所述的还原是在还原性气体存在下, 在 80°C - 180°C 的温度进行的;

并且其中:

• 要么胶体悬浮液所述的 pH, 所述的驻留时间, 载体所述的比表面积确定地处于它们各自的范围内, 并且将钨含量在 0.05-2 重量% 的范围内进行调整, 来获得外壳中 1500-4100 钨粒子 / μm^2 的钨粒子密度;

• 要么钨含量处于 0.05-2 重量% 的范围内, 胶体悬浮液所述的驻留时间和载体所述的比表面积确定地处于它们各自的范围内, 并且调整所述的 pH, 来获得外壳中 1500-4100 钨粒子 / μm^2 的钨粒子密度。

7. 根据权利要求 6 的制备方法, 其中在步骤 a) 中, 钨前体盐选自氯化钨、硝酸钨和硫酸钨。

8. 一种选择性氢化的方法, 其包含将供料与根据权利要求 1-5 之一的催化剂或者与根据权利要求 6 或者权利要求 7 制备的催化剂进行接触, 所述的供料选自 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。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中该供料是蒸汽裂化汽油, 氢气 / 待氢化的多不饱和化合物摩尔比是 1-2, 温度是 40°C - 200°C , 时空速率是 0.5h^{-1} - 10h^{-1} 和压力是 1.0MPa-6.5MPa。

10. 一种选择性氢化方法, 其包含将供料与根据权利要求 1-5 之一的催化剂或者与根据权利要求 6 或者权利要求 7 制备的催化剂进行接触, 所述的供料包含含有芳香族、酮、醛、酸和 / 或硝基官能度的化合物。

11. 一种将一氧化碳氢化成为 C1-C6 醇、甲醇或者二甲基醚的方法, 其包含将供料与根据权利要求 1-5 之一的催化剂或者与根据权利要求 6 或者权利要求 7 制备的催化剂进行接触。

12. 一种异构化, 加氢异构化或者氢解的方法, 其包含将供料与根据权利要求 1-5 之一

的催化剂或者与根据权利要求 6 或者权利要求 7 制备的催化剂进行接触。

13. 根据权利要求 10-12 之一的方法,其中温度是 0°C - 500°C ,压力是 0.1-20MPa,时空速率对于液体供料来说是 $0.1\text{-}50\text{h}^{-1}$,对于气态供料来说是 $500\text{-}30000\text{h}^{-1}$ 。

含钯催化剂及其在选择性氢化中的应用

[0001] 选择性氢化方法能够通过将大部分不饱和化合物转化成为相应的链烯烃,来转化来自油馏分的多不饱和化合物,这避免了完全的饱和,并因此避免了相应的烷烃的形成。

[0002] 本发明的目标是提出一种具有改进性能的催化剂和一种对存在于烃馏分中的,优选存在于来自蒸汽裂化或者来自催化裂化的馏分中的不饱和烃化合物进行选择性氢化的方法。

现有技术

[0003] 用于这样的馏分的选择性氢化的催化剂通常基于钯,该钯处于沉积在载体上的小金属粒子形式,载体可以是珠子、挤出物、三瓣状(trilobes)形式或者其他几何形状形式的难熔氧化物。它们的钯含量和钯粒子的尺寸构成了标准的一部分,该标准对于催化剂的活性和选择性来说是重要的。

[0004] 载体中金属粒子肉眼可见的分布也构成了主要在上下文的快速和连续的反应例如选择性氢化反应中的一种重要标准。通常,这样的元素必须位于载体外周的外壳中,目的是防止晶体内部材料的转移问题,该问题会导致欠缺的活性和选择性的损失。

[0005] 本发明的目标是获得这样的催化剂,其具有高于现有技术催化剂的催化活性。

[0006] 本发明的催化剂包含由钯粒子形成的外壳等等。它们具有 25% -70% 的钯分散率,并且钯粒子密度为 1500-4100 钯粒子/ μm^2 (表示为 Pd/ μm^2)。它们还包含均匀分布在载体粒子中的碱金属或者碱土金属化合物。

[0007] 在现有技术中,计算催化剂的钯粒子密度,其中钯分布在外壳中。

[0008] 专利 US-5929261 描述了包含最大 5 μm 金属外壳的催化剂。这些催化剂是通过将金属溶胶浸渍或者喷涂到热载体上来获得的。实施例 1 的催化剂是在氧化铝上的钯催化剂,其包含 0.05 重量%的钯,该氧化铝的 BET 表面积是 290 m^2/g 。取决于所使用的制备模式,钯粒子的尺寸是 2-4nm,氧化铝球的直径是 1.5-4mm。这产生了 200-6600Pd 粒子/ μm^2 的钯粒子密度。

[0009] 专利 US-4484015 描述了含有 300 μm 钯外壳的单金属钯催化剂。实施例 1 对应于含有 0.017 重量%钯的催化剂。该催化剂是通过将钯的酸性溶液浸渍到 4mm 直径的 6 m^2/g α 氧化铝球上来获得的。取决于所使用的制备模式, Pd 纳米粒子的尺寸是 2.5-4nm。这产生了 170-750Pd 粒子/ μm^2 的钯粒子密度。

[0010] 专利 EP-0884102 描述了含钯的催化剂等等,并且钯以半径的 80% 或者更低的深度沉积在载体珠子外周上,任选的与助催化剂例如钼或者钨相组合。实施例 1 对应于含有 0.35 重量%钯的单金属催化剂的制备。该制备是通过用硝酸钯的溶液浸渍到氧化铝珠子上来制备的,该氧化铝珠子的 BET 表面积是 35 m^2/g ,平均直径是 3mm。取决于所使用的制备模式,该钯纳米粒子的尺寸是 4-4.5nm。这产生了 150-250Pd 粒子/ μm^2 的钯粒子密度。

发明内容

[0011] 本发明涉及一种催化剂,其包含多孔载体,钯,和选自碱金属和碱土金属的至少一

种金属,其中:

- [0012] ●该多孔载体的比表面积是 $50\text{--}210\text{m}^2/\text{g}$;
- [0013] ●该催化剂中的钯含量是 0.05-2 重量%;
- [0014] ●至少 80 重量%的钯分布在载体外周的外壳中,所述的外壳的厚度是 $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$;
- [0015] ●金属分散率 D 是 25% -70%;
- [0016] ●在外壳中的钯粒子密度是 $1500\text{--}4100$ 钯粒子 / μm^2 ;
- [0017] ●并且所述的碱金属和 / 或碱土金属均匀地沿载体分布。
- [0018] 本发明还涉及该催化剂的制备及其在选择性氢化中的用途。

具体实施方式

[0019] 催化剂特征

- [0020] 本发明涉及具有改进催化活性的催化剂。
- [0021] 它涉及催化剂,其包含:
- [0022] ●钯;
- [0023] ●选自碱金属和碱土金属的至少一种金属;
- [0024] ●多孔载体,其包含选自二氧化硅,氧化铝和二氧化硅-氧化铝中的至少一种难熔氧化物;更优选该多孔载体是氧化铝;
- [0025] 在其中:
- [0026] ●该多孔载体的比表面积是 $50\text{--}210\text{m}^2/\text{g}$, 优选是 $100\text{--}160\text{m}^2/\text{g}$, 更优选是 $120\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$;
- [0027] ●该催化剂中的钯量是 0.05-2 重量%, 优选是 0.1-0.8 重量%;
- [0028] ●至少 80 重量%的钯分布在载体外周的外壳中,所述外壳的厚度是 $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$, 优选是 $20\text{--}120\text{ }\mu\text{m}$, 更优选是 $20\text{--}110\text{ }\mu\text{m}$;
- [0029] ●金属分散率 D 是 25% -70%, 优选是 35% -60%;
- [0030] ●外壳中的钯粒子密度,表示为 D_e (在下面进行定义) 是 $1500\text{--}4100$ 钯粒子 / μm^2 , 优选是 $1550\text{--}4000$ 钯粒子 / μm^2 , 优选是 $1600\text{--}3950$ 钯粒子 / μm^2 ;
- [0031] ●该催化剂中碱金属和 / 或碱土金属的总量是 0.05-5 重量%, 更优选是 0.1-2 重量%;
- [0032] ●碱金属和 / 或碱土金属是沿载体均匀分布的, 并且系数 R (在下面进行定义) 是 0.8-1.2。
- [0033] 根据本发明,该多孔载体有利的是珠子,三瓣状,挤出物,粒料形式的,或者是不规则的非球形团块,其具体的形式可以由压碎步骤来形成。非常有利的,所述的载体是珠子或者挤出物形式的。更有利的,所述的载体是珠子形式的。
- [0034] 该载体的多孔体积通常是 $0.1\text{--}1.5\text{cm}^3/\text{g}$, 优选是 $0.5\text{--}1.3\text{cm}^3/\text{g}$ 。
- [0035] 碱金属通常选自锂,钠,钾,铷和铯,优选锂,钠和钾,更优选钠和钾。仍然更优选该碱金属是钠。
- [0036] 碱土金属通常选自镁,钙,锶和钡,优选镁和钙,和非常优选镁。
- [0037] 当存在时,碱金属是沿载体均匀分布的, 并且系数 R 是 0.8-1.2。

[0038] 当存在时,碱土金属金属是沿载体均匀分布的,并且系数 R 是 0.8-1.2。

[0039] 系数 R 的定义

[0040] 所述元素在催化剂粒子中的分布曲线是通过 Castaing 微探针来获得的。沿着珠子或者挤出物的直径记录至少 30 个分析点,比例为在活性元素(在这种情况下是钯)的外壳上大约 10 个点和在所述粒子的中心处大约 10 个点。这由此产生了用于 $x \in [-r; +r]$ 的分布曲线 $c(x)$,这里 c 是元素的局部浓度, r 是珠子或者挤出物的半径,并且 x 是相对于粒子中心,沿着粒子直径的分析点的位置。

[0041] 图 1 表示了所获得曲线的一个例子。

[0042] 元素分布是用无因次系数 R 来表征的,其衡量了局部重量浓度,其是作为在直径上的位置的函数而增加的。定义为:

$$[0043] \quad R = \int_r c(x)x^2 dx / \frac{r^2}{3} \int_r c(x) dx$$

[0044] 因此,均匀浓度的元素的系数 R 是 1,沉积在圆顶曲线中的元素(在核心处的浓度高于在载体边缘处的浓度)具有大于 1 的系数,和分布在外壳曲线中的元素(边缘处的浓度高于载体核心处的浓度)具有小于 1 的系数。由 Castaing 微探针的分析产生了用于 x 值的有限数的浓度值,并因此 R 是使用本领域技术人员公知的积分方法来数字评价的。优选 R 是使用梯形方法确定的。

[0045] 当上面所定义分布系数 R 处于 0.8-1.2 的范围时,碱金属元素的分布被定义为均匀的。

[0046] 当上面所定义分布系数 R 处于 0.8-1.2 的范围时,碱土金属元素的分布被定义为均匀的。

[0047] 外壳厚度的定义

[0048] 在钯作为外壳分布时,当它从催化剂粒子边缘开始朝着内部测量时,它的局部浓度通常逐步降低。通常不能精确的和可再现的确定局部钯浓度变成 0 时距离粒子的边缘的距离。为了测量外壳厚度(其对于大部分钯粒子而言是重要的),将该外壳厚度定义为到含有 80% 元素的粒子边缘的距离。

[0049] 由通过 Castaing 微探针所获得的分布曲线开始,粒子中的元素的累积量 $Q(y)$ 是作为距离该粒子边缘的函数来计算的。

[0050] 对于珠子来说:

$$[0051] \quad Q(y) = \int_r^y c(x)4\pi.x^2 dx + \int_y^r c(x)4\pi.x^2 dx$$

[0052] 对于挤出物来说:

$$[0053] \quad Q(y) = \int_r^y c(x)2\pi.x dx + \int_y^r c(x)2\pi.x dx$$

[0054] $Q(r)$ 因此对应于粒子中元素的总量。下面的等式因此数字性的解决了 y :

[0055]
$$\frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

[0056] 这里 c 是严格的正函数 ; Q 因此是严格的递增函数, 并且这个等式具有单个解决方案, 其是外壳的厚度。

[0057] 图 2 表示了累积量的一个例子。

[0058] 钯粒子密度的定义

[0059] 钯粒子密度表示为 De 。

[0060] 金属分散率测试是通过一氧化碳 CO 在催化剂 (其已经在 $1L$ 氢气 / 小时 / g 催化剂中进行了还原) 上的化学吸收来进行的, 并且温度上升速度是 $300^{\circ}C/h$, 在 $150^{\circ}C$ 恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 $150^{\circ}C$ 的氢气中冲洗 1 小时, 然后在氢气中冷却到 $25^{\circ}C$ 。

[0061] CO 化学吸收是使用本领域技术人员公知的方法, 在 $25^{\circ}C$ 动态进行的, 产生了一定体积的化学吸收的 CO , 本领域技术人员由其能够计算已经化学吸收的 CO 的分子数。

[0062] 使用 1 分子 CO/Pd 原子表面的化学计量比来计算 Pd 表面的原子数。分散率表示为表面 Pd 原子相对于催化剂样品中所存在的 Pd 原子总数的百分率。

[0063] 平均微晶尺寸是通过使用本领域技术人员已知的分散率 - 粒度关系式, 由这些分散率测量来得出的, 所述的关系式描述在 "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels" [Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts], 第 I 章, Editions Technip, 巴黎, 2001 中。

[0064] 作为粒度函数的每个金属粒子的 Pd 原子数是使用 Van Hardeveld 和 Hartog 模型来确定的 (R Van Hardeveld, F Hartog, Surf Sci 15(1969)189)

[0065] 在载体珠子具有体积 V_t 和半径 r 的情况中 (其中钯是以厚度为 e 的外壳形式存在的), 钯粒子密度是使用下式来获得的:

[0066]
$$De = \frac{(\%Pd) \cdot N_a}{S_{BET} \cdot M_{Pd} \cdot n_{Pd} \cdot 10^{14}} \cdot \frac{V_t}{V_c} \quad (1)$$

[0067] De : 粒子密度 (钯粒子数 / μm^2);

[0068] $\% Pd$: Pd 的重量单位量 (Pd 的克数 / $100g$ 催化剂);

[0069] N_a : 阿佛加德罗 (Avogadro) 数 (6.022×10^{23} 原子 / mol);

[0070] S_{BET} : 载体比表面积 (单位 m^2/g);

[0071] M_{Pd} : 钯的摩尔质量 ($106.42g/mol$);

[0072] n_{Pd} : 钯原子数 / 钯粒子;

[0073] V_t : 载体珠子总体积, 单位 mm^3 ;

[0074] $V_t = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ (r 是珠子半径);

[0075] V_c : 外壳体积, 单位 mm^3 ;

[0076] $V_c = V_t - 4/3 \cdot \pi \cdot (r-e)^3$ (e 是外壳厚度)。

[0077] 本领域技术人员能够使用取决于所考虑的载体形式的数学式来计算钯粒子密度。因此, 对于非珠子形式的载体来说, 等式 (1) 仍然是有效的, 但是用于计算 V_t 和 V_c 的式子必须由本领域技术人员作为载体形状的函数进行改变。

[0078] 催化剂的制备方法

[0079] 本发明还涉及一种制备催化剂的方法,其包含下面的步骤:

[0080] ●步骤 a),在设备中,如下来制备氧化钪或者氢氧化钪在水相中的胶体悬浮液:将水溶液 1 和水溶液 2 进行混合,水溶液 1 包含选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中的至少一种氢氧化物,水溶液 2 包含至少一种钪盐前体,将溶液 2,然后将溶液 1 倾倒入所述设备中,或者将溶液 1 和 2 同时倾倒入该设备中,制备温度是 5°C - 40°C ,所述胶体悬浮液的 pH 是 1.0-3.5,所述胶体悬浮液在设备中的驻留时间是 0-20 小时;

[0081] ●步骤 b),如下来制备浸渍的载体:将所述的胶体悬浮液浸渍到比表面积为 $50\text{--}210\text{m}^2/\text{g}$ 的载体上,该胶体悬浮液的体积是载体孔体积的 0.9-1.1 倍;

[0082] ●步骤 c) 通过将所述浸渍的载体陈化 0.5-40 小时,来制备催化剂前体;

[0083] ●步骤 d) 如下来制备干燥的前体:在 70°C - 200°C 的来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中或者在加热的空气中将步骤 c) 中所获得的所述催化剂前体进行干燥,所述的空气包含 0-80g 水/kg 空气,5-25 体积%量的氧气和 0-10 体积%的二氧化碳含量;

[0084] ●步骤 e),在来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中,通过煅烧步骤 d) 所获得的干燥前体来制备催化剂,煅烧温度是 300°C - 500°C ,所述的烃燃烧空气包含 40-80g 水/kg 燃烧空气,5-15 体积%量的氧气和 4-10 体积%含量的二氧化碳;

[0085] ●步骤 f),还原步骤 e) 中所获得的催化剂,所述的还原是在气态氢气存在下,在 80°C - 180°C 的温度进行的;

[0086] 根据该方法的第一种变化,胶体悬浮液的 pH、驻留时间和载体的比表面积确定地处于它们各自的范围内。然后将钪含量在 0.05-2 重量%的范围内调整来获得在外壳中 1500-4100 钪粒子/ μm^2 的钪粒子密度。

[0087] 根据该方法的第二种变化,0.05-2 重量%的钪含量,胶体悬浮液的驻留时间和载体的比表面积确定地处于它们各自的范围内。然后调整 pH 来获得在外壳中 1500-4100 钪粒子/ μm^2 的钪粒子密度。

[0088] a) 氧化钪或者氢氧化钪在水相中的胶体悬浮液的制备

[0089] 该胶体悬浮液通常是通过钪阳离子在含水介质中的水解来获得的,这导致了在悬浮液中钪粒子氧化物或者氢氧化物的形成。

[0090] 碱金属氢氧化物或者碱土金属氢氧化物的水溶液通常选自氢氧化钠水溶液和氢氧化镁水溶液;更优选该溶液是氢氧化钠水溶液。

[0091] 钪前体盐通常选自氯化钪,硝酸钪和硫酸钪。非常优选该钪前体盐是硝酸钪。

[0092] 通常将包含至少一种钪前体盐的水溶液 2,然后将包含至少一种碱金属或者碱土金属氢氧化物的水溶液 1 倾倒入所述设备中。溶液 1 和 2 可以同时倾倒入该设备中。优选将水溶液 2,然后将水溶液 1 倾倒入该设备中。

[0093] 胶体悬浮液通常在设备中保持 0-20 小时的驻留时间。该胶体悬浮液的 pH 可以在这个驻留时间期间内,通过加入一定量的与该胶体悬浮液相容稳定的酸或者碱来改变。

[0094] 通常,制备温度是 5°C - 40°C ,优选是 15°C - 35°C 。钪的浓度优选是 5-150mmol/L,更优选是 8-80mmol/L。

[0095] 通常对溶液 1 和 2 的浓度进行选择,来获得下面范围的胶体悬浮液 pH:pH = 1.0 到 pH = 3.5。

[0096] b) 将步骤 a) 所制备的胶体悬浮液通过浸渍到载体上,优选浸渍到氧化铝上进行

沉积

[0097] 然后将步骤 a) 所制备的胶体悬浮液浸渍到载体上。

[0098] 在浸渍步骤之前,该载体可以任选的经历一组处理,例如煅烧或者水合步骤。在浸渍胶体悬浮液之前,该载体还可以已经包含了一种或多种金属元素。金属元素也可以引入到胶体悬浮液中。这些金属元素可以使用常规技术或者使用本发明的方法来引入。

[0099] 优选将胶体悬浮液倾倒入载体上。这个方法可以分批进行,即,首先制备胶体悬浮液的步骤,然后进行浸渍到载体上的步骤,并且将主要部分的胶体悬浮液一次性全部送到浸渍步骤,或者这个方法可以连续的进行,即,在步骤 b) 中调整胶体悬浮液的驻留时间之后,将步骤 a) 所获得的产物连续的输送。

[0100] 能够提到的连续方法的一个例子是这样一种方法,其中将溶液 1 和 2 同时倾倒入槽子中,其连续的溢流到包含待浸渍的载体的区域中。

[0101] c) 将在步骤 b) 中浸渍的载体陈化 0.5-40 小时的时间

[0102] 在浸渍后,该浸渍的载体通常湿态陈化 0.5-40 小时,优选 1-30 小时。

[0103] d) 干燥在步骤 c) 中所获得的催化剂前体

[0104] 通常干燥该催化剂前体,来消除全部的或者部分的在浸渍过程中引入的水,干燥温度优选是 50°C -250°C,更优选是 70°C -200°C。

[0105] 干燥通常在烃(优选甲烷)燃烧空气中或者在加热的空气中进行,所述空气包含 0-80g 水 /kg 燃烧空气,并且氧气含量范围是 5-25 体积%,二氧化碳含量范围是 0-10 体积%。

[0106] e) 在燃烧空气中煅烧在步骤 d) 中所获得的干燥的催化剂

[0107] 在干燥之后,催化剂通常是在燃烧空气中煅烧的,优选在下面的空气中煅烧:来自甲烷燃烧的空气,其包含 40-80g 水 /kg 燃烧空气,氧气含量范围是 5-15 体积%和 CO₂ 含量范围是 4-10 体积%。煅烧温度通常的范围是 250°C -900°C,优选是大约 300°C -大约 500°C。煅烧时间通常是 0.5 小时 -5 小时。

[0108] f) 在步骤 e) 中所获得的带有载体的氧化物的还原,优选使用气态氢气来进行

[0109] 催化剂通常进行还原。该步骤优选是在还原性气体存在下,在原位(即,在其中进行催化转化的反应器中)或者在移位(ex situ)中进行。优选该步骤是在 80°C -180°C,更优选 100°C -160°C 的温度进行的。

[0110] 该还原是在还原性气体的存在下进行的,该还原性气体包含 25 体积% -100 体积%的氢气,优选 100 体积%的氢气。氢气任选的是用在还原方面为惰性的气体(优选氩气、氮气或者甲烷)来进行补足的。

[0111] 该还原通常包含温度爬升阶段,然后是恒温阶段。

[0112] 该还原恒温阶段的持续时间通常是 1-10 小时,优选是 2-8 小时。

[0113] HSV 通常是 150-1000,优选是 300-900L 还原性气体 / 小时 / L 催化剂。

[0114] 在一种变化中,该催化剂可以包含一种或多种助催化剂金属。该一种或多种助催化剂金属可以在载体制备过程中,在步骤 a) 过程中或者在步骤 b), c), d), e) 或者 f) 结束时引入到所形成的载体上。

[0115] 本发明还涉及由本发明所述催化剂制备方法获得的催化剂。

[0116] 本发明催化剂的用途

[0117] 本发明的催化剂可以用于包括有机化合物转化这样的方法中。因此,本发明的催化剂可以用于这样的方法中,该方法包含:包含芳香族,酮,醛,酸或者硝基官能度的化合物的氢化反应,一氧化碳氢化反应成为 C1-C6 醇,成为甲醇或者成为二甲基醚,异构化或者加氢异构化反应,氢解,和通常包括碳-碳键裂解或者形成的反应。

[0118] 通常用于所述反应的操作条件如下:温度是 0℃-500℃,优选是 25℃-350℃,压力是 0.1-20MPa,优选是 0.1-10MPa,时空速率(HSV)对于液体供料来说是 0.1-50h⁻¹,优选是 0.5-20h⁻¹;并且对于气态供料来说是 500-30000h⁻¹,优选是 500-15000h⁻¹。当氢气存在时,氢气与供料的摩尔比是 1-500L/L,优选是 10-150L/L。

[0119] 本发明催化剂的用途及其使用条件必须由改变来适合于所述反应和所使用的工艺。

[0120] 本发明的催化剂还可以用于包含乙炔、二烯、烯烃官能度的化合物的氢化反应中。

[0121] 本发明还涉及一种选择性氢化的方法,将供料与本发明的催化剂接触或者与按照本发明所制备的催化剂相接触,所述的供料选自蒸汽裂化 C3 馏分,蒸汽裂化 C4 馏分,蒸汽裂化 C5 馏分和蒸汽裂化汽油,也称作裂解汽油。

[0122] 根据一种优选的应用,将本发明的催化剂用于多不饱和烃馏分的选择性氢化反应,该馏分获自蒸汽裂化和/或获自催化裂化,优选是获自蒸汽裂化的多不饱和烃馏分。

[0123] C3-C5 馏分的氢化

[0124] 用于烃转化例如蒸汽裂化或者催化裂化的方法是在高温运行的,并且产生了广泛的多不饱和分子例如乙烯、丙烯、直链丁烯、异丁烯、戊烯以及含有高到大约 15 个碳原子的不饱和分子。

[0125] 同时,还形成了多不饱和化合物:乙炔,丙二烯和甲基乙炔(或者丙炔),1-2 和 1-3-丁二烯,乙烯基乙炔和乙基乙炔,和沸点对应于 C5+ 汽油馏分的其他多不饱和化合物。

[0126] 必须消除全部的这些多不饱和化合物,目的是使得这些不同的馏分能够用于石化加工例如用于聚合装置中。

[0127] 因此,例如, C3 蒸汽裂化馏分可以具有下面的平均组成:90 重量%量级的丙烯,3-8 重量%量级的丙二烯和甲基乙炔,剩余的基本上是丙烷。在某些 C3 馏分中还可以存在着 0.1-2 重量%的 C2 和 C4。对于石化和聚合装置来说,与这些多不饱和化合物浓度有关的规格是非常低的:对于化学质量的丙烯来说是 20-30ppm 重量的 MAPD(甲基乙炔和丙二烯),对于“聚合”质量来说是小于 10ppm 重量或者甚至高到 1ppm 重量。

[0128] C4 蒸汽裂化馏分具有下面的平均摩尔组成,例如:1%的丁烷,46.5%的丁烯,51%的丁二烯,1.3%的乙烯基乙炔(VAC)和 0.2%的丁炔。在某些 C4 馏分中还可以存在着 0.1-2 重量%的 C3 和 C5。这里同样的,所述规格是严格的:对于用于石化或者聚合的 C4 馏分来说,二烯烃含量严格的低于 10ppm 重量。

[0129] 蒸汽裂化 C5 馏分将具有下面的平均重量组成:21%戊烷,45%的戊烯,34%的戊二烯。

[0130] 该选择性氢化方法逐步施加来消除所述 C3-C5 油馏分中的多不饱和化合物,因为该方法能够将大部分的不饱和化合物转化成为相应的链烯烃,这避免了完全饱和,并因此避免了形成相应的烷烃。

[0131] 选择性氢化可以在气相或者液相中进行,优选在液相中进行。液相反应实际上能

够降低能量成本,并提高催化剂的循环时间。

[0132] 对于液相反应来说,压力通常是 1-3MPa,温度是 2℃ -50℃和氢气/(待氢化的多不饱和化合物)摩尔比是 0.1-4,优选是 1-2。

[0133] 对于气相氢化反应来说,压力通常是 1-3MPa,温度是 40℃ -120℃和氢气/(待氢化的多不饱和化合物)摩尔比是 0.1-4,优选是 1-2。

[0134] 蒸汽裂化汽油的氢化

[0135] 蒸汽裂化主要产生了乙烯,丙烯,C4 馏分以及蒸汽裂化汽油,也称作裂解汽油。

[0136] 根据另外一种优选的模式,供料是一种裂解汽油。该裂解汽油对应于这样的馏分,该馏分的沸点通常是 0℃ -250℃,优选是 10℃ -220℃。这种供料通常包含 C5-C12 馏分和痕量的 C3, C4, C13, C14 和 C15(例如每个这些馏分为 0.1-3 重量%)。

[0137] 作为一个例子,C5-200℃馏分通常具有下面的重量%组成:

[0138] 石蜡:8-12

[0139] 芳烃:58-62

[0140] 单烯烃:8-10

[0141] 二烯烃:18-22

[0142] 硫:20-300ppm

[0143] 裂解汽油的选择性氢化的组成为:将待处理的供料与氢气接触接触,该氢气是过量引入到含有所述氢化催化剂的一个或多个反应器中的。

[0144] 对氢气流速进行调整,目的是具有可用的足够量来理论氢化全部的二烯烃,乙炔和链烯基芳烃以及来在反应器出口处保持过量的氢气。为了限制反应器中的温度梯度,有利的是可以将一部分排出物再循环到反应器入口和/或中心。

[0145] 在裂解汽油的选择性氢化情况中,氢气/(待氢化的多不饱和化合物)摩尔比通常是 1-2,温度通常是 40℃ -200℃,优选是 50℃ -180℃,时空速率(对应于烃体积/催化剂体积/小时)通常是 0.5h^{-1} - 10h^{-1} ,优选是 1h^{-1} - 5h^{-1} ,和压力通常是 1.0MPa-6.5MPa,优选是 2.0MPa-3.5MPa。

[0146] 实施例

[0147] 在下面全部的实施例中,胶体悬浮液是在 25℃制备的。

[0148] 实施例 1(催化剂 A,非本发明)

[0149] 硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液是在 25℃,通过用软化水将含有 8.5 重量%钯的 3.5g 硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积来制备的。该溶液的 pH 是 0.7。

[0150] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 100g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0151] 将所获得的催化剂 A 在 120℃的空气中干燥,然后在 450℃,在时空速率为 500L 燃烧空气/L 催化剂/小时的燃烧空气流中干燥 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水/kg 空气,10 体积%的氧气和 7 体积%的二氧化碳。催化剂 A 包含 0.3%的 Pd。

[0152] 用 Castaing 微探针表征该催化剂显示 80%的 Pd 位于厚度为 250 μm 的外壳中。

[0153] 在 CO 化学吸收和催化测试之前,将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气/L 催化剂/小时的氢气流中还原,并且温度升高速率为 300℃/h,在 150℃的恒温阶段为 2 小时。

[0154] 化学吸收的 CO 的体积是 0.365ml/g,即,金属分散率是 53%,其对应于 2.3nm 的平

均粒度,即,440Pd 原子 / 粒子。

[0155] 这些数据意味着能够计算出 697Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0156] 实施例 2a :催化剂 Ba (非本发明)

[0157] 在浸渍之前,胶体悬浮液在设备中的驻留时间对于下面的实施例 2a, 2b 和 3 来说是 15 分钟。

[0158] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下,通过用大约 20ml 的软化水稀释含有 8.5 重量%钯 Pd 的 3.5g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH1.6 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。

[0159] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 59g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0160] 将所获得的催化剂 Ba 在 HSV 为 500L 空气 /L 催化剂 / 小时的空气中干燥,并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃,随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 /L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧,并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时,随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 /kg 空气,10 体积%的氧气和 7 体积%的二氧化碳。

[0161] 催化剂 Ba 包含 0.5% 的 Pd。

[0162] Castaing 微探针对该催化剂表征,计算为大约 91 μm 的外壳厚度。Na 在整个珠子上是以分布系数 $R(\text{Na}) = 0.7$ 来分布的,其意味着钠是以非均匀方式分布的。

[0163] 在 CO 化学吸收和催化测试之前,将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 /L 催化剂 / 小时的氢气流中还原,并且温度升高速率为 300℃ / h,在 150℃ 的恒温阶段为 2 小时。

[0164] 化学吸收的 CO 的体积是 0.583ml/g,即,金属分散率是 51%,其对应于 2.4nm 的平均粒度,即,490Pd 原子 / 粒子。

[0165] 这些数据意味着能够计算出 2604Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0166] 实施例 2b :催化剂 Bb (非本发明)

[0167] 为了干燥浸渍的 59g 氧化铝,氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下,通过用大约 10ml 的软化水稀释含有 8.5 重量%钯 Pd 的 3.5g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,然后加入大约 20ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH12.1 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积

[0168] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 59g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0169] 将所获得的催化剂 Bb 在 HSV 为 500L 空气 /L 催化剂 / 小时的空气中干燥,并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃,随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 /L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧,并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时,随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 /kg 空气,10 体积%的氧气和 7 体积%的二氧化碳。

[0170] 催化剂 Bb 包含 0.5% 的 Pd。

[0171] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 74 μm 的外壳中。钠是以非均匀方式分布的,并且分布系数 $R(\text{Na}) = 0.65$ 。

[0172] 在 CO 化学吸收和催化测试之前,将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 /L 催化剂 /

小时的氢气流中还原,并且温度升高速率为 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$,在 150°C 的恒温阶段为 2 小时。

[0173] 化学吸收的 CO 的体积是 0.551ml/g ,即,金属分散率是 48%,其对应于 2.5nm 的平均粒度,即,536Pd 原子 / 粒子。

[0174] 这些数据意味着能够计算出 2894Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0175] 实施例 3:催化剂 C (非本发明)

[0176] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25°C 的搅拌下,通过用大约 20ml 的软化水稀释含有 8.5 重量%钯 Pd 的 3.5g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH1.7 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于 59g 氧化铝载体孔体积的体积。

[0177] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 59g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 $3\mu\text{m}$ 的珠子形式的。

[0178] 在空气干燥之前,将该浸渍的载体在有限的湿介质中进行 20 小时时间的陈化步骤。

[0179] 将所获得的催化剂 C 在 HSV 为 500L 空气 / L 催化剂 / 小时的空气中干燥,并且在 8 小时内温度从 25°C 爬升到 120°C ,随后是在 120°C 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 / L 催化剂 / 小时的燃烧气流中煅烧,并且温度升高速率是大约 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$,随后是在 450°C 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 / kg 空气,10 体积%的氧气和 7 体积%的二氧化碳。

[0180] 催化剂 C 包含 0.5% 的 Pd。

[0181] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 $75\mu\text{m}$ 的外壳中。

[0182] Na 在整个珠子上是以分布系数 $R(\text{Na}) = 0.99$ 来分布的,其得到了钠在整个珠子上的均匀方式,而在外壳中没有多余的 Na。

[0183] 在 CO 化学吸收和催化测试之前,将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 / L 催化剂 / 小时的氢气流中还原,并且温度升高速率为 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$,在 150°C 的恒温阶段为 2 小时。

[0184] 化学吸收的 CO 的体积是 0.576ml/g ,即,金属分散率是 50%,其对应于 2.4nm 的平均粒度,即,490Pd 原子 / 粒子。

[0185] 这些数据意味着能够计算出 3125Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0186] 实施例 4:用于苯乙烯 - 异戊二烯混合物在 S 存在下氢化的催化测试

[0187] 在该催化测试之前,将 2g 在实施例 1-3 中制备的不同的催化剂在 1L 氢气流 / 小时 / g 催化剂中进行处理,并且温度升高速率是 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$,在 150°C 的恒温阶段是 2 小时。

[0188] 该催化剂然后在优选搅拌的“Grignard”类型批次反应器中经历氢化测试。为此目的,将还原的催化剂珠子在无空气的情况下安装到位于移动搅拌器周围的环形蓝中。该反应器中所用的环形蓝是 RobinsonMahonnay 类型的。

[0189] 氢化是在液相进行的。

[0190] 供料组成如下:8 重量%的苯乙烯,8 重量%的异戊二烯,10ppm 的以戊硫醇形式引入的 S,100ppm 的以噻吩引入的 S,溶剂是正庚烷。

[0191] 所述测试是在 3.5MPa 恒压的氢气和 45°C 的温度进行的。反应产物用气相色谱法进行分析的。

[0192] 催化活性表示为每分钟和每摩尔可到达的 Pd 所消耗的 H_2 摩尔数,并且表示在表 1

中。

[0193]

	活性 [*]
催化剂 A(非本发明)	76
催化剂 Ba(非本发明)	140
催化剂 Bb(非本发明)	110
催化剂 C(本发明)	177

[0194] * 单位为 (H_2 的 mol)/[min x(可达到的 Pd 的 mol)]

[0195] 表 1 :所测量的苯乙烯 - 异戊二烯混合物在硫存在下氢化的活性。

[0196] 催化剂 Ba 和 Bb(其具有包括在所定义范围内的 Pd 粒子密度) 具有固有的催化活性,其基本上高于催化剂 A(其的 Pd 粒子密度小于所定义的范围) 的活性。

[0197] 催化剂 C 具有包括在所定义范围内的密度和在珠子中均匀的 Na 分布二者,催化剂 C 具有明显优于催化剂 Ba 和 Bb 活性的优异的催化活性,催化剂 Ba 和 Bb 的粒子密度包括在所定义的范围,但是 Na 分布在整个催化剂珠子中不是均匀的。

[0198] 实施例 5 :催化剂 D(非本发明)

[0199] 在浸渍之前,实施例 5-8 的胶体悬浮液在设备中的驻留时间是 30 分钟。

[0200] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下,通过用大约 35ml 的软化水稀释含有 8.5 重量 % 钯 Pd 的 0.58g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH2.3 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。

[0201] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 90g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0202] 在空气干燥之前,将该浸渍的载体在有限的湿介质中进行 20 小时时间的陈化步骤。

[0203] 将所获得的催化剂 D 在 HSV 为 500L 空气 /L 催化剂 / 小时的空气中干燥,并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃,随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 /L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧,并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时,随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 /kg 空气,10 体积 % 的氧气和 7 体积 % 的二氧化碳。

[0204] 催化剂 D 包含 0.055% 的 Pd。

[0205] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 27 μm 的外壳中。Na 是以分布系数 $R(\text{Na}) = 0.89$ 来均匀分布的。

[0206] 在 CO 化学吸收和催化测试之前,将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 /L 催化剂 / 小时的氢气流中还原,并且温度升高速率为 300℃ /h,在 150℃ 的恒温阶段为 2 小时。

[0207] 化学吸收的 CO 的体积是 0.071ml/g,即,金属分散率是 56%,其对应于 2.1nm 的平均粒度,即,340Pd 原子 / 粒子。

[0208] 这些数据意味着能够计算出 1322Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0209] 实施例 6 : 催化剂 E (本发明)

[0210] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下, 通过用大约 40ml 的软化水稀释含有 8.5 重量% 钯 Pd 的 1.16g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH2.3 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。

[0211] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 102g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0212] 在空气干燥之前, 将该浸渍的载体在有限的湿介质中进行 20 小时时间的陈化步骤。

[0213] 将所获得的催化剂 E 在 HSV 为 500L 空气 / L 催化剂 / 小时的空气中干燥, 并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃, 随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 / L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧, 并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时, 随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 / kg 空气, 10 体积% 的氧气和 7 体积% 的二氧化碳。

[0214] 催化剂 E 包含 0.097% 的 Pd。

[0215] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 30 μm 的外壳中。Na 是以分布系数 $R(\text{Na}) = 0.85$ 来均匀分布的。

[0216] 在 CO 化学吸收和催化测试之前, 将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 / L 催化剂 / 小时的氢气流中还原, 并且温度升高速率为 300℃ / h, 在 150℃ 的恒温阶段为 2 小时。

[0217] 化学吸收的 CO 的体积是 0.127ml/g, 即, 金属分散率是 57%, 其对应于 2.1nm 的平均粒度, 即, 340Pd 原子 / 粒子。

[0218] 这些数据意味着能够计算出 2103Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0219] 实施例 7 : 催化剂 F (本发明)

[0220] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下, 通过用大约 45ml 的软化水稀释含有 8.5 重量% 钯 Pd 的 2.3g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH2.4 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。

[0221] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 111g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0222] 在空气干燥之前, 将该浸渍的载体在有限的湿介质中进行 20 小时时间的陈化步骤。

[0223] 将所获得的催化剂 F 在 HSV 为 500L 空气 / L 催化剂 / 小时的空气中干燥, 并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃, 随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 / L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧, 并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时, 随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 / kg 空气, 10 体积% 的氧气和 7 体积% 的二氧化碳。

[0224] 催化剂 F 包含 0.176% 的 Pd。

[0225] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 31 μm 的外壳中。Na 是以分布系数 $R(\text{Na}) = 0.92$ 来均匀分布的。

[0226] 在 CO 化学吸收和催化测试之前, 将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 / L 催化剂 / 小时的氢气流中还原, 并且温度升高速率为 300℃ / h, 在 150℃ 的恒温阶段为 2 小时。

[0227] 化学吸收的 CO 的体积是 0.231ml/g, 即, 金属分散率是 57%, 其对应于 2.1nm 的平均粒度, 即, 340Pd 原子 / 粒子。

[0228] 这些数据意味着能够计算出 3707Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0229] 实施例 8 : 催化剂 G (非本发明)

[0230] 氧化 Pd 的胶体悬浮液是在 25℃ 的搅拌下, 通过用大约 55ml 的软化水稀释含有 8.5 重量% 钯 Pd 的 3.45g 的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 然后加入大约 10ml 的氢氧化钠溶液来达到 pH2.4 而制备的。该悬浮液然后用软化水稀释到对应于氧化铝载体孔体积的体积。

[0231] 然后将该溶液浸渍到 S_{BET} 为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 133g 的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类型氧化铝上。该氧化铝是平均直径为 3mm 的珠子形式的。

[0232] 在空气干燥之前, 将该浸渍的载体在有限的湿介质中进行 20 小时时间的陈化步骤。

[0233] 将所获得的催化剂 G 在 HSV 为 500L 空气 / L 催化剂 / 小时的空气中干燥, 并且在 8 小时内温度从 25℃ 爬升到 120℃, 随后是在 120℃ 的恒温阶段 2 小时。该催化剂然后在 HSV 为 500L 燃烧空气 / L 催化剂 / 小时的燃烧空气流中煅烧, 并且温度升高速率是大约 300℃ / 小时, 随后是在 450℃ 的恒温阶段持续 2 小时。该燃烧空气包含大约 60g 水 / kg 空气, 10 体积% 的氧气和 7 体积% 的二氧化碳。

[0234] 催化剂 G 包含 0.22% 的 Pd。

[0235] Castaing 微探针对该催化剂表征显示 80% 的 Pd 位于厚度为大约 30 μm 的外壳中。Na 是以非均匀的方式分布的, 并且分布系数 $R(\text{Na}) = 0.88$ 。

[0236] 在 CO 化学吸收和催化测试之前, 将该催化剂最后在 HSV 为 500L 氢气 / L 催化剂 / 小时的氢气流中还原, 并且温度升高速率为 300℃ / h, 在 150℃ 的恒温阶段为 2 小时。

[0237] 化学吸收的 CO 的体积是 0.287ml/g, 即, 金属分散率是 57%, 其对应于 2.1nm 的平均粒度, 即, 340Pd 原子 / 粒子。

[0238] 这些数据意味着能够计算出 4790Pd 粒子 / μm^2 外壳量级的平均 Pd 粒子密度。

[0239] 实施例 9 : 用于氢化 1,3- 丁二烯的催化测试

[0240] 在该催化测试之前, 将大约 0.5g 的实施例 5-8 的不同的催化剂研磨成 63-100 微米的粒度, 然后在 1L 氢气流 / 小时 / g 催化剂中进行处理, 并且温度升高速率是 300℃ / h, 在 150℃ 的恒温阶段是 2 小时。

[0241] 该催化剂然后在优选搅拌的 “Grignard” 类型批次反应器中经历氢化测试。

[0242] 氢化是在液相进行的。

[0243] 供料的组成为 : 6.3 重量% 的 1,3- 丁二烯, 溶剂是正庚烷。该测试是在 5℃ 温度的 0.5MPa 恒压的氢气进行的。

[0244] 反应产物用气相色谱法进行分析的。催化活性表示为所消耗的 H_2 的摩尔数 / 秒 / 可达到的 Pd 的摩尔数, 并且表示在表 2 中。

[0245]

	活性 *
催化剂 D (非本发明)	15

催化剂 E(本发明)	33
催化剂 F(本发明)	31
催化剂 G(非本发明)	23

[0246] * 单位为 (H₂ 的 mol)/[sx(表面金属的 mol)]

[0247] 表 2 :所测量的用于 1,3- 丁二烯氢化的活性。粒子密度包括在所定义范围内的催化剂 E 和 F 具有固有的催化活性,该活性高出催化剂 D(其的 Pd 粒子密度低于所定义的范围) 活性的 2 倍,并且高出了催化剂 G(其的 Pd 粒子密度高于所定义的范围) 活性的 1.7 倍。

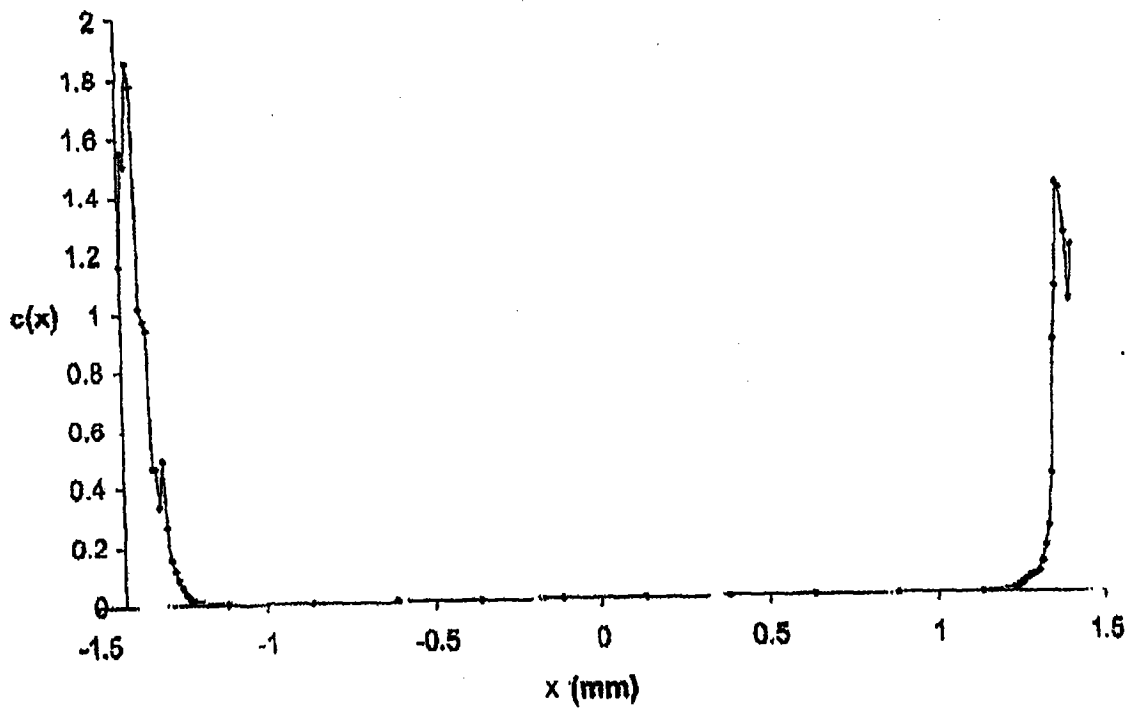


图 1

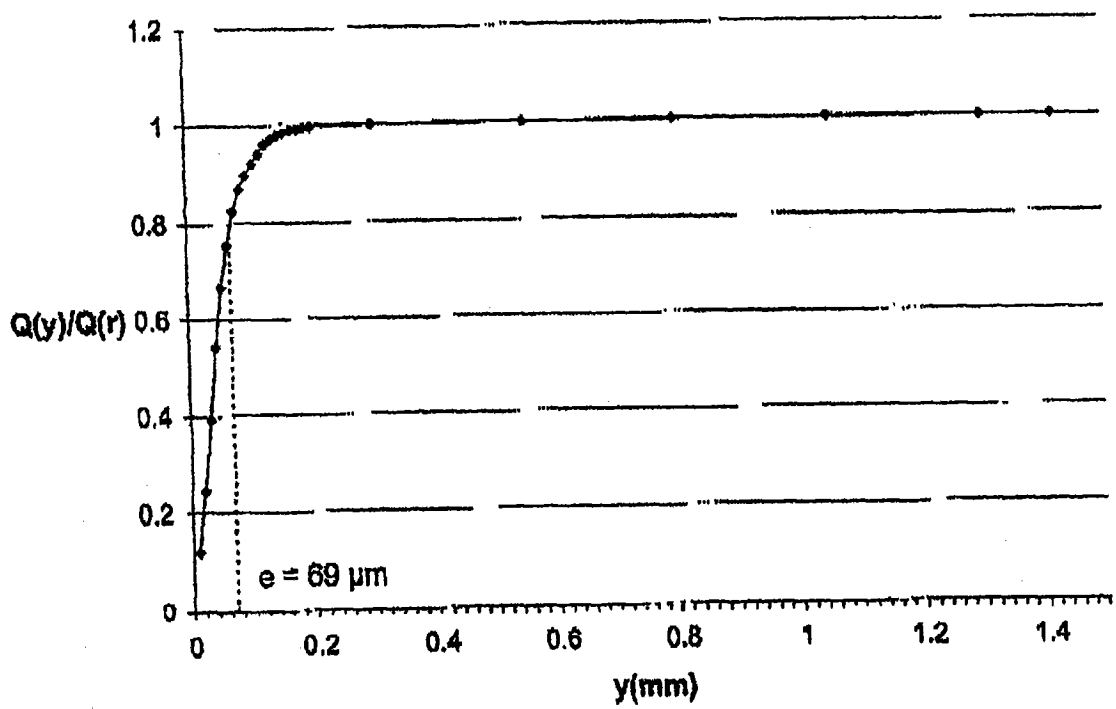


图 2