



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 108114715 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 05

(21) 申请号 201711225518.5

C07C 5/03 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.29

C07C 9/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108114715 A

(43) 申请公布日 2018.06.05

(30) 优先权数据

1661622 2016.11.29 FR

(73) 专利权人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃-马迈松

(72) 发明人 M.布瓦莱格 P.阿弗尼耶

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 刘维升 黄念

(51) Int.Cl.

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103447031 A,2013.12.18

CN 103447031 A,2013.12.18

US 4493906 A,1985.01.15

CN 103071491 A,2013.05.01

CN 101998883 A,2011.03.30

US 2002165092 A1,2002.11.07

US 2006144755 A1,2006.07.06

US 2005137433 A1,2005.06.23

US 4347392 A,1982.08.31

Sataporn Komhom et.al.Improvement of
Pd/Al2O3 catalyst performance in
selective acetylene hydrogenation using
mixed phases Al2O3 support.《Catalysis
Communications》.2008,

郭志英等.钯-氧化铝催化剂上钯分散度的
研究.《燃料化学学报》.1984,(第02期),第189-
192页.

审查员 孟令泉

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

C3烃馏分的选择性氢化催化剂

(57) 摘要

本发明公开了C3烃馏分的选择性氢化催化剂。包含由钯构成的活性相和包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐高温氧化物的多孔载体的催化剂,其中:催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.0025重量%至1重量%;至少80重量%的钯分布在多孔载体外周处的壳层中,所述壳层的厚度为25至450μm;多孔载体的比表面积为70至160 m²/g;钯的金属分散度D为小于20%。

1. 包含由钯构成的活性相和氧化铝多孔载体的催化剂, 其中:
 - 所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.0025重量%至1重量%;
 - 至少80重量%的钯分布在所述多孔载体外周处的壳层中, 所述壳层的厚度为125至225 μm ;
 - 所述多孔载体的比表面积为70至160 m^2/g ;
 - 钯的金属分散度D为小于20%。
2. 如权利要求1中所请求保护的催化剂, 其中钯的金属分散度D为18%或更低。
3. 如权利要求1或2中所请求保护的催化剂, 其中所述催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.025重量%至0.8重量%。
4. 如权利要求1或2中所请求保护的催化剂, 其特征在于所述多孔载体的比表面积为70至150 m^2/g 。
5. 如权利要求1或2中所请求保护的催化剂, 其特征在于所述载体的总孔体积为0.1至1.5 cm^3/g 。
6. 如权利要求1或2中所请求保护的催化剂, 其特征在于所述多孔载体包含相对于催化剂的总重量计0.0050重量%至0.25重量%的硫。
7. 如权利要求1或2中所请求保护的催化剂, 其特征在于钯为平均尺寸在4至10 nm范围内的粒子形式。
8. 如权利要求1至7任一项中所请求保护的催化剂的制备方法, 其包括以下步骤:
 - a) 通过混合包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的氢氧化物的水溶液(I)和包含至少一种钯前体的水溶液(II)来制备氧化钯或氢氧化钯在水相中的胶体悬浮液;
 - b) 将获自步骤a)的所述溶液浸渍到氧化铝多孔载体上;
 - c) 任选地, 熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体以获得催化剂前体;
 - d) 在70°C至200°C的温度下干燥步骤b)或c)中获得的催化剂前体;
 - e) 任选地, 在250°C至900°C的温度下煅烧步骤d)中获得的经干燥催化剂;
 - f) 在500°C至900°C的温度下, 在包含每千克空气150至5000克水的空气中进行步骤d)中获得的经干燥催化剂或步骤e)中获得的经煅烧催化剂的水热处理;
 - g) 任选地, 通过与还原性气体接触, 对步骤f)结束时获得的催化剂进行还原处理。
9. 如权利要求8中所请求保护的制备方法, 其中在步骤a)中, 所述钯前体选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。
10. 如权利要求8或权利要求9中所请求保护的制备方法, 其中在步骤f)中, 在600°C至800°C的温度下, 在包含每千克空气300至4500克水的空气中进行步骤d)中获得的经干燥催化剂或步骤e)中获得的经煅烧催化剂的水热处理。
11. 选择性氢化的方法, 其包括使来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3馏分与如权利要求1至7任一项中所请求保护的催化剂或由如权利要求8至10任一项中所请求保护的制备方法得到的催化剂接触, 其中温度为0°C至300°C, 在0.1至10 MPa的压力下, 对于在液相中进行的方法, 氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比为0.1至10并且在0.1至100 h^{-1} 的时空速HSV下, 对于在气相中进行的方法, 氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比为0.5至1000并且在100至40000 h^{-1} 的时空速HSV下。

C3烃馏分的选择性氢化催化剂

技术领域

[0001] 选择性氢化方法可用于通过以下方式转变原油馏分的多不饱和化合物：将大部分不饱和化合物转化成相应的烯烃，避免完全饱和和由此形成相应的烷烃。

[0002] 本发明的目的是提出一种具有改善的性能的催化剂以及制备这种催化剂的方式，这种催化剂在来自蒸汽裂化和/或来自催化裂化的C3烃馏分中存在的饱和烃化合物的选择性氢化方法中表现极佳。

背景技术

[0003] 用于来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3馏分的选择性氢化的催化剂通常基于钯，其为沉积在可以是耐高温氧化物的载体上的小金属粒子的形式。钯含量和钯粒子的尺寸是对催化剂的活性和选择性而言重要的一些标准。

[0004] 金属粒子在载体中的宏观分布也构成重要的标准，主要是在快速和连续的反应（如选择性氢化）的情况下。通常，这些元素必须位于载体外周处的壳层(croûte)中，以避免粒内材料转移的问题，这会导致不良活性和选择性损失。作为一个实例，文献US2006/025302描述了用于乙炔和二烯烃的选择性氢化的催化剂，其包含以使得90%的钯在小于250 μm的壳层中的形式引入到催化剂中的方式分布的钯。

[0005] 此外，为了改善选择性氢化催化剂（特别是来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3烃馏分中存在的饱和烃化合物的选择性氢化催化剂）的选择性，在现有技术中已经提出添加选自第IB族的第二金属（优选银）以获得双金属钯-银(Pd-Ag)催化剂。这种类型的催化剂已经描述在文献FR 2 882 531和FR 2 991 197中。向催化剂的活性相中添加银具有降低钯的金属分散度的主要效果，但是相比之下，不会改变催化剂中的粒度分布。

[0006] 申请人已经令人惊讶地发现，在来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3烃馏分中存在的饱和烃化合物的选择性氢化方法中，当所述催化剂包含仅由钯构成的活性相（即其在活性相中不包括任何非钯的金属，特别是银），所述催化剂具有小于20%的钯的金属分散度，具有明确规定的钯含量和具有明确规定的比表面积的多孔载体时，可以显著改善其中一部分钯分布在载体外周处的壳层中的钯催化剂的性能。这样的催化剂已经能够通过包括胶体浸渍步骤以及特定的水热处理步骤的制备方法来获得，所述制备方法导致催化剂的烧结，具有降低钯在催化剂中的金属分散度的效果，并出人意料地获得在选择性方面具有提高的性能的催化剂。

[0007] 事实上，根据本发明的催化剂具有高选择性，使得能够进行炔属和/或联烯属(allenic)和/或二烯属化合物的氢化，同时限制单烯烃的完全氢化（在C3馏分的情况下为丙烷）并限制导致丙烯产率降低和催化剂的过早失活的任何低聚或聚合反应。

发明内容

[0008] 在第一方面，本发明涉及包含由钯构成的活性相和包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐高温氧化物的多孔载体的催化剂，其中：

- [0009] ● 催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.0025重量%至1重量%;
- [0010] ● 至少80重量%的钯分布在多孔载体外周处的壳层中,所述壳层的厚度为25至450 μm ;
- [0011] ● 多孔载体的比表面积为70至160 m^2/g ;
- [0012] ● 钯的金属分散度D为小于20%。
- [0013] 优选地,钯的金属分散度D为18%或更低。
- [0014] 有利地,催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.025重量%至0.8重量%。
- [0015] 优选地,多孔载体的比表面积为70至150 m^2/g 。
- [0016] 有利地,至少80重量%的钯分布在多孔载体外周处的壳层中,所述壳层的厚度为50至450 μm 。
- [0017] 优选地,多孔载体是氧化铝。
- [0018] 有利地,该载体的总孔体积为0.1至1.5 cm^3/g 。
- [0019] 优选地,多孔载体包含相对于催化剂的总重量计0.0050重量%至0.25重量%的硫。
- [0020] 有利地,钯为平均尺寸在4至10 nm范围内的粒子形式。
- [0021] 在另一方面中,根据本发明的催化剂的制备方法包括以下步骤:
- [0022] a) 通过混合包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的氢氧化物的水溶液(I)和包含至少一种钯前体的水溶液(II)来制备氧化钯或氢氧化钯在水相中的胶体悬浮液;
- [0023] b) 将获自步骤a)的所述溶液浸渍到包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐高温氧化物的多孔载体上;
- [0024] c) 任选地,熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体以获得催化剂前体;
- [0025] d) 在70℃至200℃的温度下干燥步骤b)或c)中获得的催化剂前体;
- [0026] e) 任选地,在250℃至900℃的温度下煅烧步骤d)中获得的经干燥催化剂;
- [0027] f) 在500℃至900℃的温度下,在包含每千克空气150至5000克水的空气中进行步骤d)中获得的经干燥催化剂或步骤e)中获得的经煅烧催化剂的水热处理;
- [0028] g) 任选地,通过与还原性气体接触,对步骤f)结束时获得的催化剂进行还原处理。
- [0029] 有利地,在步骤a)中,钯前体选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。
- [0030] 有利地,在步骤f)中,在600℃至800℃的温度下,在包含每千克空气300至4500克水的空气中进行步骤d)中获得的经干燥催化剂或步骤e)中获得的经煅烧催化剂的水热处理。
- [0031] 在另一方面中,选择性氢化方法包括使来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C3馏分与根据本发明的催化剂或根据本发明制备的催化剂接触,其中温度为0℃至300℃,压力为0.1至10 MPa,对于在液相中进行的过程,氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比为0.1至10并且时空速HSV为0.1至100 h^{-1} ;对于在气相中进行的过程,氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比为0.5至1000并且时空速HSV为100至40000 h^{-1} 。

具体实施方式

[0032] 在下文中,根据CAS分类(CRC Handbook of Chemistry and Physics, 由CRC出版社出版,总编辑D.R. Lide, 第81版, 2000-2001)提供化学元素的族。例如,CAS分类中的

第IB族对应于来自新的IUPAC分类的第11列的金属。

[0033] 1. 定义

[0034] 粒子的金属分散度(D)

[0035] 粒子分散度是无量纲的量,通常以百分比表示。当粒子变小时,分散度变大。其定义在R. Van Hardeveld和F. Hartog的出版物“*The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals*”, Surface Science 15, 1969, 189-230中。

[0036] 钯壳层厚度的定义

[0037] 为了分析载体上金属相的分布,通过Castaing微探针(或电子微探针显微分析)测量壳层厚度。所用仪器是CAMECA SX100,装配有四晶单色器以便同时分析四种元素。使用Castaing微探针进行分析的技术包括使用高能电子束激发固体的元素后检测由固体发射的X射线。为了进行这种表征,将催化剂颗粒嵌入环氧树脂块中。将这些块抛光,直到获得具有珠粒或挤出物直径的截面,随后通过在金属蒸发器中沉积碳来使其金属化。电子探针沿五个珠粒或挤出物的直径扫描以获得固体的组成元素的平均分布曲线。

[0038] 当钯以壳层形式分布时,其局部浓度在测量时通常从催化颗粒的边缘开始向内部稳定地降低。局部钯含量变为零处距颗粒边缘的距离常常不能以可再现的精度来测定。为了测量对于大部分钯粒子而言显著的壳层厚度,将壳层厚度定义为至含有80重量%的钯的颗粒边缘的距离。

[0039] 其定义在L. Sorbier等的出版物“*Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA*”, Materials Science and Engineering 32 (2012)中。从使用Castaing微探针获得的分布曲线($c(x)$)出发,能够作为至具有半径 r 的颗粒的边缘的距离 y 的函数计算颗粒中钯的累积量 $Q(y)$ 。

[0040] 对于珠粒(即对于并未根据本发明的催化剂的颗粒):

$$[0041] \quad Q(y) = \int_{-r}^{-y} c(x) 4\pi \cdot x^2 dx + \int_y^r c(x) 4\pi \cdot x^2 dx$$

[0042] 对于挤出物:

$$[0043] \quad Q(y) = \int_{-r}^{-r+y} c(x) 2\pi \cdot x dx + \int_{r-y}^r c(x) 2\pi \cdot x dx$$

[0044] 其中

[0045] r : 颗粒半径;

[0046] y : 至颗粒边缘的距离;

[0047] x : 积分变量(曲线上的位置)。

[0048] 假定浓度曲线遵循由 $x = -r$ 至 $x = +r$ 的直径($x = 0$ 为中心)。

[0049] 那么 $Q(r)$ 对应于颗粒中元素的总量。随后对 y 数值求解以下等式:

$$[0050] \quad \frac{Q(y)}{Q(r)} = 0.8$$

[0051] 其中c是严格正函数,Q则是严格递增的函数,该方程有唯一的解,其为壳层的厚度。

[0052] 2. 催化剂

[0053] 本发明涉及包含由钯构成的活性相和包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐高温氧化物的多孔载体的催化剂,其中:

[0054] ●催化剂中的钯含量为相对于催化剂的总重量计0.0025重量%至1重量%,优选0.025重量%至0.8重量%,更优选0.1重量%至0.75重量%;

[0055] ●至少80重量%的钯分布在多孔载体外周处的壳层中,所述壳层的厚度为100至450 μm ,优选125至300 μm ,更优选125至250 μm ,还更优选125至225 μm ;

[0056] ●多孔载体的比表面积为70至160 m^2/g ,优选70至150 m^2/g ,更优选80至140 m^2/g ;

[0057] ●钯的金属分散度D为小于20%,优选18%或更低。

[0058] 钯的平均粒度为4至10 nm,优选3至6 nm。通过应用本领域技术人员已知并描述在“Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels” [Physico-chemical analyses of industrial catalysts], 第I章, Technip Publications, Paris, 2001中的分散度-粒度关系由粒子的金属分散度(D)的测量来推断平均晶粒尺寸。

[0059] 多孔载体选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝。更优选地,载体是氧化物。氧化铝可以以任何可能的晶型存在: α 、 δ 、 θ 、 χ 、 γ 等,单独或作为混合物。优选地,载体选自 α 、 δ 和 θ 氧化铝。更优选地选择 α 氧化铝。

[0060] 多孔载体的比表面积为70至160 m^2/g ,优选70至150 m^2/g ,更优选80至140 m^2/g 。通过氮气物理吸附来测量BET比表面积。如Rouquerol F.; Rouquerol J.; Singh K.在“Adsorption by Powders & Porous Solids: Principle, methodology and applications”, Academic Press, 1999中所述根据ASTM标准D3663-03通过氮气物理吸附来测量BET 比表面积。

[0061] 载体的总孔体积为0.1至1.5 cm^3/g ,优选0.2至1.4 cm^3/g ,更优选0.25至1.3 cm^3/g 。例如使用来自Micromeritics®的Autopore® III型仪器以140°的润湿角根据ASTM标准D4284-92通过压汞法来测量总孔体积。

[0062] 在本发明的一个实施方案中,选择性氢化催化剂的载体是纯介孔的,即其孔径为2至50 nm,优选5至30 nm和更优选8至20 nm。

[0063] 在根据本发明的另一实施方案中,选择性氢化催化剂载体是双模式的,第一模式是介孔的,即具有2至50 nm,优选5至30 nm和更优选8至20 nm的孔径,第二模式是大孔的,即孔隙的直径大于50 nm。所述载体对于孔径为50至700 nm的孔隙而言有利地具有小于载体的总孔体积的20%,优选小于载体的总孔体积的18%,特别优选小于载体的总孔体积的15%的孔体积。

[0064] 载体可以任选包含硫。载体中的硫含量可以为相对于催化剂的总重量计0.0050重量%至0.25重量%,优选0.0075重量%至0.20重量%。

[0065] 根据本发明,多孔载体为珠粒、三叶形、挤出物、丸粒或不规则和非球形团聚体的形式,其具体形状可能是粉碎步骤的结果。高度有利地,载体为珠粒或挤出物形式。还更有利地,载体为珠粒形式。珠粒的直径为1 mm至10 mm,优选2至8 mm,更优选2至6 mm。

[0066] 3.制备方法

[0067] 本发明还涉及制备催化剂的方法。可以使用本领域技术人员已知的任何技术将钯的溶液沉积到载体上。优选地,使用胶体法来沉积钯溶液。

[0068] 更特别地,根据本发明的催化剂的制备方法通常包括以下步骤:

[0069] a) 通过混合包含至少一种选自碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的氢氧化物的水溶液(I)和包含至少一种钯前体的水溶液(II)来制备氧化钯或氢氧化钯在水相中的胶体悬浮液;

[0070] b) 将获自步骤a)的所述胶体悬浮液浸渍到包含至少一种选自二氧化硅、氧化铝和二氧化硅-氧化铝的耐高温氧化物的多孔载体上;

[0071] c) 任选地,熟化步骤b)中获得的经浸渍的多孔载体以获得催化剂前体;

[0072] d) 在70℃至200℃的温度下干燥步骤b)或c)中获得的催化剂前体;

[0073] e) 任选地,在250℃至900℃的温度下煅烧步骤d)中获得的经干燥催化剂;

[0074] f) 在500℃至900℃的温度下,在包含每千克空气150至5000克水的空气中进行步骤d)中获得的经干燥催化剂或步骤e)中获得的经煅烧催化剂的水热处理;

[0075] g) 任选地,通过与还原性气体接触,对步骤f)结束时获得的经煅烧催化剂进行还原处理。

[0076] 下面详细解释各个步骤。

[0077] a) 制备氧化钯或氢氧化钯在水相中的胶体悬浮液

[0078] 通常通过钯阳离子在水性介质中的水解来获得胶体悬浮液,这导致形成了钯氧化物或氢氧化物的悬浮粒子。

[0079] 碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液通常选自氢氧化钠水溶液、氢氧化镁水溶液。优选地,水溶液优选为氢氧化钠水溶液。

[0080] 钯前体盐通常选自氯化钯、硝酸钯和硫酸钯。高度优选地,钯的前体盐是硝酸钯。

[0081] 通常,将包含至少一种钯前体盐的水溶液[下文中也称为溶液(II)]供应到合适的设备中,接着供应包含至少一种碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物的水溶液[下文中也称为溶液(I)]。或者,溶液(I)和(II)可以同时倒入设备中。优选将水溶液(II)倒入设备中,接着倒入水溶液(I)。

[0082] 胶体悬浮液通常在设备中保留0至20小时的停留时间。

[0083] 通常选择溶液(I)和(II)的浓度以获得1.0至3.5的胶体悬浮液的pH。由此,可以在该停留时间过程中通过添加一定量的与胶体悬浮液的稳定性相容的酸或碱来改变胶体悬浮液的pH。

[0084] 通常,制备温度为5℃至40℃,优选为15℃至35℃。

[0085] 钯的浓度优选为5至150微摩尔/升($\mu\text{mol/L}$),更优选8至80微摩尔/升。

[0086] b) 通过浸渍到载体上,优选浸渍到氧化铝上来沉积步骤a)中制备的胶体悬浮液

[0087] 随后将步骤1a)中制备的胶体悬浮液浸渍到载体上。

[0088] 载体在浸渍步骤之前可以任选经受一系列处理,如煅烧或水合处理。载体在浸渍胶体悬浮液之前还可能已经包含一种或多种金属元素。还可以将金属元素引入到胶体悬浮液中。这些金属元素可以通过常规技术或通过使用根据本发明的方法来引入。

[0089] 优选将胶体悬浮液倾倒在载体上。优选地,浸渍到载体上的胶体悬浮液的体积是

孔体积的0.9至1.1倍。该方法可以以分批方式进行(即制备胶体悬浮液的步骤先于浸渍到载体上的步骤,并且将胶体悬浮液的主要部分一次性全部送至浸渍步骤),或连续地进行(即在调节胶体悬浮液的停留时间之后将获自步骤a)的产物连续送至步骤b))。

[0090] 作为连续法的一个实例,可以提及以下方法:其中将溶液(I)和(II)同时倒入罐中,其连续溢流到包含待浸渍载体的区域中。

[0091] c)将步骤b)过程中浸渍的载体熟化0.5至40小时的时间(任选步骤)

[0092] 在浸渍后,经浸渍的载体通常在潮湿状态下熟化0.5至40小时,优选1至30小时。不排除更长的持续时间,但是其不一定会带来改进。

[0093] d)干燥获自步骤b)或c)的催化剂前体

[0094] 通常干燥催化剂前体以消除所有或部分浸渍过程中引入的水,优选在50℃至250℃,更优选70℃至200℃的温度下。干燥时间为0.5小时至20小时。不排除更长的持续时间,但是其不一定会带来改进。

[0095] 通常在来自烃(优选甲烷)燃烧的空气中或在包含每千克燃烧空气0至80克水,氧含量为5体积%至25体积%,二氧化碳含量为0至10体积%的加热空气中进行干燥。

[0096] e)在燃烧空气中煅烧获自步骤d)的经干燥催化剂(任选步骤)

[0097] 在干燥后,可以在空气中煅烧催化剂,优选在燃烧空气中,更优选来自甲烷燃烧的空气,其包含每千克空气40至80克水,氧含量为5体积%至15体积%,CO₂含量为4体积%至10体积%。煅烧温度通常为250℃至900℃,优选大约300℃至大约500℃。煅烧时间通常为0.5小时至5小时。

[0098] f)获自步骤d)的经干燥催化剂或获自步骤e)的经煅烧催化剂的水热处理

[0099] 在干燥步骤d)或煅烧步骤e)之后,催化剂经受在空气中的水热处理,优选在包含每千克空气150至5000克水,优选每千克空气300至4500,更优选500至4000克水的燃烧空气中。

[0100] 水热处理的温度为500℃至900℃,优选600℃至700℃。

[0101] 水热处理的持续时间通常为0.5至5小时。

[0102] g)还原获自步骤f)的经负载氧化物,优选使用气态氢(任选步骤)

[0103] 通常将催化剂还原。该步骤优选在还原性气体的存在下原位(即在其中进行催化转变的反应器中)或离位进行。优选地,该步骤在80℃至180℃,更优选100℃至160℃的温度下进行。

[0104] 还原在还原性气体的存在下进行,所述还原性气体包含25体积%至100体积%的氢气,优选100体积%的氢气。该氢气任选补充有对还原呈惰性的气体,优选氩气、氮气或甲烷。

[0105] 还原通常包括升温阶段和随后的恒温阶段。

[0106] 用于还原的恒温阶段的持续时间通常为1至10小时,优选2至8小时。

[0107] 时空速(HSV)通常为每小时每升催化剂150至3000,优选300至1500升还原性气体。

[0108] 催化剂的用途

[0109] 根据本发明的催化剂可以在来自蒸汽裂化和/或催化裂化的C₃烃馏分中存在的饱和烃化合物的选择性氢化方法中使用。根据本发明的选择性氢化方法意在消除所述待氢化的进料中存在的所述多不饱和烃,而不会氢化单不饱和烃。更特别地,根据本发明的选择性氢化方法意在选择性氢化丙二烯和甲基乙炔。

[0110] 由此,例如,C3蒸汽裂化馏分可以具有以下平均组成:大约90重量%的丙烯,大约3重量%至8重量%的丙二烯和甲基乙炔,余量基本上为丙烷。

[0111] 在一些C3馏分中,还可能存在0.1重量%至2重量%的C2和C4。涉及用于石油化工和聚合单元的这些多不饱和化合物的浓度的规格是非常低的:对于化学品质丙烯而言为20-30重量ppm的MAPD(甲基乙炔和丙二烯)以及超过95%的丙烯,对于“聚合”品质而言为小于10重量ppm或甚至低至1重量ppm以及超过99%的丙烯。

[0112] 用于选择性氢化方法的技术包括例如作为上流或下流将多不饱和烃进料和氢气注入至少一个固定床反应器。所述反应器可以是等温或绝热类型的。绝热反应器是优选的。多不饱和烃进料可以有利地通过将获自在其中进行选择性的氢化反应的所述反应器的流出物一次或多次再注入位于反应器的入口与出口之间的多个反应器位点来稀释,由此限制反应器中的温度梯度。根据本发明的选择性氢化方法的技术还可以有利地包括在反应性蒸馏塔中或在换热器-反应器中安装至少所述负载型催化剂。氢气物流可以与待氢化的进料同时引入和/或在反应器的一个或多个不同的位点处引入。

[0113] C3馏分的选择性氢化可以在气相或在液相中,优选在液相中进行。液相反应可用于降低能量成本并增加催化剂的循环时间。

[0114] 通常,在0℃至300℃、优选20℃至100℃的温度下,在0.1至10 MPa、优选0.5至5 MPa的压力下,对于在液相中进行的过程,在0.1至10的氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比下并且在0.1至100 h⁻¹的时空速HSV(定义为进料的体积流量与催化剂体积之比)下;对于在气相中进行的过程,以0.5至1000的氢/(待氢化的多不饱和化合物)的摩尔比并且在100至40000 h⁻¹的时空速HSV下进行C3馏分的选择性氢化。

实施例

[0115] 下面呈现的实施例意在说明使用根据本发明的催化剂对选择性氢化的催化活性的改善。实施例1至4涉及制备并未根据本发明的催化剂(催化剂C1至C4)的方法,实施例5和6涉及制备根据本发明的催化剂(催化剂C5和C6)的方法。

[0116] 实施例7涉及测量催化剂C1至C6的金属分散度D。

[0117] 实施例8涉及这些催化剂在C3馏分的选择性氢化反应中的应用。

[0118] 这些实施例以举例说明的方式呈现,并且不以任何方式限制本发明的范围。

[0119] 实施例1:制备催化剂C1,未根据本发明

[0120] 在25℃下伴随着搅拌,通过用大约45毫升的软化水稀释1.8克含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液,随后添加大约10毫升的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备Pd氧化物的胶体悬浮液。该悬浮液随后用软化水稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。随后将该溶液浸渍到80克的比表面积为71 m²/g的氧化铝上,成型为珠粒形式。在干燥前,在空气中在密闭的潮湿介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续3小时的时间。所获得的固体在空气中在120℃下干燥20小时。

[0121] 催化剂C1在空气中在120℃下干燥,随后在450℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时500升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克干燥空气大约60克的水。

[0122] 以这种方式制备的催化剂C1包含相对于催化剂的总重量计0.19重量%的钯。

[0123] 通过Castaing微探针对催化剂C1进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约222

μm的壳层中。

[0124] 催化剂C1的钯的金属分散度D为26%。

[0125] 实施例2:制备催化剂C2,未根据本发明

[0126] 在25℃下伴随着搅拌,通过用大约45毫升的软化水稀释1.8克含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,随后添加大约10毫升的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备Pd氧化物的胶体悬浮液。该悬浮液随后用软化水稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。随后将该溶液浸渍到80克的比表面积为 $71 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上,成型为珠粒形式。在干燥前,在空气中在密闭的潮湿介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续3小时的时间。所获得的固体在空气中在120℃下干燥20小时。

[0127] 催化剂C2在空气中在120℃下干燥,随后在650℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时4000升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克干燥空气大约60克的水。

[0128] 以这种方式制备的催化剂C2包含相对于催化剂的总重量计1.5重量%的钯。

[0129] 通过Castaing微探针对催化剂C2进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约500 μm的壳层中。

[0130] 催化剂C2的钯的金属分散度D为25%。

[0131] 实施例3:制备催化剂C3,未根据本发明(干法浸渍法)

[0132] 在25℃下通过用软化水将3.5克含有8.5重量%钯的硝酸钯溶液稀释到对应于氧化铝载体的孔体积的体积来制备硝酸钯水溶液。

[0133] 随后将该溶液浸渍(使用干法浸渍法)到100克的 S_{BET} 为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上。该氧化铝为珠粒形式,其具有3毫米的平均直径。

[0134] 在干燥前,在空气中在密闭和潮湿的介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续20小时的时间。所获得的固体在空气中在120℃下干燥2小时。所获得的催化剂C3在空气中在120℃下干燥,随后在650℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时3000升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克干燥空气大约4000克的水。

[0135] 以这种方式制备的催化剂C3包含相对于催化剂的总重量计0.19重量%的钯。

[0136] 通过Castaing微探针对催化剂C3进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约500 μm的壳层中。

[0137] 催化剂C3的钯的金属分散度D为30%。

[0138] 实施例4:制备催化剂C4,未根据本发明

[0139] 在25℃下伴随着搅拌,通过用大约45毫升的软化水稀释1.8克含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,随后添加大约10毫升的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备Pd氧化物的胶体悬浮液。该悬浮液随后用软化水稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。随后将该溶液浸渍到80克的比表面积为 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上,成型为珠粒形式。在干燥前,在空气中在密闭的潮湿介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续3小时的时间。

[0140] 所获得的催化剂C4在空气中在120℃下干燥,随后在650℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时500升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克空气大约4000克的水。

[0141] 以这种方式制备的催化剂C4包含相对于催化剂的总重量计0.18重量%的钯。

[0142] 通过Castaing微探针对催化剂C4进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约210

μm的壳层中。

[0143] 催化剂C4的钯的金属分散度D为23%。

[0144] 实施例5:制备催化剂C5,根据本发明

[0145] 在25℃下伴随着搅拌,通过用大约45毫升的软化水稀释1.8克含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液,随后添加大约10毫升的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备Pd氧化物的胶体悬浮液。该悬浮液随后用软化水稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。随后将该溶液浸渍到80克的比表面积为90 m²/g的氧化铝上,成型为珠粒形式。在干燥前,在空气中在密闭的潮湿介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续3小时的时间。

[0146] 所获得的催化剂C5在空气中在120℃下干燥,随后在650℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时500升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克空气大约3500克的水。

[0147] 以这种方式制备的催化剂C5包含相对于催化剂的总重量计0.18重量%的钯。

[0148] 通过Castaing微探针对催化剂C5进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约195 μm的壳层中。

[0149] 催化剂C5的钯的金属分散度D为14%。

[0150] 实施例6:制备催化剂C6,根据本发明

[0151] 在25℃下伴随着搅拌,通过用大约45毫升的软化水稀释1.8克含有8.5重量%钯Pd的硝酸钯Pd(NO₃)₂溶液,随后添加大约10毫升的氢氧化钠溶液以获得2.4的pH来制备Pd氧化物的胶体悬浮液。该悬浮液随后用软化水稀释至对应于氧化铝载体的孔体积的体积。随后将该溶液浸渍到80克的比表面积为150 m²/g的氧化铝上,成型为珠粒形式。在干燥前,在空气中在密闭的潮湿介质中进行经浸渍载体的熟化步骤,持续3小时的时间。

[0152] 所获得的催化剂C6在空气中在120℃下干燥,随后在650℃下在燃烧空气物流中以每升催化剂每小时500升燃烧空气的HSV煅烧2小时。燃烧空气含有每千克空气大约3500克的水。

[0153] 以这种方式制备的催化剂C6包含相对于催化剂的总重量计0.30重量%的钯。

[0154] 通过Castaing微探针对催化剂C6进行的表征显示,80%的Pd分布在厚度为大约150 μm的壳层中。

[0155] 催化剂C6的钯的金属分散度D为12%。

[0156] 实施例7:测量催化剂C1至C6的金属分散度D

[0157] 金属分散度的测量通过使一氧化碳CO化学吸附到催化剂上来进行,所述催化剂已经在每小时每克催化剂1升氢气下还原,升温速率为300℃/小时,并具有在150℃下的两小时恒温阶段。催化剂随后在150℃下在氩气下吹扫1小时,然后在氩气下冷却至25℃。

[0158] 根据本领域技术人员已知的通用实践,在25℃下动态地进行CO化学吸附,导致产生一定体积的化学吸附的CO,本领域技术人员由此可以计算化学吸附的CO分子的数量。为了计算表面上的Pd原子的数量,假定每个表面上的Pd原子一分子CO的化学计量比。分散度表示为表面Pd原子相对于催化剂样品中存在的所有Pd原子的百分比(%)。催化剂C1至C6的钯的金属分散度D呈现在下表1中。

[0159] 表1:催化剂C1至C6的金属分散度D

[0160]

	S _{BET} 载体 (m ² /g)	Pd含量(重量%)	浸渍方法	水热处理	分散度(%)	壳层尺寸(μm)
--	---	-----------	------	------	--------	----------

C1 (未根据本发明)	71	0.19	胶体浸渍	450℃/60克水*	26	222
C2 (未根据本发明)	71	1.5	胶体浸渍	650℃/60克水*	25	500
C3 (未根据本发明)	300	0.19	干法浸渍	650℃/4000克水*	30	500
C4 (未根据本发明)	300	0.18	胶体浸渍	650℃/4000克水*	23	210
C5 (根据本发明)	90	0.18	胶体浸渍	650℃/3500克水*	14	195
C6 (根据本发明)	150	0.30	胶体浸渍	650℃/3500克水*	12	150

[0161] *每千克干燥空气。

[0162] 实施例8: 催化剂C1至C6用于C3蒸汽裂化馏分的选择性氢化的用途

[0163] 用催化剂C1至C6处理包含92.47重量%的丙烯、4.12重量%的丙烷、1.18重量%的甲基乙炔(MA)、1.63重量%的丙二烯(PD)的进料。在反应前,将选择性氢化催化剂在160℃下在氢气物流中活化2小时。

[0164] 将25毫升催化剂以上流模式放置在管式反应器中。压力保持在30巴(3 MPa),温度维持在27℃。应用50 h⁻¹的时空速(HSV)。H₂/MAPD摩尔比为0.5、10摩尔/摩尔不等。通过气相色谱法在反应器出口处连续地测量进料和流出物的组成。气态低聚物定义为未被装置的各种过滤器捕获并被色谱柱检测到的低聚物(由至多6个碳组成)。催化剂C1至C6的性能记录在下表2中。

[0165] 表2: 对于C3馏分的选择性氢化测得的选择性

催化剂	对于90%的MAPD*转化率而言的丙烯选择性(%)	对于90%的MAPD*转化率而言的气态低聚物选择性(%)
C1 (未根据本发明)	52	13
C2 (未根据本发明)	55	14
C3 (未根据本发明)	62	18
C4 (未根据本发明)	60	14
C5 (根据本发明)	64	6
C6 (根据本发明)	71	4

[0167] *MAPD = 甲基乙炔和丙二烯。

[0168] 催化剂C5和C6根据本发明。它们均对丙烯和对气态低聚物的产生具有非常好的选择性。选择性最高的催化剂是具有薄钨壳层(即小于450 μm)以及小于20%的分散度的那些。

[0169] 这些催化剂是在比表面积大于70 m²/g且小于160 m²/g的载体上制备的,因为超出该范围之外,载体的酸性催化低聚反应,如实施例4中所示(其中催化剂C4生成大量低聚物,导致催化剂的过早结焦,并缩短了后者的使用寿命)。比表面积过高和/或钨含量过高,以及C0分散度过高导致催化剂C1至C4的低性能,产生过多的丙烷(本申请中不期望的化合物),以及气态低聚物含量(这表明产生了较多的低聚物和过多的焦炭),由此损害催化剂的使用寿命和氢化装置的正常运行。