

(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
2014 年 3 月 6 日 (06.03.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/032366 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/888 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *C10G 45/08* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/085114
- (22) 国际申请日: 2012 年 11 月 23 日 (23.11.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210315165.9 2012 年 8 月 30 日 (30.08.2012) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 李灿 (LI, Can); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 蒋宗轩 (JIANG, Zongxuan); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 陈燕蝶 (CHEN, Yandie); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘铁峰 (LIU, Tiefeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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))。

(54) Title: CATALYST FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF DIENES, PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种二烯烃选择加氢催化剂及制备和应用

(57) Abstract: Provided is a catalyst for selective hydrogenation of dienes. The catalyst is a mixed metal oxide catalyst comprising a Group VIII metal, a trivalent metal, a Group IA metal, a Group IVB metal, a Group IIB metal, two Group VIB metals and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ as balance. The catalyst comprises 10-40 wt% of Group VIII metal, 5-30 wt% of trivalent metal, 0.1-8 wt% of Group IA metal, 0.1-8 wt% of Group IVB metal, 0.1-30 wt% of Group IIB metal, 5-50 wt% of two Group VIB metals and 10-30 wt% of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, based on the catalyst in terms of oxide, and has 150-300 m^2/g of specific surface area, 0.4-0.8 ml/g of pore volume. Comparing with the prior art, when the catalyst is used for selective hydrogenation of component comprising dienes to remove dienes, the catalyst has advantages of high activity and selectivity for hydrogenation of dienes, having lower reaction temperature than that of conventional catalysts carried by alumina over 50°C, being not easy to coke, superior poison tolerance and long life. The preparation method of catalyst for selective hydrogenation of dienes and application thereof are provided.

(57) 摘要: 提供了一种二烯烃选择加氢催化剂。该催化剂由一种 VIII 族金属, 一种 +3 价金属, 一种 IA 族金属, 一种 IVB 族金属, 一种 IIB 族金属、两种 VIB 族金属以及平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的混合金属氧化物催化剂, 其特征在于, 以氧化物计并以催化剂为基准, 该催化剂中含有 10-40 重量%的 VIII 族金属、5-30 重量%的 +3 价金属、0.1-8 重量%的 IA 族金属、0.1-8 重量%的 IVB 族金属、0.1-30 重量%的 IIB 族金属、5-50 重量%的两种 VIB 族金属和 10-30 重量%的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。该催化剂的比表面积为 150-300 m^2/g , 孔容为 0.4-0.8 ml/g 。与现有催化剂相比, 该催化剂在用于含有二烯烃组分的选择性加氢脱二烯烃时, 不仅二烯烃加氢的活性和选择性高, 而且还具有反应温度比传统氧化铝负载型催化剂低 50°C 以上, 催化剂不容易结焦, 抗中毒能力强, 催化剂运转周期长等优点。还提供了一种二烯烃选择加氢催化剂的制法及其应用。

WO 2014/032366 A1

一种二烯烃选择加氢催化剂及制备和应用

技术领域

5 本发明涉及一种二烯烃选择加氢，具体地说是一种二烯烃选择性加氢催化剂及制法和应用，此种催化剂具有层状结构，表现出极高二烯烃加氢活性和选择性。

背景技术

10 二烯烃广泛存在于催化裂化汽油、热裂解汽油以及一些富含烯烃的原料之中。二烯烃性质非常活泼，除了自身容易聚合之外，还会同其它的烯烃发生反应，形成胶质及结焦前体。因而，在对上述汽油及富含烯烃的原料进行进一步加工前，必须将其中的二烯烃脱除，以避免二烯烃在催化剂上结焦影响催化剂的使用寿命。

15 目前，在工业上脱除二烯烃的方法主要是选择催化加氢法。即在具有加氢功能的催化剂上选择性催化加氢二烯烃达到脱除二烯烃的目的。能够选择性加氢脱除二烯烃的催化剂主要有三类：第一类是贵金属（主要是钯，Pd）负载型催化剂；比如美国专利 USP6,388,162、USP6255548、US6084140、CN101628843、CN1071443A 公开了一种在富含烯烃的原料中脱除二烯烃的方法，所使用的催化剂是 Pd/ α -Al₂O₃；这些专利同时还指出，为了提高催化剂脱二烯烃的选择性，还可以添加其它金属如银（Ag）、铜（Cu）、钴（Co）。Pd 含量为 0.05-0.2 wt%，优选 0.2 wt%，优选的反应温度是 26-49°C。这类贵金属催化剂对于处理一些不含或含量很低毒物（如硫、砷等）的原料非常有效，
20 但对于一些硫、砷等毒物含量比较高的原料如前面提到的催化裂化汽油、热裂解汽油以及一些富含烯烃的原料，贵金属催化剂很容易中毒失活，严重影响催化剂的使用寿命。而且，贵金属 Pd 价格昂贵。

25 第二类是镍负载或镍非晶态合金负载催化剂；比如中国专利 CN1221638C、CN99120660.6、CN100566827C 公开了一种在富含烯烃的原料中脱除二烯烃的方法，所使用的催化剂是镍负载或镍非晶态合金负载催化剂，所使用的载体为多孔材料，由不具有氧化性的多孔载体材料组成，包括多孔无机氧化物、活性碳、分子筛等。脱二烯烃的工艺条件具有如下特征：反应温度 40-70°C，压力 1.0-3.0 MPa，H₂/油体积比 100-700，液时空速（LHSV）0.5-4.0 h⁻¹。这类催化剂对于处理一些不含或含量很低毒物（如硫、砷等）的原料非常有效，但对于一些硫、砷等毒物含量比较高的原料如前面提到的催化裂化汽油、热裂解汽油以及一些富含烯烃的原料，镍基催化剂很容易中毒失活，严重影响催化剂的使用寿命。
30

第三类是过渡金属硫化物负载型催化剂；比如中国专利 CN1676580A、CN101619236A、CN100338190C、CN1317366C、CN1317365C、CN1286951C、CN1291785C、CN1272103C 公开了一种馏分油选择性加氢脱二烯烃的方法，所使用的催化剂由氧化铝负载钴和/或镍、钼和/或钨及碱金属（如钾）组成。这类催化剂在使用前要进行硫化处理，使活性金属转化成硫化物活性相。加氢脱二烯烃的工艺条件具有如下特征：反应温度为 160-300°C，优选为 200-260°C；氢分压为 1.0-6.0 MPa，
35 优选为 1.2-4.0 MPa；液时空速为 2.0-30.0 h⁻¹，优选为 5.0-20.0 h⁻¹；氢油体积比 50-600，优选为 100-400。与上述的两类脱二烯烃催化剂相比，采用过渡金属硫化物负载型催化剂进行选择性加氢脱二烯烃时，催化剂抗硫、砷中毒性能好，选择性高，且碱金属的存在对于抑制催化剂表面积碳有利。但这类催化剂也有其自身无法克服的缺点，由于活性金属的负载量有限，催化剂的反应活性较低，需要的反应温度较高。由于催化剂反应温度高，二烯烃结焦速度加快，催化剂失活速度也加快，这大大减少了催化剂的使用寿命，极大地影响了装置的长期稳定运行。因此，非常有必要开发一种具有高
40

活性的、选择性高的、抗硫、砷中毒能力强的、反应温度相对低的、催化剂相对于贵金属廉价的、金属含量高的硫化物脱二烯烃催化剂。

美国专利 USP6299760、USP6156695、USP6783663、USP6712955、USP6758963 公开了一种具有高金属含量的新型 NiMoW 三金属硫化物本体催化剂的制备方法及其在柴油超深度脱硫中的应用，这种新型的催化剂的加氢脱硫活性是其他的传统氧化铝负载参比催化剂的三倍左右。这种催化剂的合成过程都是以氨水为络合剂，与反应原料 Ni^{2+} 络合，经过缓慢加热过程，镍氨络合物慢慢分解出 Ni^{2+} 与溶液中的钼、钨反应生成 NiMoW 催化剂前体，再通过焙烧和硫化，形成 NiMoW 催化剂。此种合成方法的不足之处在于，合成过程中使用了浓氨水，会对环境造成污染，而且 Ni 与氨形成的络合物稳定，氨不容易释放出来，在最后的母液中还残留部分 Ni 氨络合离子，产生大量不能排放的废水。并且采用这些专利制备的催化剂比表面积都较低（低于 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、孔容小（低于 0.2 ml/g ）；在柴油加氢脱硫反应中这类催化剂要在高压（高于 6 MPa ）、高氢油比（高于 500 NL/L ）才能表现出优异的加氢脱硫活性。将这类催化剂用于含有二烯烃的富含烯烃的原料脱二烯烃时，催化剂失活速度很快，限制了它的工业应用。

G.Alonso-Nunez 等人在文献中(Applied Catalysis A: General 304 (2006)124-130); Applied Catalysis A: General 302 (2006)177-184); Catalysis Letters 99(2005)65-71)报道了使用不同原料及多种硫化剂来合成 NiMoW 催化剂的方法。他们合成得到的催化剂具有特殊的鳞片状形态，但该催化剂的合成方法比较复杂，且原料昂贵，生产工艺繁琐，增加了催化剂的生产成本，再者制备的硫化物催化剂成纳米粉体材料，成型非常困难，因而难以实现工业化。

中国专利 CN1339985A 也公开了一种合成 NiMoW 催化剂的方法，该专利主要是在水溶液中，通过钼、钨盐类与碱式碳酸镍反应，反应过程中至少保证部分的金属成分以固态形式存在，最终通过硫化得到催化剂。由于该专利使用的原料部分为碱式碳酸镍，其不溶于水，合成过程的本质反应为离子与固体之间的置换反应，所以难以合成得到小晶粒的催化剂粒子，催化剂的活性与传统的氧化铝负载型催化剂比较没有太大的优势。中国专利 CN101544904A、CN101153228A、CN101733120A 也公开了一种 NiMoW 三金属本体催化剂的制备方法以及在柴油超深度脱硫中的应用；尽管制备的催化剂在柴油超深度脱硫反应中显示出超高活性，但是该催化剂也不适合于应用到富含烯烃的原料中的二烯烃的脱除，一个重要原因是该催化剂的比表面积和孔容较小（容碳能力小），二烯烃在该催化剂上特别容易结焦，因而催化剂的寿命较短，不能满足脱二烯烃的工业应用要求。

从已有报道工作不难发现，现有的脱二烯烃催化剂存在如下不足的地方：（1）负载贵金属 Pd 基及 Ni 基催化剂抗硫、砷中毒能力差，催化剂寿命短，不能有效地处理含硫、砷等毒物的原料；（2）含 Pd 贵金属催化剂价格昂贵；（3）传统负载型过渡金属硫化物催化剂反应活性较低，反应温度偏高，催化剂失活速度快。因此，非常有必要开发一种具有高活性的、选择性高的、抗硫、砷中毒能力强的、反应温度相对低的、催化剂相对于贵金属廉价的、金属含量高的、比表面积和孔容较大的硫化物脱二烯烃催化剂。

发明内容

本发明的目的是提供一种脱二烯烃催化剂。

本发明的又一目的在于提供一种制备上述催化剂的方法。

为实现上述目的，在本发明的一个方面，提供一种二烯烃选择加氢催化剂，所述

二烯烃选择加氢催化剂由一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IVB族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属以及平衡量的二氧化硅和/或氧化铝组成的混合金属氧化物催化剂，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂中含有10-40重量%的VIII族金属、5-30重量%的+3价金属、0.1-8重量%的IA族金属、0.1-8重量%的IVB族金属、0.1-30重量%的IIB族金属、5-50重量%的两种VIB族金属和10-30重量% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。该催化剂的比表面积150-300 m^2/g ，孔容0.4-0.8 ml/g 。

在本发明的一个优选方面，VIII族金属选自Ni，Co；+3价金属选自Cr，Al；IA族金属选自Na，K，IVB族金属选自Ti，Zr，IIB族金属选自Zn，VIB族金属选自Mo，W。

在本发明的另一个优选方面，VIII族金属选自Ni；+3价金属选自Al；IA族金属选自K；IVB族金属选自Ti；IIB族金属选自Zn，VIB族金属选自Mo和W。

本发明为一种具有高活性的、选择性高的、抗硫、砷中毒能力强的、反应温度相对低的、催化剂相对于贵金属廉价的、金属含量高的、比表面积和孔容较大的硫化物脱二烯烃催化剂。

在本发明的另一个方面，提供一种如上所述催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：a) 将所述一种VIII族金属的可溶性盐、一种+3价金属的可溶性盐以及一种IIB族金属的可溶性盐混合后加入水配制成水溶液，再将含有IA族金属的碱性沉淀剂溶于水配成溶液，最后将碱性沉淀剂加入上述可溶性盐的混合溶液中进行共沉淀反应，得到具有层状双氢氧化物结构的催化剂前体；

b) 将所述层状双氢氧化物结构的催化剂前体的浆液与所述含有至少两种VIB族金属阴离子的可溶性盐的极性溶剂中进行离子交换反应，经分离、干燥及焙烧步骤得到含有一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属的混合金属氧化物；

c) 将步骤b)中得到的混合金属氧化物粉碎，筛分成粒度大于100目的粉体。将该粉体与含有IVB族金属氧化物以及 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粘结剂充分混捏，经挤条机挤出成型。经干燥、焙烧得到含有一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IVB族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属以及平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的混合金属氧化物催化剂。

在本发明的一个优选方面，其中所述一种含VIII族金属的可溶性盐的水溶液的浓度为0.01~0.3 mol/L ，含+3价金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 mol/L ，一种含IIB族金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 mol/L ，含IA族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为0.1~1.5 mol/L ，其中所述的层状双氢氧化物结构催化剂前体的浓度为0.01~0.9 mol/L ，并且在所述至少两种VIB族金属的可溶性盐的极性溶剂中，两种VIB族金属的浓度为0.01~0.2 mol/L 。

在本发明的另一个优选方面，其中步骤a)中所述共沉淀反应在50-150 $^{\circ}\text{C}$ 进行10-25小时；步骤b)中所述阴离子交换反应在50-150 $^{\circ}\text{C}$ 进行4-10小时。

在本发明的再一个优选方面，其中步骤a)中所述的碱性沉淀剂是指氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾中的一种或其组合；步骤b)中所述阴离子交换反应体系的pH值为1-11。

在本发明的再一个优选方面，所述的一种 VIII 族金属的可溶性盐包含从硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍或氯化镍、硝酸钴、醋酸钴、硫酸钴或氯化钴选择的一种，和所述的至少一种+3 价金属可溶性盐包含从硝酸铝、氯化铝、醋酸铝、硝酸铬、氯化铬、醋酸铬、硝酸钴、氯化钴中选择的一种。

- 5 在本发明的再一个优选方面，所述的至少含有两种 VIB 族金属阴离子基团的可溶性盐包含从钼酸铵和钼酸钠中选择的一种；以及从钨酸铵、偏钨酸铵或钨酸钠中选择的一种。

在本发明的再一个方面，提供如上所述的催化剂在二烯烃选择加氢反应中的应用。

- 10 在本发明的一个优选方面，所述的二烯烃选择加氢反应中，反应温度为 30-220℃，氢气压力为 0.1-10 MPa，氢气与物料的体积比为 10-300 NL/L，并且物料的体积空速 0.1-10 h⁻¹。

在本发明的另一个优选方面，所述的催化剂在进行二烯烃选择加氢反应前应作如下处理，

- 15 a)在空气气氛中，于 350-550℃焙烧；
b)研磨、混捏、成型；和
c)在固定床反应器上，于 250-400℃下以含硫化合物与氢气的混合气体进行原位预硫化。

- 20 在本发明的再一个优选方面，所述含硫化合物为硫化氢、二硫化碳或二甲基二硫。本发明的脱二烯烃催化剂和公知技术相比，具有如下优点：

1. 催化剂合成过程易于控制，环境友好，催化剂可以工业化生产。
2. 活性组分含量高，比表面积（大于 150 m²/g）和孔容大（大于 0.4ml/g）。
3. 不含有贵金属，催化剂价格低。
4. 该催化剂用于富含烯烃的二烯烃脱除之中，表现出极高的二烯烃选择加氢活性，在温和的操作条件下（反应温度 80℃，氢分压 1.0 MPa，氢油体积比 50 NL/L，夜时空速 2.0 h⁻¹），可将全馏分 FCC 汽油中的二烯烃从二烯值 0.72 gI₂/100g 原料脱至 0.1 gI₂/100g 原料以下。相反，在相同的操作条件下，按对比例制备的催化剂只能脱至 0.5 gI₂/100g 原料左右。

- 25 5. 该催化剂不仅抗硫、砷中毒能力强，而且不易结焦。经 500 小时寿命试验表明，该催化剂可以在较低的反应温度下（低于 100℃），长时间保持催化剂高活性。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 中制备的具有层状结构的 NiZnAl-LDH 催化剂前体和最终 Cat-A 催化剂的 XRD 谱图。

35

具体实施方式

- 40 在本发明的一个方面，提供一种二烯烃选择加氢催化剂，所述二烯烃选择加氢催化剂由一种VIII族金属，一种+3 价金属，一种 IA 族金属，一种 IVB 族金属，一种 IIB 族金属、两种VIB 族金属以及平衡量的二氧化硅和/或氧化铝组成的混合金属氧化物催化剂，其特征在于，以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂中含有 10-40 重量%

的 VIII 族金属、5-30 重量%的+3 价金属、0.1-8 重量%的 IA 族金属、0.1-8 重量%的 IVB 族金属、0.1-30 重量%的 IIB 族金属、5-50 重量%的两种 VIB 族金属和平衡量的 10-30 重量%SiO₂-Al₂O₃；两种 VIB 族金属的摩尔比例 3：1-1：3；该催化剂的比表面积 150-300 m²/g，孔容 0.4 -0.8ml/g。

5 在本发明的一个优选方面，VIII 族金属选自 Ni，Co；+3 价金属选自 Cr，Al；IA 族金属选自 Na，K，IVB 族金属选自 Ti，Zr，IIB 族金属选自 Zn，VIB 族金属选自 Mo，W。

在本发明的另一个优选方面，VIII 族金属选自 Ni；+3 价金属选自 Al；IA 族金属选自 K；IVB 族金属选自 Ti；IIB 族金属选自 Zn，VIB 族金属选自 Mo 和 W。

10 在本发明的另一个方面，提供一种如上所述催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：a) 将所述一种 VIII 族金属的可溶性盐、一种+3 价金属的可溶性盐以及一种 IIB 族金属的可溶性盐混合后加入水配制成水溶液，再将含有 IA 族金属的碱性沉淀剂溶于水中配成溶液，最后将碱性沉淀剂加入上述可溶性盐的混合溶液中进行共沉淀反应，得到具有层状双氢氧化物结构的催化剂前体；

15 b) 将所述层状双氢氧化物结构的催化剂前体的浆液与所述含有至少两种 VIB 族金属阴离子的可溶性盐的极性溶剂中进行离子交换反应，经分离、干燥及焙烧步骤得到含有一种 VIII 族金属，一种+3 价金属，一种 IA 族金属，一种 IIB 族金属、两种 VIB 族金属的混合金属氧化物；

20 c) 将步骤 b) 中得到的混合金属氧化物粉碎，筛分成粒度大于 100 目的粉体。将该粉体与含有 IVB 族金属氧化物以及氧化硅和/或氧化铝混合物的粘结剂充分混捏，经挤条机挤出成型。经干燥、焙烧得到含有一种 VIII 族金属，一种+3 价金属，一种 IA 族金属，一种 IVB 族金属，一种 IIB 族金属、两种 VIB 族金属以及平衡量的二氧化硅和/或氧化铝形成的混合金属氧化物催化剂。

25 在本发明的一个优选方面，其中所述一种含 VIII 族金属的可溶性盐的水溶液的浓度为 0.01~0.3 mol/L，含+3 价金属的可溶性盐的水溶液浓度为 0.01~0.3 mol/L，一种含 IIB 族金属的可溶性盐的水溶液浓度为 0.01~0.3 mol/L，含 IA 族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为 0.1~1.5 mol/L，其中所述的层状双氢氧化物结构催化剂前体的浓度为 0.01~0.9 mol/L，并且在所述至少两种 VIB 族金属的可溶性盐的极性溶剂中，两种 VIB 族金属的浓度为 0.01~0.2 mol/L。

30 在本发明的另一个优选方面，其中步骤 a)中所述共沉淀反应在 50-150 °C 进行 10-25 小时；步骤 b)中所述阴离子交换反应在 50-150 °C 进行 4-10 小时。

在本发明的再一个优选方面，其中步骤 a)中所述的碱性沉淀剂是指氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾中的一种或其组合；步骤 b)中所述阴离子交换反应体系的 pH 值为 1-11。

35 在本发明的再一个优选方面，所述的一种 VIII 族金属的可溶性盐包含从硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍或氯化镍、硝酸钴、醋酸钴、硫酸钴或氯化钴选择的一种，和所述的至少一种+3 价金属可溶性盐包含从硝酸铝、氯化铝、醋酸铝、硝酸铬、氯化铬、醋酸铬、硝酸钴、氯化钴中选择的一种。

40 在本发明的再一个优选方面，所述的至少含有两种 VIB 族金属阴离子基团的可溶性盐包含从钼酸铵和钼酸钠中选择的一种；以及从钨酸铵、偏钨酸铵或钨酸钠中选

择的一种。

在本发明的再一个方面，提供如上所述的催化剂在二烯烃选择加氢反应中的应用。

在本发明的一个优选方面，所述的二烯烃选择加氢反应中，反应温度为 30-220℃，
5 氢气压力为 0.1-10 MPa，氢气与物料的体积比为 10-300 NL/L，并且物料的体积空速 0.1-10 h⁻¹。

在本发明的另一个优选方面，所述的催化剂在进行二烯烃选择加氢反应前应作如下处理，

- a)在空气气氛中，于 350-550℃焙烧；
- 10 b)研磨、混捏、成型；和
- c)在固定床反应器上，于 250-400℃下以含硫化化合物与氢气的混合气体进行原位预硫化。

在本发明的再一个优选方面，所述含硫化化合物为硫化氢、二硫化碳或二甲基二硫。

图 1 是本发明实施例 1 中制备的 NiZnAlK-LDH 催化剂前体和最终 Cat-A 催化剂
15 的 XRD 谱图。可以发现在 NiZnAlK-LDH 的谱图中，出现了四个比较强的衍射峰，分别位于 11.8°、23.5°、33.7°、60.1°；而通过含有 Mo，W 的阴离子交换以后，发现在 Cat-A 催化剂中，在 9.4°、18.5°、34.0°、60.5°出现了四个比较宽的衍射峰。从这些衍射峰的强度和位置来看，与专利 CN101733120A 以及美国专利 USP6299760 等都有较大的差异，这表明我们制备的催化剂在结构上与专利制备的催化剂是不同的。

20 实施例

为了进一步说明本发明，列举以下实施例，但它并不限制各附加权利要求所定义的发明范围。比如，本发明根据实验结果提出可以制备由一种VIII族金属，一种+3 价金属，一种 IA 族金属，一种 IVB 族金属，一种 IIB 族金属、两种VIB 族金属以及平衡量的 SiO₂-Al₂O₃ 组成的混合金属氧化物催化剂，其中所述的 VIII 族金属选自 Ni，
25 Co；+3 价金属选自 Cr，Al；IA 族金属选自 Na，K，IVB 族金属选自 Ti，Zr，IIB 族金属选自 Zn，VIB 族金属选自 Mo，W；在这里为了简明起见，只列举了 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 作为实施例，但并不意味其余的金属不能实现本发明。

实施例 1

本发明中 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备：

30 a. 分别称取一定量的硝酸镍、硝酸锌和硝酸铝，其中 Ni²⁺0.1mol，Zn²⁺0.1mol，Al³⁺0.05mol，将他们溶于 200ml 水中形成水溶液，向其中缓慢滴加 K⁺浓度为 0.2 mol/L 的 KOH 与 K₂CO₃（0.1mol/L 的 KOH 和 0.05 mol/L 的 K₂CO₃）的混合溶液，调节 pH=12，并加热至反应温度 80℃，生成绿色混合反应液，在 80℃反应温度下回流反应 25 个小时；将反应得到的绿色沉淀过滤；将此催化剂前体加入 200ml 水中，配置成浆液前体；
35

b. 分别称取一定量的钼酸铵和偏钨酸铵，其中 Mo⁶⁺0.01mol，W⁶⁺0.01mol，将它们溶于 350ml 水中，形成溶液，并将此溶液加热至反应温度，不断搅拌，形成无色透明溶液；随后量取部分自制的浆液前体，其中含 Ni²⁺0.03mol，Zn²⁺0.03mol，Al³⁺0.015mol 将其加热至反应温度 80℃；将此浆液慢慢地加入上述无色透明溶液中，
40 形成绿色反应液，在 80℃反应温度，回流反应 5 小时；将反应得到的黄绿色沉淀

过滤，并在 120℃ 烘干 12 小时，420℃ 焙烧 4 小时得到 NiZnAlKMoW 颗粒状棕黑色催化剂前体。

c. 将 NiZnAlKMoW 催化剂前体粉碎，筛分成 160 目的粉体，加入含 Ti 的 SiO₂-Al₂O₃ 混合物的粘结剂充分混捏，经挤条机挤成φ2.0 三叶草条形，经 120℃ 干燥 12 小时，420℃ 焙烧 4 小时形成了具有高分散活性物种的催化剂 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 16.9%NiO, 18.4%ZnO, 10.9%MoO₃, 17.5%WO₃, 5.8%Al₂O₃, 2.7%TiO₂, 2.8%K₂O, 25.0%SiO₂-Al₂O₃ (SiO₂-Al₂O₃ 中 SiO₂ 占总重量的 96%)。在进行加氢脱硫之前，对此催化剂进行预硫化，硫化条件为在体积含量 10%H₂S/H₂ 气氛中，在 400℃ 下反应 2 个小时，其中 10%H₂S/H₂ 的流速为 60 毫升/分钟。

此实施例中合成的催化剂用 Cat-A 来表示，Cat-A 催化剂为棕黑色。其 XRD 表征结果列于图 1 中。

实施例 2

除了使用硝酸镍 (其中 Ni²⁺0.09mol) 和硝酸铝 (其中 Al³⁺0.03mol)，代替实施例 1 中使用的硝酸镍和硝酸铝外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，合成的催化剂用 Cat-B 来表示，此种 Cat-B 催化剂的物质形貌与 Cat-A 催化剂相似。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 36.3%NiO, 13.2%ZnO, 7.8%MoO₃, 12.5%WO₃, 8.3%Al₂O₃, 2.0%TiO₂, 2.0%K₂O, 17.9%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 3

除了使用硝酸镍和硝酸铝，其中 Ni²⁺0.03mol, Al³⁺0.09mol 代替实施例 1 中使用的硝酸镍和硝酸铝，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，合成的多金属本体催化剂用 Cat-C 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 13.1%NiO, 14.3%ZnO, 8.4%MoO₃, 13.6%WO₃, 26.8%Al₂O₃, 2.2%TiO₂, 2.2%K₂O, 19.4%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 4

除了使用钼酸铵和偏钨酸铵，其中 Mo⁶⁺0.01mol, W⁶⁺0.03mol 代替实施例 1 中使用的钼酸铵和偏钨酸铵外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，合成的多金属本体催化剂用 Cat-D 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 12.5%NiO, 13.6%ZnO, 8.0%MoO₃, 38.9%WO₃, 4.3%Al₂O₃, 2.1%TiO₂, 2.1%K₂O, 18.5%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 5

除了使用钼酸铵和偏钨酸铵，其中 Mo⁶⁺0.03mol, W⁶⁺0.01mol 代替实施例 1 中使用的钼酸铵和偏钨酸铵外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，合成的多金属本体催化剂用 Cat-E 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 13.9%NiO, 15.1%ZnO, 26.8%MoO₃, 14.4%WO₃, 4.7%Al₂O₃, 2.3%TiO₂, 2.3%K₂O, 20.5%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 6

除了使用部分自制浆液前体，其中含 Ni²⁺0.08mol 代替实施例 1 中使用的部分自制浆液前体外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催

化剂,合成的催化剂用 Cat-F 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 35.2%NiO, 14.4%ZnO, 8.5%MoO₃, 13.6%WO₃, 4.5%Al₂O₃, 2.2%TiO₂, 2.2%K₂O, 19.4%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 7

5 除了使用钼酸铵和偏钨酸铵,其中 Mo⁶⁺0.02mol, W⁶⁺0.02mol 代替实施例 1 中使用的钼酸铵和偏钨酸铵(其中 Mo⁶⁺0.01mol, W⁶⁺0.01mol)以及使用部分自制浆液前体,其中含 Ni²⁺0.04mol 代替实施例 1 中使用的部分自制浆液前体外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,合成的多金属本体催化剂用 Cat-G 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 16.8%NiO,
10 13.7%ZnO, 16.2%MoO₃, 26.2%WO₃, 4.3%Al₂O₃, 2.1%TiO₂, 2.1%K₂O, 18.6%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 8

除了步骤 a 中使用在 50℃反应 10 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃反应 25 小时外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,
15 制备的催化剂用 Cat-H 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 16.4%NiO, 18.9%ZnO, 10.3%MoO₃, 18.1%WO₃, 5.6%Al₂O₃, 2.9%TiO₂, 2.4%K₂O, 25.4%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 9

除了步骤 a 中使用在 50℃反应 25 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃反应 25
20 小时外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,制备的催化剂用 Cat-I 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 16.6%NiO, 18.7%ZnO, 10.8%MoO₃, 17.6%WO₃, 5.8%Al₂O₃, 2.7%TiO₂, 2.7%K₂O, 25.0%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 10

25 除了步骤 a 中使用在 150℃反应 10 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃反应 25 小时外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,制备的催化剂用 Cat-J 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 16.8%NiO, 18.5%ZnO, 10.2%MoO₃, 18.2%WO₃, 5.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O, 25.0%SiO₂-Al₂O₃。

30 实施例 11

除了步骤 a 中使用在 150℃反应 25 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃反应 25 小时外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,制备的催化剂用 Cat-K 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为 17.8%NiO, 16.5%ZnO, 11.2%MoO₃, 17.2%WO₃, 5.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O,
35 25.0%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 12

除了步骤 b 中使用在 50℃反应 4 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃反应 5 小时外,以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂,制备的催化剂用 Cat-L 来表示。经 X-光荧光(XRF)元素分析,该催化剂的组成为
40 17.6%NiO, 16.7%ZnO, 11.0%MoO₃, 17.4%WO₃, 5.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O,

25.0%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 13

除了在步骤 b 中使用在 50℃ 反应 10 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃ 反应 5 小时外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，制备的催化剂用 Cat-M 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 15.6%NiO, 17.7%ZnO, 12.0%MoO₃, 16.4%WO₃, 6.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O, 25.0%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 14

除了在步骤 b 中使用在 150℃ 反应 4 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃ 反应 5 小时外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，制备的催化剂用 Cat-N 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 15.5%NiO, 17.8%ZnO, 11.0%MoO₃, 17.4%WO₃, 5.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O, 26.0%SiO₂-Al₂O₃。

实施例 15

除了在步骤 b 中使用在 150℃ 反应 10 小时代替实施例 1 中使用的在 80℃ 反应 5 小时外，以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂，制备的催化剂用 Cat-O 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 15.5%NiO, 17.8%ZnO, 11.0%MoO₃, 17.4%WO₃, 5.2%Al₂O₃, 3.0%TiO₂, 3.0%K₂O, 26.0%SiO₂-Al₂O₃。

对比例 1

按中国发明专利 CN101619236A 实施例 2 相同的方法制备催化剂，制得的催化剂用 R1 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 3.4%NiO, 16.6%MoO₃, 80%Al₂O₃。

对比例 2

按中国发明专利 CN1317366C 实施例 3 相同的方法制备催化剂，制得的催化剂用 R2 来表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 5.5%NiO, 10.5%MoO₃, 4.1%K₂O, 79.9%Al₂O₃。

对比例 3

按美国专利 USP6299760 实施例 1 相同的方法用制备催化剂，制得的催化剂用 R3 表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 28.5%NiO, 27.5%MoO₃, 44.0%WO₃。

对比例 4

按中国发明专利 CN101733120A 实施例 1 相同的方法制备催化剂，制得的催化剂用 R3 表示。经 X-光荧光 (XRF) 元素分析，该催化剂的组成为 36.1%NiO, 17.4%MoO₃, 28.1%WO₃, 18.4%Cr₂O₃。

实施例 16

催化剂在 FCC 汽油脱二烯烃反应中的性能评价

采用本发明制备的催化剂对 FCC 汽油进行选择加氢脱二烯烃试验，原料油性质如表 1 所示。具体评价方法如下：将催化剂筛分成 20-30 目的颗粒，在 20 毫升固定床反应器中装入催化剂 10 毫升。在正式进料前，对催化剂进行器内预硫化，硫化

条件与对比例 1 和对比例 2 完全相同，即使用含 2wt%二硫化碳的直馏汽油对催化剂进行预硫化，具体硫化条件是氢分压 1.6 MPa，温度 290℃，液时空速 2.0 h⁻¹，氢油体积比 300，硫化时间 9 小时。硫化完成后进原料进行加氢脱二烯烃反应。具体反应条件是反应温度 80℃，氢分压 1.0 MPa，氢油体积比 50 NL/L，夜时空速 2.0 h⁻¹。反应 500 小时后取样分析，结果列于表 2 中。

二烯值得测定方法：采用马来酸酐法测定 FCC 汽油中的二烯值。具体步骤如下：
1、用分析天平准确称量 10.00g 的油样放入烧瓶中，加 20 mL 顺丁烯二酸酐甲苯溶液（顺丁烯二酸酐甲苯溶液配制后必须静置过夜，过滤后方可使用），再加 0.1mol/L 碘
10 甲苯溶液 0.5mL，摇匀。2、然后将磨口烧瓶装至回流冷凝管上，在 110℃±2℃水浴里加热回流 3 小时，然后将溶液冷却至室温，从冷凝管上端加水 5mL，继续升温回流 15min，冷却后分别用 5mLMTBE、20 mL 水分数次冲洗冷凝管。3、将磨口烧瓶从冷凝管上拆下，小心地将磨口三角烧瓶内溶液转移到分液漏斗中（试验过程中必须保证分液漏斗的密封性，以防漏液，影响结果准确度），先用 20mL MTBE，再用 25mL 水分别分三次洗涤磨口烧瓶内壁，洗液倒入分液漏斗中。4、振荡分液漏斗 4~5 分
15 钟，静止分层，将水层放入磨口三角烧瓶内，油层再分三次分别加入 25mL、10mL、10mL 水振荡抽提，并将水层合并于磨口三角烧瓶中。5、在磨口三角烧瓶中滴加酚酞指示剂 1~2 滴，用 NaOH 标准滴定溶液滴定至溶液呈淡红色为终点，记下消耗 NaOH 标准滴定溶液的体积。6、取甲苯 10.00g 代替试样按上述操作条件做空白试验。7、平行做样，监测分析结果平行性。8、结果计算：二烯值（单位为 g I₂/100g 油）
20 按下式计算：

双烯值 = (B - A) (M) (12.69) / W

式中：

A = 样品消耗氢氧化钠溶液的体积，单位为毫升（mL）；

B = 空白溶液消耗氢氧化钠溶液的体积，单位为毫升（mL）

25 M = 氢氧化钠溶液的摩尔浓度，单位为摩尔 / 升(mol/L)；

W = 试样质量（g）

表 1、FCC 汽油性质

项目	结果	试验方法
密度（20℃），kg/m ³	720.8	GB/T1884
流程		GB/T6536
初馏点，℃	34.8	
10%	51.3	
50%	93.4	
90%	163.2	
终馏点，℃	191.1	
残留量，%	1.0	
硫含量（ppm）	62.2	紫外-荧光
二烯值（gI ₂ /100g 油）	0.72	马来酸酐法
烯烃，%	26.5	PONA

表 2、催化剂在加氢脱二烯烃反应中的性能比较

催化剂	比表面积 (m ² /g), 孔容 (ml/g)	产物二烯值 (gI ₂ /100 油)	催化剂	比表面积 (m ² /g), 孔容 (ml/g)	产物二烯值 (gI ₂ /100g 油)
Cat-A	200, 0.43	<0.1	Cat-L	200, 0.43	<0.1
Cat-B	185, 0.41	<0.1	Cat-M	200, 0.43	<0.1
Cat-C	225, 0.47	<0.1	Cat-N	200, 0.43	<0.1
Cat-D	182, 0.41	<0.1	Cat-O	200, 0.43	<0.1
Cat-E	186, 0.44	<0.1	R1	254, 0.54	0.56
Cat-F	184, 0.41	<0.1	R2	258, 0.56	0.58
Cat-G	182, 0.41	<0.1	R3	105, 0.13	0.60
Cat-H	200, 0.43	<0.1	R4	108, 0.16	0.56
Cat-I	200, 0.43	<0.1			
Cat-J	200, 0.43	<0.1			
Cat-K	200, 0.43	<0.1			

从表 2 试验结果可以看出, 本发明制备的催化剂可以在比较温和的条件下, 在 500 小时运转周期后, 仍能将二烯值脱至 0.1gI₂/100g 油以下, 而对比例制备的催化剂只能脱至 0.5gI₂/100g 油以上。这些结果表明, 采用本发明制备的催化剂较对比例制备的催化剂, 在相同的反应条件下, 具有高得多的脱二烯烃活性和稳定性。

与现有催化剂相比, 本发明提供的催化剂在用于含有二烯烃组分的选择性加氢脱二烯烃时, 不仅二烯烃加氢的活性和选择性高, 而且还具有反应温度比传统氧化铝负载型催化剂低 50°C 以上, 催化剂不容易结焦, 抗中毒能力强, 催化剂运转周期长等优点。

权 利 要 求 书

1、一种二烯烃选择加氢催化剂，其特征在于：它是由一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IVB族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属以及平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成的混合金属氧化物催化剂； $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中 SiO_2 占总重量的90-99%；

以氧化物计并以催化剂为基准，该催化剂中含有10-40重量%的VIII族金属、5-30重量%的+3价金属、0.1-8重量%的IA族金属、0.1-8重量%的IVB族金属、0.1-30重量%的IIB族金属、5-50重量%的两种VIB族金属、10-30重量% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；

两种VIB族金属的摩尔比例3:1-1:3；

该催化剂的比表面积 $150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容 $0.4\text{-}0.8\text{ ml/g}$ 。

2、根据权利要求1所述的二烯烃选择性加氢催化剂，其中所述的VIII族金属选自Ni或Co；+3价金属选自Cr或Al；IA族金属选自Na或K，IVB族金属选自Ti或Zr，IIB族金属选自Zn，VIB族金属选自Mo和W。

3、根据权利要求1所述的二烯烃选择加氢催化剂，其中所述的VIII族金属选自Ni；+3价金属选自Al；IA族金属选自K；IVB族金属选自Ti；IIB族金属选自Zn，VIB族金属选自Mo和W。

4、一种权利要求1所述催化剂的制备方法，该方法包括以下步骤：

a) 将所述一种VIII族金属的可溶性盐、一种+3价金属的可溶性盐以及一种IIB族金属的可溶性盐混合后加入水配制成水溶液，再将含有IA族金属的碱性沉淀剂溶于水配成溶液，最后将碱性沉淀剂加入上述可溶性盐的混合溶液中进行共沉淀反应，得到具有层状双氢氧化物结构的催化剂前体；

b) 将所述层状双氢氧化物结构的催化剂前体的浆液与所述含有至少两种VIB族金属阴离子的可溶性盐的极性溶剂混合进行离子交换反应，经分离、干燥及 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ 焙烧2-10小时步骤得到含有一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属的混合金属氧化物；

c) 将步骤b)中得到的混合金属氧化物粉碎，筛分成粒度大于100目的粉体；将该粉体与含有IVB族金属氧化物以及粘结剂 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 充分混捏，经挤条机挤出成型；经干燥、 $400\text{-}500^\circ\text{C}$ 焙烧2-10小时得到含有一种VIII族金属，一种+3价金属，一种IA族金属，一种IVB族金属，一种IIB族金属、两种VIB族金属以及平衡量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的混合金属氧化物催化剂。

5、根据权利要求4所述的催化剂制备方法，其中所述一种含VIII族金属的可溶性盐的水溶液的浓度为 $0.01\text{-}0.3\text{ mol/L}$ ，含+3价金属的可溶性盐的水溶液浓度为 $0.01\text{-}0.3\text{ mol/L}$ ，一种含IIB族金属的可溶性盐的水溶液浓度为 $0.01\text{-}0.3\text{ mol/L}$ ，含IA族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为 $0.1\text{-}1.5\text{ mol/L}$ ，其中所述的层状双氢氧化物结构的催化剂前体的浓度为 $0.01\text{-}0.9\text{ mol/L}$ ，并且在所述至少两种VIB族金属的可溶性盐的极性溶剂中，两种VIB族金属的浓度为 $0.01\text{-}0.2\text{ mol/L}$ 。

6、根据权利要求4所述的制备方法，其中步骤a)中所述共沉淀反应在 $50\text{-}150^\circ\text{C}$ 进行10-25小时；

其中步骤b)中所述阴离子交换反应在 $50\text{-}150^\circ\text{C}$ 进行4-10小时；

中步骤 b)中所述阴离子交换反应体系的 pH 值为 1-11。

7、根据权利要求 4 或 5 所述的制备方法，其中步骤 a)中所述的碱性沉淀剂是指氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾中的一种或二种以上的组合。

8、如权利要求 4 或 5 所述的制备方法，其特征在于：所述的一种 VIII 族金属的可溶性盐包含从硝酸镍、醋酸镍、硫酸镍或氯化镍选择的一种，和所述的至少一种+3 价金属可溶性盐包含从硝酸铝、氯化铝、醋酸铝、硝酸铬、氯化铬、醋酸铬、硝酸钴、氯化钴中选择的一种；

所述的至少含有两种 VIB 族金属阴离子的可溶性盐包含从钼酸铵和钼酸钠中选择的一种，和从钨酸铵、偏钨酸铵或钨酸钠中选择的一种。

9、一种权利要求 1 所述的催化剂在二烯烃选择加氢反应中的应用。

10、根据权利要求 9 所述的应用，其中在所述的二烯烃选择加氢反应中，反应温度为 30-220℃，氢气压力为 0.1-10 MPa，氢气与物料的体积比为 10-300 NL/L，并且物料的体积空速 0.1-10 h⁻¹。

11、如权利要求 9 所述的应用，其特征在于：所述的催化剂在进行二烯烃选择加氢反应前应作如下处理，

a)在空气气氛中，于 350-550℃焙烧；

b)研磨、混捏、成型；和

c)在固定床反应器上，于 250-400℃下以含硫化合物与氢气的混合气体进行原位预硫化；

所述含硫化合物为硫化氢、二硫化碳或二甲基二硫，其于混合气体中体积含量为 1-15%。

12、如权利要求 9 所述的应用，其特征在于：所述二烯烃为 C4-C8 的共轭二烯烃。

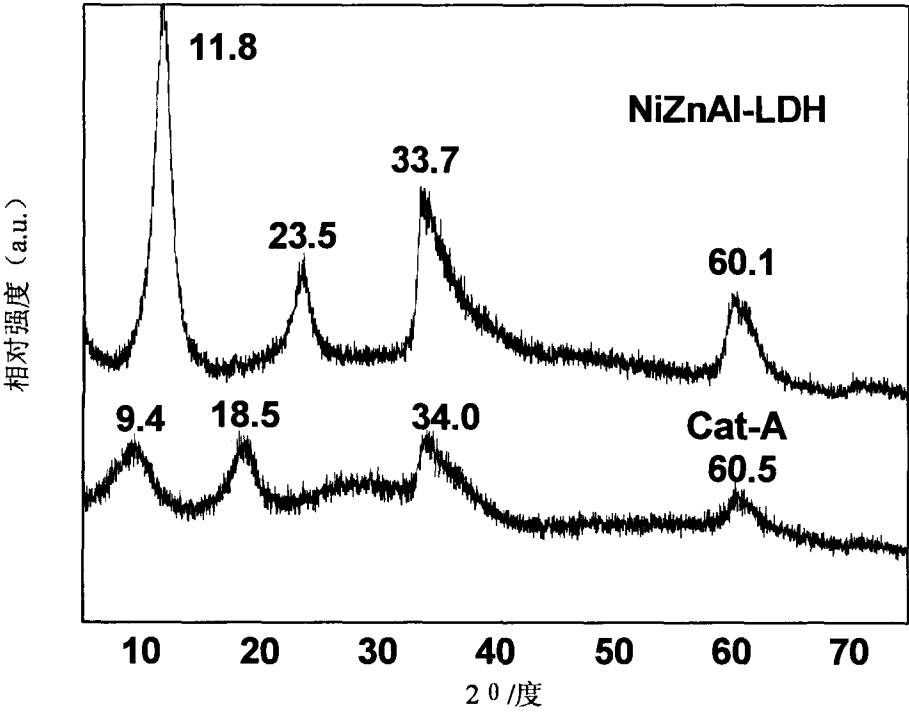


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/085114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: B01J, C10G

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR: diolefin, diene, selective hydrogenation, polymetallic, bulk catalyst, chromium, aluminum, layered double hydroxide, carrier, ion exchange

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101733120 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 16 June 2010 (16.06.2010), description, paragraphs 15-35	1-12
Y	LIU, Peng et al., Epoxidation of Allylic Alcohols on Self-assembled Polyoxometalates Hosted in Layered Double Hydroxides with Aqueous H ₂ O ₂ as Oxidant, JOURNAL OF CATALYSIS, 15 February 2009, vol. 262, no. 1, pages 159-168, ISSN: 0021-9517	1-12
Y	CN 1708684 A (SINOPEC CORP. et al.), 11 January 2006 (11.01.2006), description, page 3, paragraphs 3 and 5, and page 4, paragraphs 1-7	1-12
A	CN 101844081 A (SINOPEC CORP. et al.), 29 September 2010 (29.09.2010), the whole document	1-12
A	CN 102600909 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED), 25 July 2012 (25.07.2012), the whole document	1-12
A	CN 102451715 A (SINOPEC CORP. et al.), 16 May 2012 (16.05.2012), the whole document	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 March 2013 (25.03.2013)	Date of mailing of the international search report 30 May 2013 (30.05.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer HAN, Fanzhen Telephone No.: (86-10) 62084854

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/085114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2970881 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES), 03 August 2012 (03.08.2012), the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/085114

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101733120 A	16.06.2010	CN 101733120 B	21.11.2012
		WO 2011075928 A1	30.06.2011
		US 2012037541 A1	16.02.2012
CN 1708684 A	11.01.2006	FR 2846423 A1	30.04.2004
		WO 2004040278 A1	13.05.2004
		AU 2003285457 A1	25.05.2004
		EP 1558919 A1	03.08.2005
		EP 2003077845 B	24.10.2003
		EP 1558919 B1	18.03.2009
		CN 100547393 C	07.10.2009
		US 2006119842 A1	08.06.2006
		US 7317524 B2	08.01.2008
		AT 426156 T	15.04.2009
		ES 2323691 T	23.07.2009
		DE 60326747 E	30.04.2009
CN 101844081 A	29.09.2010	CN 101844081 B	30.11.2011
CN 102600909 A	25.07.2012	None	
CN 102451715 A	16.05.2012	None	
FR 2970881 A1	03.08.2012	WO 2012104498 A2	09.08.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/085114

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/888 (2006.01) i

B01J 23/78 (2006.01) i

B01J 37/03 (2006.01) i

B01J 37/30 (2006.01) i

B01J 35/02 (2006.01) i

C10G 45/08 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/085114

A. 主题的分类

见附加页

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)

IPC: B01J, C10G

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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, GOOGLE SCHOLAR: 二烯烃, 选择加氢, 多金属, 本体催化剂, 铬, 铝, Cr, Al, 层状双氢氧化物, 载体, 离子交换, diolefin, diene, selective hydrogenation, polymetallic, bulk catalyst, chromium, aluminum, layered double hydroxide, carrier, ion exchange

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101733120A (中国科学院大连化学物理研究所) 16.6 月 2010 (16.06.2010) 说明书第 15-35 段	1-12
Y	Peng Liu 等, Epoxidation of Allylic Alcohols on Self-assembled Polyoxometalates Hosted in Layered Double Hydroxides with Aqueous H ₂ O ₂ as Oxidant, Journal of Catalysis, 15.2 月 2009, 第 262 卷第 1 期, 第 159-168 页, ISSN:0021-9517	1-12
Y	CN1708684A (中国石油化工股份有限公司等) 11.1 月 2006 (11.01.2006) 说明书第 3 页第 3 段、第 5 段, 第 4 页第 1 段至第 7 段	1-12
A	CN101844081A (中国石油化工股份有限公司等) 29.9 月 2010 (29.09.2010) 全文	1-12
A	CN102600909A (中国石油天然气股份有限公司) 25.7 月 2012 (25.07.2012) 全文	1-12
A	CN102451715A (中国石油化工股份有限公司等) 16.5 月 2012 (16.05.2012) 全文	1-12

☒ 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
25.3 月 2013 (25.03.2013)

国际检索报告邮寄日期
30.5 月 2013 (30.05.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
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
韩翻珍
电话号码: (86-10) **62084854**

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	FR2970881A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 03.8 月 2012 (03.08.2012)	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/085114

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101733120A	16.06.2010	CN101733120B	21.11.2012
		WO2011075928A1	30.06.2011
		US2012037541A1	16.02.2012
CN1708684A	11.01.2006	FR2846423 A1	30.04.2004
		WO2004040278 A1	13.05.2004
		AU2003285457 A1	25.05.2004
		EP1558919 A1	03.08.2005
		EP20030778458	24.10.2003
		EP1558919 B1	18.03.2009
		CN100547393C	07.10.2009
		US2006119842 A1	08.06.2006
		US7317524 B2	08.01.2008
		AT426156T	15.04.2009
		ES2323691T	23.07.2009
		DE60326747E	30.04.2009
CN101844081A	29.09.2010	CN101844081B	30.11.2011
CN102600909A	25.07.2012	无	
CN102451715A	16.05.2012	无	
FR2970881A1	03.08.2012	WO2012104498A2	09.08.2012

续：第 2 页 A.主题的分类

B01J23/888(2006.01)i

B01J23/78(2006.01)i

B01J37/03(2006.01)i

B01J37/30(2006.01)i

B01J35/02(2006.01)i

C10G45/08(2006.01)i