



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103657671 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201210315165. 9

CN 101733120 A, 2010. 06. 16, 全文.

(22) 申请日 2012. 08. 30

审查员 曾基

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 李灿 蒋宗轩 陈燕蝶 刘铁峰  
杨民

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限  
公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

*B01J 23/888*(2006. 01)

*C10G 45/38*(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6712955 B1, 2004. 03. 30, 全文.

US 6278030 B1, 2001. 08. 21, 全文.

CN 101480618 A, 2009. 07. 15, 全文.

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种二烯烃选择加氢催化剂及制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种二烯烃选择加氢催化剂及制备和应用。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,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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。本发明提供的催化剂不容易结焦,抗中毒能力强,催化剂运转周期长。

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 $\text{SiO}_2$ 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;

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 $0.01\sim 0.3\text{mol/L}$ ,含+3价金属的可溶性盐的水溶液浓度为 $0.01\sim 0.3\text{mol/L}$ ,一种含IIB族金属的可溶性盐的水溶液浓度为 $0.01\sim 0.3\text{mol/L}$ ,含IA族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为 $0.1\sim 1.5\text{mol/L}$ ,其中所述的层状双氢氧化物结构的催化剂前体的浓度为 $0.01\sim 0.9\text{mol/L}$ ,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 $0.01\sim 0.2\text{mol/L}$ 。

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°C,氢气压力为 0.1-10MPa,氢气与物料的体积比为 10-300NL/L,并且物料的体积空速 0.1-10h<sup>-1</sup>。

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°C 焙烧;

b) 研磨、混捏、成型;和

c) 在固定床反应器上,于 250-400°C 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。

## 一种二烯烃选择加氢催化剂及制备和应用

### 技术领域

[0001] 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

[0002] 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。

[0003] 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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;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 0.05-0.2wt%,优选 0.2wt%,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,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。

[0004] 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 1.0-3.0MPa,  $\text{H}_2$ /油体积比 100-700,液时空速(LHSV) 0.5-4.0 $\text{h}^{-1}$ 。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。

[0005] 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 1.0-6.0MPa,优选为 1.2-4.0MPa;液时空速为 2.0-30.0 $\text{h}^{-1}$ ,优选为 5.0-20.0 $\text{h}^{-1}$ ;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。

[0006] 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以及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  $\text{Ni}^{2+}$  络合,经过缓慢加热过程,镍氨络合物慢慢分解出  $\text{Ni}^{2+}$  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  $0.2\text{ml}/\text{g}$ );在柴油加氢脱硫反应中这类催化剂要在高压(高于  $6\text{MPa}$ )、高氢油比(高于  $500\text{NL}/\text{L}$ )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。

[0007] G.Alonso-Nunez 等人在文献中 (Applied Catalysis A:General 304(2006)124-130);Applied Catalysis A:General302(2006)177-184);Catalysis Letters99(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。

[0008] 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。

[0009] 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

[0010] 本发明的目的是提供一种脱二烯烃催化剂。

[0011] 本发明的又一目的在于提供一种制备上述催化剂的方法。

[0012] 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 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容0.4-0.8 $\text{ml/g}$ 。

[0013] 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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;

[0017] 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;

[0018] 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。

[0019] 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 $\text{mol/L}$ ,含+3价金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 $\text{mol/L}$ ,一种含IIB族金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 $\text{mol/L}$ ,含IA族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为0.1~1.5 $\text{mol/L}$ ,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 $\text{mol/L}$ ,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0.01~0.2 $\text{mol/L}$ 。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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 0.1-10MPa,氢气与物料的体积比为 10-300NL/L,并且物料的体积空速 0.1-10h<sup>-1</sup>。

[0026] 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,

[0027] a) 在空气气氛中,于 350-550℃焙烧;

[0028] b) 研磨、混捏、成型;和

[0029] c) 在固定床反应器上,于 250-400℃下以含硫化物与氢气的混合气体进行原位预硫化。

[0030] 在本发明的再一个优选方面,所述含硫化物为硫化氢、二硫化碳或二甲基二硫。

[0031] 本发明的脱二烯烃催化剂和公知技术相比,具有如下优点:

[0032] 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。

[0033] 2. 活性组分含量高,比表面积(大于 150m<sup>2</sup>/g)和孔容大(大于 0.4ml/g)。

[0034] 3. 不含有贵金属,催化剂价格低。

[0035] 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 1.0MPa,氢油体积比 50NL/L,夜时空速 2.0h<sup>-1</sup>),可将全馏分 FCC 汽油中的二烯烃从二烯值 0.72gI<sub>2</sub>/100g 原料脱至 0.1gI<sub>2</sub>/100g 原料以下。相反,在相同的操作条件下,按对比比例制备的催化剂只能脱至 0.5gI<sub>2</sub>/100g 原料左右。

[0036] 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

[0037] 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。

#### 具体实施方式

[0038] 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% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;两种VIB族金属的摩尔比例3:1-1:3;该催化剂的比表面积150-300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容0.4-0.8 $\text{ml/g}$ 。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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;

[0042] 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;

[0043] 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。

[0044] 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 $\text{mol/L}$ ,含+3价金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 $\text{mol/L}$ ,一种含IIB族金属的可溶性盐的水溶液浓度为0.01~0.3 $\text{mol/L}$ ,含IA族金属的碱性沉淀剂的水溶液的浓度为0.1~1.5 $\text{mol/L}$ ,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 $\text{mol/L}$ ,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0.01~0.2 $\text{mol/L}$ 。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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、硝酸钒、氯化钒



中选择的一种。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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 0.1-10MPa,氢气与物料的体积比为 10-300NL/L,并且物料的体积空速 0.1-10h<sup>-1</sup>。

[0051] 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,

[0052] a) 在空气气氛中,于 350-550℃焙烧;

[0053] b) 研磨、混捏、成型;和

[0054] c) 在固定床反应器上,于 250-400℃下以含硫化物与氢气的混合气体进行原位预硫化。

[0055] 在本发明的再一个优选方面,所述含硫化物为硫化氢、二硫化碳或二甲基二硫。

[0056] 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。

[0057] 实施例

[0058] 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 VI B 族金属以及平衡量的 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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,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,VI B 族金属选自 Mo,W;在这里为了简明起见,只列举了 NiZnAlKTiMoW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为实施例,但并不意味其余的金属不能实现本发明。

[0059] 实施例 1

[0060] 本发明中 NiZnAlKTiMoW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备:

[0061] a. 分别称取一定量的硝酸镍、硝酸锌和硝酸铝,其中 Ni<sup>2+</sup>0.1mol, Zn<sup>2+</sup>0.1mol, Al<sup>3+</sup>0.05mol,将他们溶于 200ml 水中形成水溶液,向其中缓慢滴加 K<sup>+</sup>浓度为 0.2mol/L 的 KOH 与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.1mol/L 的 KOH 和 0.05mol/L 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 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;

[0062] b. 分别称取一定量的钼酸铵和偏钨酸铵,其中 Mo<sup>6+</sup>0.01mol, W<sup>6+</sup>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  $\text{Ni}^{2+}0.03\text{mol}$ ,  $\text{Zn}^{2+}0.03\text{mol}$ ,  $\text{Al}^{3+}0.015\text{mol}$  将其加热至反应温度  $80^\circ\text{C}$ ;将此浆液慢慢地加入上述无色透明溶液中,形成绿色反应液,在  $80^\circ\text{C}$  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  $120^\circ\text{C}$  烘干 12 小时,  $420^\circ\text{C}$  焙烧 4 小时得到  $\text{NiZnAlKMow}$  颗粒状棕黑色催化剂前体。

[0063] c. 将  $\text{NiZnAlKMow}$  催化剂前体粉碎,筛分成 160 目的粉体,加入含 Ti 的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  混合物的粘结剂充分混捏,经挤条机挤成  $\phi 2.0$  三叶草条形,经  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 小时,  $420^\circ\text{C}$  焙烧 4 小时形成了具有高分散活性物种的催化剂  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。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%MoO<sub>3</sub>, 17.5%WO<sub>3</sub>, 5.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.7%TiO<sub>2</sub>, 2.8%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中 SiO<sub>2</sub>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%H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>气氛中,在  $400^\circ\text{C}$  下反应 2 个小时,其中 10%H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>的流速为 60 毫升/分钟。

[0064] 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。

#### [0065] 实施例 2

[0066] 除了使用硝酸镍(其中  $\text{Ni}^{2+}0.09\text{mol}$ )和硝酸铝(其中  $\text{Al}^{3+}0.03\text{mol}$ ),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  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  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%MoO<sub>3</sub>, 12.5%WO<sub>3</sub>, 8.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.0%TiO<sub>2</sub>, 2.0%K<sub>2</sub>O, 17.9%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0067] 实施例 3

[0068] 除了使用硝酸镍和硝酸铝,其中  $\text{Ni}^{2+}0.03\text{mol}$ ,  $\text{Al}^{3+}0.09\text{mol}$  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  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  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%MoO<sub>3</sub>, 13.6%WO<sub>3</sub>, 26.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2%TiO<sub>2</sub>, 2.2%K<sub>2</sub>O, 19.4%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0069] 实施例 4

[0070] 除了使用钼酸铵和偏钨酸铵,其中  $\text{Mo}^{6+}0.01\text{mol}$ ,  $\text{W}^{6+}0.03\text{mol}$  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  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  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%MoO<sub>3</sub>, 38.9%WO<sub>3</sub>, 4.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.1%TiO<sub>2</sub>, 2.1%K<sub>2</sub>O, 18.5%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0071] 实施例 5

[0072] 除了使用钼酸铵和偏钨酸铵,其中  $\text{Mo}^{6+}0.03\text{mol}$ ,  $\text{W}^{6+}0.01\text{mol}$  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  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  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%MoO<sub>3</sub>, 14.4%WO<sub>3</sub>, 4.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.3%TiO<sub>2</sub>, 2.3%K<sub>2</sub>O, 20.5%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0073] 实施例 6

[0074] 除了使用部分自制浆液前体,其中含  $\text{Ni}^{2+}0.08\text{mol}$  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  $\text{NiZnAlKTiMoW/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  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%MoO<sub>3</sub>, 13.6%WO<sub>3</sub>, 4.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2%TiO<sub>2</sub>, 2.2%K<sub>2</sub>O, 19.4%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0075] 实施例 7

[0076] 除了使用钼酸铵和偏钨酸铵, 其中 Mo<sup>6+</sup>0.02mol, W<sup>6+</sup>0.02mol 代替实施例 1 中使用的钼酸铵和偏钨酸铵 (其中 Mo<sup>6+</sup>0.01mol, W<sup>6+</sup>0.01mol) 以及使用部分自制浆液前体, 其中含 Ni<sup>2+</sup>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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, 13.7%ZnO, 16.2%MoO<sub>3</sub>, 26.2%WO<sub>3</sub>, 4.3%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.1%TiO<sub>2</sub>, 2.1%K<sub>2</sub>O, 18.6%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0077] 实施例 8

[0078] 除了在步骤 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 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%MoO<sub>3</sub>, 18.1%WO<sub>3</sub>, 5.6%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.9%TiO<sub>2</sub>, 2.4%K<sub>2</sub>O, 25.4%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0079] 实施例 9

[0080] 除了在步骤 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 小时外, 以与实施例 1 中所述的相同方式制备 NiZnAlKTiMoW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 17.6%WO<sub>3</sub>, 5.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.7%TiO<sub>2</sub>, 2.7%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0081] 实施例 10

[0082] 除了在步骤 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 18.2%WO<sub>3</sub>, 5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0083] 实施例 11

[0084] 除了在步骤 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 17.2%WO<sub>3</sub>, 5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0085] 实施例 12

[0086] 除了在步骤 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 17.6%NiO, 16.7%ZnO, 11.0%MoO<sub>3</sub>, 17.4%WO<sub>3</sub>, 5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### [0087] 实施例 13

[0088] 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 16.4%WO<sub>3</sub>, 6.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 25.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0089] 实施例 14

[0090] 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 17.4%WO<sub>3</sub>, 5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 26.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0091] 实施例 15

[0092] 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/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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%MoO<sub>3</sub>, 17.4%WO<sub>3</sub>, 5.2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.0%TiO<sub>2</sub>, 3.0%K<sub>2</sub>O, 26.0%SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0093] 对比例 1

[0094] 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%MoO<sub>3</sub>, 80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0095] 对比例 2

[0096] 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%MoO<sub>3</sub>, 4.1%K<sub>2</sub>O, 79.9%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0097] 对比例 3

[0098] 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%MoO<sub>3</sub>, 44.0%WO<sub>3</sub>。

[0099] 对比例 4

[0100] 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%MoO<sub>3</sub>, 28.1%WO<sub>3</sub>, 18.4%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0101] 实施例 16

[0102] 催化剂在 FCC 汽油脱二烯烃反应中的性能评价

[0103] 采用本发明制备的催化剂对 FCC 汽油进行选择性的加氢脱二烯烃试验, 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 1.6MPa, 温度 290℃, 液时空速 2.0h<sup>-1</sup>, 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 1.0MPa, 氢油体积比 50NL/L, 夜时空速 2.0h<sup>-1</sup>。反应 500 小时后取样分析, 结果列于表 2 中。

[0104] 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 20mL 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、20mL 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  $\text{g I}_2/100\text{g 油}$ )按下式计算:

[0105] 双烯值 =  $(B-A) (M) (12.69) / W$

[0106] 式中:

[0107] A= 样品消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

[0108] B= 空白溶液消耗氢氧化钠溶液的体积,单位为毫升(mL)

[0109] M= 氢氧化钠溶液的摩尔浓度,单位为摩尔/升(mol/L);

[0110] W= 试样质量(g)

[0111] 表 1、FCC 汽油性质

[0112]

项目	结果	试验方法
密度 (20°C), $\text{kg/m}^3$	720.8	GB/T1884
流程		GB/T6536
初馏点, °C	34.8	
10%	51.3	
50%	93.4	
90%	163.2	
终馏点, °C	191.1	
残留量, %	1.0	
硫含量 (ppm)	62.2	紫外-荧光
二烯值 ( $\text{gI}_2/100\text{g 油}$ )	0.72	马来酸酐法
烯烃, %	26.5	PONA

[0113] 表 2、催化剂在加氢脱二烯烃反应中的性能比较

[0114]

催化剂	比表面积 (m <sup>2</sup> /g), 孔容 (ml/g)	产物二烯值 (gI <sub>2</sub> /100 油)	催化剂	比表面积 (m <sup>2</sup> /g), 孔容 (ml/g)	产物二烯值 (gI <sub>2</sub> /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			

[0115] 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 0.1gI<sub>2</sub>/100g 油以下,而对比例制备的催化剂只能脱至 0.5gI<sub>2</sub>/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。

[0116] 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。

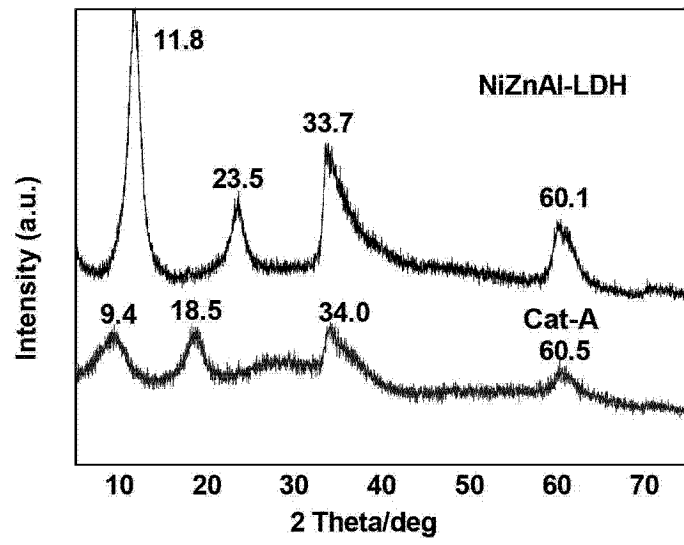


图 1