



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102649063 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201110045258. X

(22) 申请日 2011. 02. 25

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 李斯琴 刘俊涛 孙凤侠

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 15/46(2006. 01)

B01J 23/83(2006. 01)

B01J 23/883(2006. 01)

B01J 23/889(2006. 01)

C07C 5/09(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101475438 A , 2009. 07. 08, 说明书第 2
页第 3-5 段 .

CN 101475439 A , 2009. 07. 08, 说明书第 2
页第 3-5 段, 实施例 3.

CN 1798716 A , 2006. 07. 05, 说明书第 3
页第 2 段 - 第 7 页第 2 段 .

审查员 王成荫

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂。主要解决以往技术中存在苯乙炔加氢率低, 且苯乙烯损失率高的技术问题。本发明通过采用苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂以重量百分比计包括以下组分 : (a) 2 ~ 50. 0% 的金属镍或其氧化物 ; (b) 0. 05 ~ 10% 的选自稀土中的至少一种元素或其氧化物 ; (c) 0. 01 ~ 6% 的选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素或其氧化物 ; (d) 49 ~ 85% 的载体。其中载体选自氧化铝和氧化硅的复合型载体, 且氧化铝和氧化硅的重量比为 0. 01 ~ 100 : 1 的技术方案, 较好地解决了该问题, 可用于苯乙烯存在下加氢除苯乙炔的工业生产中。

CN 102649063 B

1. 一种苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂,以重量百分比计由以下组分组成:

(a) 2 ~ 50.0%的金属镍或其氧化物;

(b) 0.05 ~ 10%的选自稀土中的至少一种元素或其氧化物;

(c) 0.01 ~ 6%的选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素或其氧化物;

(d) 49 ~ 85%的载体;

其中载体选自氧化铝和氧化硅的复合型载体,且氧化铝和氧化硅的重量比为 0.01 ~ 100 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂,其特征在于以重量百分比计,金属镍或其氧化物的用量为 8.0 ~ 40.0%;选自稀土中的至少一种元素或其氧化物的用量为 0.1 ~ 6.0%;选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素或其氧化物的用量为 0.1 ~ 4.0%。

3. 根据权利要求 2 所述苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂,其特征在于其特征在在于选自稀土中的元素选自镧、铈或镨中至少一种;选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素选自钨、锰、铜或锌中至少一种。

4. 据权利要求 1 所述苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂,其特征在于载体选自氧化铝和氧化硅的复合型载体,且氧化铝和氧化硅的重量比为 10 ~ 100 : 1。

苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂，特别是关于以含苯乙炔的 C8 烃类馏分为原料，除苯乙炔的催化剂。

背景技术

[0002] 苯乙烯 (ST) 是生产聚苯乙烯 (PS)、ABS 树脂以及丁苯橡胶等的重要单体。其生产方法以乙苯脱氢法为主，近年来，随着乙烯工业的发展及规模的大型化，使得从裂解汽油中抽提回收苯乙烯技术成为备受关注的增产苯乙烯技术之一。

[0003] 裂解汽油是乙烯工业的副产，产量约为乙烯产能的 60%~70%，其中的 C8 馏份中富含苯乙烯和混合二甲苯，一套 1000kt/a 乙烯装置，可获取 24~42kt/a 的苯乙烯，同时可回收混合二甲苯，使裂解 C8 馏份从燃料价值升级到化学价值，从裂解汽油中抽提回收苯乙烯的生产成本约为乙苯脱氢生产苯乙烯的 1/2。

[0004] 从裂解汽油中回收苯乙烯的方法，目前普遍认为可行的是萃取蒸馏法，但是，苯乙炔 (PA) 与苯乙烯的化学结构相似，两者与萃取蒸馏溶剂之间的相互作用也相似，因此通过萃取精馏不能实现苯乙烯与 PA 的有效分离。而 PA 的存在，不仅会增加苯乙烯阴离子聚合时的催化剂消耗量，影响链长和聚合速度，而且会导致聚苯乙烯性能变坏，如变色、降解、变味和释放出气味等。因此，开发高选择性苯乙炔选择性加氢催化剂及工艺成为裂解汽油抽提回收苯乙烯技术的核心及关键。另外，需要特别关注的是，在苯乙烯存在下进行苯乙炔加氢过程中，如何最大限度降低苯乙烯的损失是裂解汽油中抽提回收苯乙烯是否具有技术竞争力的关键技术指标之一，苯乙烯的损失越低，其技术经济性越好，技术竞争力越强。

[0005] 专利 CN1852877A，公开一种在苯乙烯单体存在下还原苯乙炔杂质的方法。将包含少量苯乙炔的苯乙烯单体物流供给氢化反应器，还供给含氢的氢化气体。使苯乙烯单体物流和氢与包含催化剂的催化剂床层接触，所述催化剂包含在 θ 氧化铝载体上的还原的铜化合物。氢化反应器在至少 60°C 温度和至少 30psig 压力下操作，氢化苯乙炔生成苯乙烯。氢化气体包括氮气和氢气的混合物，该技术反应温度较高，苯乙炔加氢率低（约 70%），同时苯乙烯存在损失率高（约 3% 左右）。

[0006] 专利 CN10878902A，公开了一种采用氢化法来纯化苯乙烯流中的苯乙烯单体的方法和设备，它通过采用氢气加入稀释剂如氮气来稀释氢气，用乙苯脱氢排出气来提供氢气，借助多级催化床的反应器使苯乙炔杂质氢化为苯乙烯，但该专利催化剂中一方面仅谈到低浓度如 300ppm 苯乙炔含量的选择性除炔方法，同时对苯乙炔加氢率低（95% 左右），同时苯乙烯存在损失约 0.2%。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是以往文献中存在的苯乙烯存在下苯乙炔选择加氢过程中苯乙炔加氢率低，且苯乙烯损失率高的技术问题，提供一种新的苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂。该催化剂具有苯乙炔加氢率高，且苯乙烯损失率低的优点。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种苯乙烯存在下苯乙炔选择性加氢催化剂,以重量百分比计包括以下组分:

[0009] (a) 2 ~ 50.0%的金属镍或其氧化物;

[0010] (b) 0.05 ~ 10%的选自稀土中的至少一种元素或其氧化物;

[0011] (c) 0.01 ~ 6%的选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素或其氧化物;

[0012] (d) 49 ~ 85%的载体;

[0013] 载体选自氧化铝和氧化硅的复合型载体,且氧化铝和氧化硅的重量比为 0.01 ~ 100 : 1。

[0014] 上述技术方案中以重量百分比计,金属镍或其氧化物的用量优选范围为 8.0 ~ 40.0%;选自稀土中的至少一种元素或其氧化物的用量优选范围为 0.1 ~ 6.0%。选自稀土中的元素优选选自镧、铈或镨中至少一种。选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素或其氧化物的用量优选重量范围为 0.1 ~ 4.0%;选自元素周期表中 IB、IIB、VIB 或 VIIB 至少一种元素优选选自钼、锰、铜或锌中至少一种;载体选自氧化铝和氧化硅的复合型载体,且氧化铝和氧化硅的重量比优选范围为 10 ~ 100 : 1。

[0015] 本发明催化剂的制备方法为:将载体用所需量的镍化合物和催化剂中使用的助催化剂组分配成的溶液浸渍,浸渍后的载体经干燥、在空气中 320 ~ 450℃焙烧即得氧化性催化剂成品。可重复上述步骤制得所需的镍含量。成品催化剂在使用前需用氢气还原。

[0016] 本发明的催化剂适用于苯乙烯存在下,苯乙炔的选择加氢反应。

[0017] 众所周知,苯乙炔的加氢反应是一典型的串联反应,中间产物即为苯乙烯,若过度加氢会生成乙苯,而在裂解汽油回收苯乙烯技术中,乙苯的附加值远低于苯乙烯的附加值,同时,微量苯乙炔的存在对后续分离不利,为此,如何最大化转化苯乙炔,同时最大限度避免苯乙烯的加氢损失,是回收苯乙烯技术的关键。我们在大量研究中发现,采用复合型载体,以镍为活性组分制得的基催化剂在进行苯乙炔加氢反应过程中,具有较好的苯乙炔加氢选择性,尤其是助剂的加入和调变,可进一步提高苯乙炔加氢选择性,降低苯乙烯的损失。

[0018] 采用本发明的催化剂,以含苯乙炔的烃类馏分为原料,在反应温度 15 ~ 100℃,重量空速为 0.01 ~ 100 小时⁻¹,氢气/苯乙炔摩尔比为 1 ~ 30 : 1,反应压力为 -0.08 ~ 5.0MPa 的条件下,原料与催化剂接触,反应流出物中苯乙炔被氢化为苯乙烯,苯乙炔的加氢率最高可达到 100%,苯乙烯可达到无损失,甚至部分苯乙炔加为苯乙烯出现苯乙烯增加(或苯乙烯损失为负值),取得了较好的技术效果。

[0019] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0020] 【实施例 1】

[0021] 称取氧化铝和氧化硅的重量比为 5 : 1 的复合型载体 20 克,加入到硝酸镍含量为 12%,硝酸镧的含量为 3%,硝酸锌的含量为 1%的溶液中,进行等量浸渍,在 120℃干燥 6 小时,400℃焙烧 8 小时,制得镍基催化剂 A,使得镍含量为载体重量的 8%,镧含量为 0.2%,锌的含量为 0.2%。将上述制得的催化剂用氢气在 300℃还原 6 小时,然后以重量百分比计,

含 40% 苯乙烯, 10% 乙苯, 0.1% 苯乙炔的碳八馏分为原料, 在反应温度 50℃, 重量空速 3 小时⁻¹, 氢 / 炔摩尔比为 2 : 1, 反应压力为 0.1MPa 的条件下, 采用固定床反应器使原料与催化剂接触, 进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 0.1%, 反应流出物中苯乙炔的含量为 3ppm。

[0022] 【实施例 2】

[0023] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 20 : 1 的复合型载体为载体, 按照实施例 1 的条件及方法, 分别采用硝酸镍含量为 20% 的溶液, 硝酸镧的含量为 6% 的溶液和硝酸锌的含量为 5% 的溶液进行等量浸渍法浸渍, 在 120℃ 干燥 6 小时, 400℃ 焙烧 8 小时, 制得镍基催化剂 B, 使得镍含量为载体重量的 15%, 镧含量为 0.8%, 锌的含量为 1%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 0.3%, 反应流出物中苯乙炔的含量为 6ppm。

[0024] 【实施例 3】

[0025] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 40 : 1 的复合型载体为载体, 按照实施例 1 的条件及方法, 分别采用硝酸镍含量为 25% 的溶液, 硝酸镧的含量为 10% 的溶液和硝酸铜的含量为 8% 的溶液进行等量浸渍法浸渍, 在 120℃ 干燥 6 小时, 400℃ 焙烧 8 小时, 制得镍基催化剂 C, 使得镍含量为载体重量的 20%, 镧含量为 1.2%, 铜含量为 4%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 0, 反应流出物中苯乙炔的含量为 6ppm。

[0026] 【实施例 4】

[0027] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 60 : 1 的复合型载体为载体, 按照实施例 1 的条件及方法, 分别采用硝酸镍含量为 20% 的溶液, 硝酸镨的含量为 6% 的溶液和硝酸钼的含量为 3% 的溶液进行等量浸渍法浸渍, 然后在 120℃ 干燥 6 小时, 400℃ 焙烧 8 小时, 制得镍基催化剂 D, 使得镍含量为载体重量的 30%, 镨含量为 3%, 钼含量为 3%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 2.1%, 反应流出物中苯乙炔的含量为 12ppm。

[0028] 【实施例 5】

[0029] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 80 : 1 的复合型载体为载体, 按照实施例 1 的条件及方法, 分别采用硝酸镍含量为 25% 的溶液, 硝酸铈的含量为 1%, 和硝酸锰的含量为 4% 的溶液进行等量浸渍法浸渍, 然后在 120℃ 干燥 6 小时, 400℃ 焙烧 8 小时, 制得镍基催化剂 E, 使得镍含量为载体重量的 40%, 铈含量为 3%, 锰的含量为 0.5%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 0, 反应流出物中苯乙炔的含量为 1ppm。

[0030] 【实施例 6】

[0031] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 95 : 1 的复合型载体的为载体, 按照实施例 1 的条件及方法, 分别采用碳酸镍含量为 15% 的溶液, 碳酸铈的含量为 8%, 和硝酸锌含量为 6% 的溶液的进行等量浸渍法浸渍, 然后在 120℃ 干燥 6 小时, 400℃ 焙烧 8 小时, 制得镍基催化剂 F, 使得镍含量为载体重量的 50%, 铈含量为 4%, 锌含量为 1%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应, 反应结果为: 苯乙烯的损失率为 -0.5%, 反应流出物中苯乙炔的含量为 1ppm。

[0032] 【实施例 7】

[0033] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 85 : 1 的复合型载体为载体,按照实施例 1 的条件及方法,分别采用醋酸镍含量为 12% 的溶液,和醋酸镧的含量为 2% 的溶液,和醋酸铜的含量为 10% 的溶液进行等量浸渍法浸渍,然后在 120℃ 干燥 6 小时,400℃ 焙烧 8 小时,制得镍基催化剂 G,使得镍含量为载体重量的 20%,镧含量为 2%,铜的含量为 3%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应,反应结果为:苯乙烯的损失率为 1.1%,反应流出物中苯乙炔的含量为 10ppm。

[0034] 【实施例 8】

[0035] 用氧化铝和氧化硅的重量比为 88 : 1 的复合型载体为载体,按照实施例 1 的条件及方法,分别采用醋酸镍含量为 12%、醋酸镧的含量为 1%,硝酸铈的含量为 2%,和硝酸钼的含量为 1% 的溶液进行等量浸渍法浸渍,然后在 120℃ 干燥 6 小时,400℃ 焙烧 8 小时,制得镍基催化剂 H,使得镍含量为载体重量的 25%,铈含量为 0.2%,镧含量为 0.5%,钼的含量为 0.2%。采用实施例 1 相同的原料组成及反应条件进行反应,反应结果为:苯乙烯的损失率为 0,反应流出物中苯乙炔的含量为 3ppm。

[0036] 【比较例 1】

[0037] 采用专利 CN1852877A 实施例 1 的催化剂,采用本发明实施例 1 的相同的反应条件及原料,反应结果为:苯乙烯的损失率为 2%,反应流出物中苯乙炔的含量为 80ppm。