



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101254465 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200710064117.6

CN 1409655 A, 2003.04.09, 实施例 1-4.

(22) 申请日 2007.03.01

WO 2006/009988 A1, 2006.01.26, 实施例 1、
说明书第 4 页第 1-3 段。

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

审查员 李征

(72) 发明人 戴伟 田保亮 杨志钢 鲁云

冯海强 高继东

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

11218

代理人 韦庆文

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

C07C 4/06 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0839573 A1, 1998.05.06, 实施例 1.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

裂解碳五选择加氢催化剂

(57) 摘要

本发明的裂解碳五选择加氢催化剂属于加氢催化剂的技术领域, 为了满足目前急需裂解碳五选择加氢催化剂的要求, 研究了一种用于裂解碳五选择加氢的催化剂, 包含下列质量百分比的组分: 镍 10%~35%、钨 0.5%~3%、银 0.3%~3%、氧化铝载体 59%~89.2%, 以催化剂的总质量计。还可以包含钾和 / 或铟以及铅。该催化剂可用于裂解碳五选择加氢, 还可用于裂解碳五全加氢, 它具有优异的转化率、选择性和良好的稳定性。

1. 一种裂解碳五选择加氢的催化剂,其特征在于,所述催化剂包含下列质量百分比的组分:镍 10%~35%、钨 0.5%~3%、银 0.3%~3%、氧化铝载体 59%~89.2%,以催化剂的总质量计,所述组分的质量百分比之和为 100%。

2. 如权利要求 1 所述催化剂,其特征在于,所述催化剂还包含 0.3 质量%~3 质量%的钾和 / 或铈。

3. 如权利要求 1 或 2 所述催化剂,其特征在于,所述催化剂还包含 0.3 质量%~3 质量%的铅。

4. 如权利要求 1 所述催化剂,其特征在于,所述氧化铝载体的密度为 0.5~0.75g/ml,比表面积为 100~200m²/g。

5. 如权利要求 1 所述催化剂,其特征在于,所述氧化铝载体的体积平均孔径为 10~20nm。

裂解碳五选择加氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种加氢催化剂,更具体地说,本发明涉及一种用于裂解碳五选择性加氢的催化剂。

背景技术

[0002] 随着乙烯装置规模不断扩大,副产碳五馏份也越来越多,碳五产率随乙烯装置的裂解深度和裂解原料等而存在差别,一般为乙烯产量的 10~15%。随着乙烯装置的第二轮改造的进行和完成,我国副产的裂解碳五馏份大约为 150 万吨/年。然而与国外碳五馏份利用率较高相比,我国对碳五馏份的利用还远远不够,大部分作为燃料使用,碳五馏份的附加价值基本上没有利用起来,目前中石化只有上海石化建设有一套 2.5 万吨/年的碳五分离装置,尽管经过改造,目前达到 5 万吨/年的规模,但是这与年产 150 万吨的碳五相差较远,仅为 3.3%。据报道,国内民营企业建设了几套碳五分离装置,但是这些碳五分离装置都开得不好,有的仅仅得到化学级异戊二烯产品,有的处于停车状态。纵览国内碳五利用情况,我国还没有充分地利用起碳五馏份。怎样合理、有效地利用碳五资源已是石油化工领域需要面对的一个课题。

[0003] 这几年来丙烯的需求量在不断增加,形成刚性需求,从而丙烯价格持续升高,截止到 2006 年 2 季度,丙烯平均价格约 1084 美元/吨。因此,怎样提高丙烯产量是本领域技术人员一直追求的目标。国内外开始研究烯烃转化提高丙烯产量的课题,碳四碳五烯烃转化丙烯已经被人们广泛热切地研究。

[0004] 但是,裂解碳五中含有大量的双烯烃,这种馏份不能直接作为烯烃转化的原料,需要进行加氢将其中的双烯烃转变为单烯烃才能用作烯烃转化的原料。另外,经过加氢的馏份也可以作为碳五醚化的原料,其中含有大量的异戊烯,经醚化制备高纯度异戊烯,目前高纯度异戊烯的价格为 1.9 万元/吨。

[0005] 据报道,已经研究出了裂解碳五全加氢催化剂,但是目前还没见到关于裂解碳五馏份选择性加氢的相关报道。在裂解碳五全加氢时,由于裂解碳五含有大量的双烯烃和单烯烃,所以物料在进入加氢反应器时必须用加氢后的碳五烷烃稀释,从而催化剂活性位的氛围大部分是烷烃,这样可以有效地防止催化剂积碳。然而在选择加氢时,加氢物料含有大量的双烯烃和单烯烃,催化剂活性位周围是烯烃氛围,这样对催化剂稳定性的要求增加。裂解碳五全加氢催化剂难以直接应用于裂解碳五选择加氢,急需开发一种适用裂解碳五选择加氢的催化剂。

发明内容

[0006] 本发明为了满足目前急需裂解碳五选择加氢催化剂的要求,研究了一种用于裂解碳五选择加氢的催化剂。

[0007] 本发明的裂解碳五选择加氢的催化剂包含下列质量百分比的组分:镍 10%~35%、钨 0.5%~3%、银 0.3%~3%、氧化铝载体 59%~89.2%,以催化剂的总质量计,所

述组分的质量百分比之和为 100%。

[0008] 优选所述催化剂还包含 0.3 质量%~3 质量%的钾、铯或钾和铯。

[0009] 更优选所述催化剂包含 0.3 质量%~3 质量%的铅。

[0010] 所述氧化铝载体优选为镧改性的氧化铝载体,更优选地,所述氧化铝载体的密度为 0.5~0.75g/ml,比表面积为 100~200m²/g,最优选所述氧化铝载体的体积平均孔径为 10~20nm。

[0011] 本发明加入镧元素可以改善镍与载体之间的相互作用,减少或防止镍与氧化铝载体之间形成难以还原而不能发挥有效作用的尖晶石,同时镧在还原过程中迁移到镍晶粒表面上,镧与镍之间存在着较强的相互作用,紧密地连接在镍晶粒表面上,降低晶粒表面自由能,并能随镍晶粒一起迁移,阻碍镍晶粒在移动中聚集长大,降低镍晶粒的长大速率,阻止镍原子从晶粒表面扩散到更大的晶粒上,使镍晶粒更加稳定。也可以在载体中加入镧,这样可以防止氧化铝载体在焙烧和使用过程中发生结构变化。加入镧和银可以改进镍的分散度,使形成的镍晶粒更细。重要的是加入银可以改变镍活性位周围的电子环境,从而改变活性位对吸附物种的吸附能力,不仅改进催化剂的选择性,而且提高催化剂的抗积炭能力。一般情况下,在含钯的催化剂中加入银用来改善催化剂性能,基本没有见到在镍催化剂加入银的报道。尽管有些文献在要求保护钯系催化剂时将保护范围扩充到 VIII 族,在 VIII 族催化剂中添加银,但是实际上银一般加在钯系催化剂中,很少见到、人们也很难想到银加到非贵金属催化剂中,这是因为在选择性加氢时,钯系催化剂比非贵金属催化剂具有更高的选择性,非贵金属催化剂,尤其是镍系催化剂很少用于选择性加氢领域,因此在镍系催化剂中加入银突破了人们的惯常思维,并且起到实质性作用。

[0012] 本发明更优选加入钾或铯或同时加入钾和铯。由于裂解碳五馏分中含有大量的双烯烃,在加氢过程中容易生成聚合物,聚合物覆盖在催化剂活性位上,促使活性降低和稳定性下降。加入碱性或碱土金属可以改善催化剂上的酸性和吸附特性,从而降低聚合物的生成,生成的聚合物可以脱离活性位。

[0013] 在本发明的催化剂中加入铅可以适当地调节催化剂的性能。铅实际上是一种使催化剂中毒的元素,加入铅可以降低催化剂的活性,抑制双烯烃在催化剂上过度加氢而使选择性降低。

[0014] 对本发明的催化剂的形状没有特别的限定。例如可以将本发明的催化组分负载在不同形状的氧化铝上,例如球形、条状、片状、三叶草状、齿球状。本发明的催化组分也可以与上述载体共沉淀,然后成型为不同形状。对催化剂的尺寸没有特别的限定,本领域的技术人员可以根据常识选择其尺寸。例如,本发明的催化剂为球形时,催化剂颗粒的直径可以为 2~6mm,优选为 2~4mm。本发明的催化剂为条形时,优选直径为 2~4mm,条形长度为 3~10mm。

[0015] 对本发明的催化剂的制备方法没有特别的要求,可以使用本领域技术人员知道的催化剂制备方法。下面以浸渍法为例进行解释。

[0016] 本发明的催化组分较多,可以采用一次浸渍法,一次将所有的催化剂负载组分的可溶性盐浸渍在载体上,也可以采用分次浸渍法,将不同的催化组分逐步浸渍在载体上,或者将这些组分分组,分次浸渍在载体上。

[0017] 首先根据采取的具体浸渍方法,将催化剂负载组分的母体配成溶液,然后使多孔

载体与配制的溶液接触,除去多余的液体,每次浸渍后在 110 ~ 300°C 下干燥,每次浸渍或全部浸渍后再在 350 ~ 600°C 高温焙烧,最后在氢气气氛下还原。

[0018] 所述催化组分的母体是可溶于溶剂中,并且在高温下可以分解为金属氧化物的母体,一般为催化剂的催化金属组分的盐类。

[0019] 所述镍的母体可以是各种无机盐或有机盐,例如为硝酸镍、醋酸镍、碱式碳酸镍、碳酸镍、甲酸镍等。所述银的母体可以是硝酸银。所述镧的母体可以是硝酸镧。所述碱金属和碱土金属的母体可以是它们的氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐等。

[0020] 溶解催化组分的母体所使用的溶剂可以是能溶解这些化合物的任意溶剂,例如水、乙醇、甲醇、丙酮,乙酸等,优选水或乙醇。

[0021] 本发明的催化剂适用于裂解碳五选择加氢,还适用于碳五全加氢。在裂解碳五馏分和氢气混合后进入催化剂床层,在催化剂的作用下碳五中的双烯烃与氢气发生加成反应生成单烯烃。

[0022] 本发明的催化剂具有高的活性、选择性和良好的稳定性。

具体实施方式

[0023] 下面以实施例的方式进一步解释本发明的催化剂,但是本发明不局限于这些实施例。在本发明中,百分比均为质量百分比。

[0024] 实施例 1

[0025] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1000°C 下焙烧,经测定载体的密度为 0.68g/ml,比表面积为 155m²/g,体积平均孔径为 18nm。

[0026] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧和硝酸银溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍两次,每次浸渍后都在 120°C 下干燥,在 450°C 下焙烧,这样制得催化剂 1。催化剂 1 含有:12%镍、2%镧(不包括载体所带有的)和 1%银,余量为载体。

[0027] 实施例 2

[0028] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1100°C 下焙烧,经测定载体的密度为 0.7g/ml,比表面积为 110m²/g,体积平均孔径为 15nm。

[0029] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧和硝酸银溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍两次,每次浸渍后都在 120°C 下干燥,在 450°C 下焙烧,这样制得催化剂 2。催化剂 2 含有:18%镍、1%镧(不包括载体所带有的)和 2%银,余量为载体。

[0030] 实施例 3

[0031] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1100°C 下焙烧,经测定载体的密度为 0.7g/ml,比表面积为 110m²/g,体积平均孔径为 15nm。

[0032] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧和硝酸银溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍两次,每次浸渍后都在 120°C 下干燥,在 450°C 下焙烧,这样制得催化剂 3。催化剂 3 含有:25%镍、2%镧(不包括载体所带有的)和 0.5%银,余量为载体。

[0033] 实施例 4

[0034] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1100℃下焙烧,经测定载体的密度为 0.7g/ml,比表面积为 110m²/g,体积平均孔径为 15nm。

[0035] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧和硝酸银溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍三次,每次浸渍后都在 120℃下干燥,在 450℃下焙烧,这样制得催化剂 4。催化剂 4 含有:32%镍、2%镧(不包括载体所带有的)和 0.5%银,余量为载体。

[0036] 实施例 5

[0037] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1100℃下焙烧,经测定载体的密度为 0.7g/ml,比表面积为 110m²/g,体积平均孔径为 15nm。

[0038] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧和硝酸银溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍两次,然后浸渍硝酸钾的水溶液,每次浸渍后都在 120℃下干燥,在 450℃下焙烧,这样制得催化剂 5。催化剂 5 含有:16%镍、2%镧(不包括载体所带有的)、0.5%银和 2%钾,余量为载体。

[0039] 实施例 6

[0040] 以镧改性的氧化铝为载体,其中镧在载体中的含量为 2 质量%,氧化铝载体在 1100℃下焙烧,经测定载体的密度为 0.7g/ml,比表面积为 110m²/g,体积平均孔径为 15nm。

[0041] 根据要制备的催化剂将适量的硝酸镍、硝酸镧、硝酸银和硝酸铅溶解在水中制成水溶液,采用等量浸渍法浸渍载体,同样浸渍两次,然后浸渍硝酸钾的水溶液,每次浸渍后都在 120℃下干燥,在 450℃下焙烧,这样制得催化剂 6。催化剂 6 含有:20%镍、2%镧(不包括载体所带有的)、0.5%银、2%钾和 1%铅,余量为载体。

[0042] 实施例 7

[0043] 本实施例是催化剂 1~6 的评价实施例。

[0044] 分别将催化剂 1~6 装入固定床反应器中,用体积时空速为 10h⁻¹ 的氢气在 250℃下常压还原,将裂解碳五物料与氢气混合后并流从床层下端进入床层,在入口温度为 30℃、氢油体积比为 70、体积时空速为 3h⁻¹ 和 3MPa 下评价催化剂的催化性能。所使用的裂解碳五物料由燕山石化公司提供,其组成列于表 1。用气相色谱分析原料和加氢后物料的组成。

[0045] 表 1

[0046]

组分	含量	组分	含量
3-甲基-1-丁烯	1.15	顺-2-戊烯	3.31
异戊烷	3.07	2-甲基-2-丁烯	2.74
1,4-戊二烯	3.02	反-1,3-戊二烯	12.44
1-戊烯	7.73	顺-1,3-戊二烯	7.72
2-丁炔	0.64	环戊二烯	
2-甲基-1-丁烯	5.85	环戊烯	5.59
正戊烷	6.00	环戊烷	1.00
异戊二烯	21.45	其它	余量
反-2-戊烯	5.24		

[0047] 根据试验结果,集中地将催化剂 1 ~ 6 的转化率和选择性列于表 2。

[0048] 表 2

[0049]

催化剂序号	转化率	选择性
1	98%	93%
2	98%	93%
3	100%	92%
4	100%	92%
5	98%	95%
6	97%	96%

[0050] 在上述条件下,催化剂 1 ~ 6 连续评价 1000 小时,碳五双烯烃的转化率和选择性没有显著变化,表明本发明的催化剂具有良好的稳定性。